

INIS-nd. - 6737

5142-5150



SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

REGIONAL ARARAQUARA / RIBEIRÃO PRETO / SÃO CARLOS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

1.º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA

**COMUNICAÇÕES
(LIVRO DE RESUMOS)**

**SÃO CARLOS, (SP.), 22 a 24 de Novembro
1979**

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA
Regional Araraquara/Ribeirão Preto/São Carlos
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

1º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA

São Carlos (SP), 22 a 24 de novembro
1979

COMISSÃO ORGANIZADORA:

- . Ricardo de Carvalho Ferreira - Coordenador
- . Romeu Cardozo Rocha Filho - Secretário Executivo
- . Adalberto Perdigão Pacheco de Toledo
- . Antonio Carlos Massabni
- . Johannes Rüdiger Lechat
- . Douglas Wagner Franco

PATROCÍNIO:

- . Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

CO-PATROCÍNIO

- . SENAC - Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial
- . IMBRACRIOS - Indústria Brasileira de Crios Ltda.
- . Banco do Comercio e Indústria de São Paulo S.A.
- . Lápis Johann Faber S.A.

S U M Á R I O

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 1	7
Sessão de Comunicações 1A	9
Sessão de Comunicações 1B	14
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 2	19
Sessão de Comunicações 2A	21
Sessão de Comunicações 2B	26
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 3	31
Sessão de Comunicações 3A	33
Sessão de Comunicações 3B	39
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 4	45
Sessão de Comunicações 4A	47
Sessão de Comunicações 4B	52
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 5	57
Sessão de Comunicações 5A	59
Sessão de Comunicações 5B	64
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 6	69
Sessão de Comunicações 6A	71
Sessão de Comunicações 6B	76
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 7	81
Sessão de Comunicações 7A	83
Sessão de Comunicações 7B	88
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 8	93
Sessão de Comunicações 8A	95
Sessão de Comunicações 8B	99
Sessão de Comunicações 8C	104
ÍNDICE DE AUTORES	108

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 1

.C. 1A - 1 | PREPARAÇÃO E ESPECTROS VIBRACIONAIS DE ALGUNS COMPOSTOS
COM LIGAÇÃO Fe-Zn. Maria Nadir C. Mancini e Antonio Eduardo Mauro
(Instituto de Química de Araraquara).

Prosseguindo no estudo de compostos com ligação Fe-Zn, isolou-se derivados bimetalicos do tipo $(NH_3)L_2ZnFe(CO)_4$ pela adição de $ZnCl_2$ e da amina bidentada L_2 | $L_2=en$ (etilenediamina), Meen (N-metiletilenodiamina), s-diMeen (N,N'-dimetiletilenodiamina), pn (1,2-propanodiamina) e tn (1,3-propanodiamina) | a uma solução amoniacal de $HFe(CO)_4^-$ (esta preparada a partir de NH_4OH e $Fe(CO)_5$).

Medidas dos espectros infravermelho, em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 425 usando a técnica de emulsão em nujol, e dos espectros Raman, em um espectrômetro Jarrell-Ash 25-300 empregando como radiação excitante a linha de 514,5nm de um laser de Ar^+ e com as amostras sólidas em tubos selados, sugerem que os compostos são monômeros com a simetria de uma bipirâmide trigonal ao redor do átomo de ferro (deu-se ênfase à região de estiramento $C\bar{O}$ ~ 2.000 a $\sim 1.750cm^{-1}$). O estiramento metal-metal (ν_{Fe-Zn}) foi atribuído a uma banda intensa presente nos espectros Raman em $\sim 190cm^{-1}$.

Derivados de fórmula geral $L_1L_2ZnFe(CO)_4$, onde L_1 =amina monodentada e L_2 =amina bidentada, também estão sendo investigados.

FAPESP.

S.C. 1A-2 | INFLUÊNCIA DO TEOR DE LANTANÍO NA SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS
PELO MÉTODO DE TROCA IÔNICA - Osvaldo Antonio Serra (FFCLRP-USP), Luiz
A. Magazoni (FFCLRP-USP), Luiz A. Pavanin (FFCLRP-USP), Ruy Carvalho (ESAL-Lavras-MG).

A separação de Terras Raras sempre constituiu tarefa difícil, mas atualmente bastante simplificada pelo processo de Troca Iônica. Previsões de grande demanda desses elementos, principalmente no campo da eletrônica estimulam o aperfeiçoamento do método, para que as Terras Raras possam ser facilmente obtidas e purificadas em nosso meio. Parece que maiores teores de La na mistura de partida (TRCl₃, obtido da monazita e "livre" de Ce), favorecem a separação do longo de uma coluna carregada com resina catiônica forte e eluída com EDTA. O trabalho investiga este efeito a partir de 3 amostras: TRCl₃ com todo La; com teor médio de La e sem La. Utiliza-se o método de eluição com barreira: duas colunas de vidro são carregadas, uma com Terra Rara e outra com o íon retentor (Cu²⁺), ligadas em série e eluídas com EDTA numa vazão de 2 ml/cm²/min. Recupera-se o EDTA das frações contendo Terras Raras com HCl, em baixo pH; obtém-se oxalatos de Terras Raras, que calcinados produzem (TR)₂O₃, analisados em espectrofotômetro Perkin-Elmer-Coleman 575. A eliminação do Cu²⁺ das respectivas frações é feita com Ca(OH)₂. Da amostra TRCl₃ com todo La, obteve-se 18 frações onde observou-se o seguinte comportamento: Nd quase todo concentrado nas frações de 4-10, sendo 5, 6, 7, 8 e 9 com >99,9% pureza e 4 e 10 com >90% pureza. O Pr de difícil obtenção com elevada pureza num trabalho desta natureza, apresentou-se com >60% pureza nas frações 12 e 13. Terras Raras pesadas com mT² boa resolução; a fração 18, contém a maioria do La (> 87% pureza). Os resultados parciais até agora obtidos podem ser atribuídos ao fato de que a totalidade do La na amostra (~40% do total) oferece maior número de equilíbrios, disponíveis aos íons trocáveis ao longo da coluna, influenciando numa melhor resolução para os demais elementos o que provavelmente não aconteça nas outras duas experiências a serem realizadas.

S. C. 1A - 3 | DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO DA REPRESA DO LOBO (BROA). Trindade, M. (DCB - Universidade Federal de São Carlos) e Toledo, A.P.P. (DQ - Universidade Federal de São Carlos).

O estudo da ocorrência de metais no ambiente aquático é muito importante pois se de um lado servem de nutrientes e catalizadores, de outro podem ser tóxicos ou inibidores.

Nas ultimas décadas esse estudo passou a ser considerado fundamental devido ao aumento das atividades humanas, de um lado poluindo nossos rios e lagos, e de outro, necessitando de água não poluída para o seu consumo.

No presente trabalho é relatada a distribuição de alguns metais em sedimentos de fundo da Represa do Lobo (Broa) e seus afluentes, coletados em inverno e verão.

O sedimento foi coletado com draga de Ekman e seco ao ar. As coletas foram efetuadas em tres pontos da represa (cabeceira, região mediana e barragem) e em todos os afluentes em tres pontos (rio, rio-represa e represa).

Amostras de 10g de sedimento foram calcinadas a 900°C e das cinzas obtidas foram extraídos os metais com ácido clorídrico e determinados por absorção atômica.

A análise dos resultados leva as seguintes conclusões (que deverão ser confirmadas em trabalhos futuros):

- existe, como seria de se esperar, correlação entre a concentração de metais ligados ao metabolismo vegetal, e pontos da represa onde existe maior incidencia de plantas aquáticas
- deve existir um carreamento de metais no sentido cabeceira-barragem
- a represa não está poluída por metais
- existe correlação entre os níveis de metais, associados ao metabolismo vegetal, inverno-verão, com a incidencia de macrofitas aquáticas inverno-verão.
- não existe correlação entre concentração de metais e matéria orgânica textura pH e densidade do sedimento
- a contribuição de alguns rios em relação a taxa de certos metais parece ser significativa.

S.C. 1A - 4 | "DETECCÃO DE RESÍDUOS DE PRAGUCIDAS EM VEGETAIS: 1-NAFTIL-N-METILCARBAMATO" - Brunelli, W.R. (IQAr.); Del'Acqua, A. (IQAr.) e Trevisan, L.M.V. (IQAr.)

A utilização de um grande número de inseticidas para combater as pragas da lavoura tem causado sérios problemas de intoxicação por ingestão de vegetais contaminados. O intuito de proteger ao máximo os produtos agrícolas, só o tem agravado o problema; algumas razões para isto estão relacionadas a seguir:

- a) aplicação de biocidas não recomendados para a cultura em questão;
- b) aplicação de doses superiores às necessárias;
- c) não observância do tempo de carência;
- d) aplicações preventivas frequentemente desnecessárias.

O trabalho aqui apresentado relata os resultados obtidos na detecção de resíduos de 1-Naftil-N-Metilcarbamato (Carbaril) aplicado em tomates, beringelas e pimentões. A extração do pragucida é feita por lavagem do vegetal com clorofórmio-etenoglicol (100:0,5 v/v), após a evaporação do solvente sua detecção é feita pela reação de 1-naftol - produto da hidrólise alcalina do carbaril - com tetrafluorborato de p-nitrobenzenodiazônio. O teste tem limite de sensibilidade estabelecido em 0,5 µg de carbaril. Os testes efetuados com tomates, beringelas e pimentões contaminados com quantidades de carbaril variando entre 10 e 80 µg indicam que, para tomates, após 80 horas de aplicação, todo o pragucida já foi degradado, enquanto que para beringelas e pimentões são necessárias 180 horas para que os extratos obtidos forneçam teste negativo para resíduos de Carbaril.

S.C. 1A-5 | CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA, MINERALÓGICA E MICROES-
TRUTURAL DE SOLOS USADOS COMO BASE DE PAVIMENTAÇÃO RODOVIÁRIA. -
Nilso Barelli - Departamento de Química Tecnológica e de Aplica-
ção. Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

Na construção de rodovias pode-se ter grandes economias desde que se use os próprios recursos naturais na confecção do leito da rodovia.

Alguns solos foram analisados do ponto de vista granu-
lométrico, microestrutural e mineralógico, usando-se a pipetagem e peneiramento, a microscopia eletrônica de varredura e a difra-
ção de raios-X, respectivamente.

Das amostras estudadas, temos notado que existe uma correlação entre a granulometria e a microestrutura para os solos ca-
racterizados mecanicamente como bons para o leito de rodovias. Esta correlação está no fato de que os solos estudados que apresen-
tam uma distribuição granulométrica a qual mostra uma mudança brus-
ca entre a parte grossa (areia) e a parte fina (argila) tem uma microestrutura compacta, com o argilo mineral (caulinita) em forma de pequenos glóbulos arranjados de modo a aparentar uma dipoca. Nas amostras cuja distribuição granulométrica não mostra a mudan-
ça brusca, mas uma variação homogênea desde a parte grossa até a parte fina, o argilo mineral apresenta-se em forma placóide ou sanfonado.

A parte mineralógica não mostra diferenciação, sendo os minerais presentes, a caulinita, óxidos de ferro e alumínio e o quartzo. Aparece em algumas amostras a muscovita e a montmoriloni-
ta.

Projeto financiado pelo CNPq.

S.C. 1B - 1 | METABOLIZAÇÃO DE α -HIDROXIGLUTARATO POR TECIDO CEREBRAL. H.M. Gomes, D.C. Lima e R. Molinari (Instituto de Química - UNESP).

A oxidação biológica dos hidroxiácidos de sistemas clássicos do metabolismo intermediário (L-lactato, L-malato, isocitrato, fosfoglicerato, β -hidroxibutirato e β -hidroxiacil-CoA) é bem conhecida e largamente estudada. Entretanto a utilização de outros α -hidroxiácidos, percebidos pela ocorrência de atividades enzimáticas, em alguns casos, é pouco conhecida e seus possíveis significados fisiológicos e bioquímicos não foram percebidos ou esclarecidos ainda. É o caso, por exemplo, das oxidases dos hidroxianálogos dos aminoácidos em rim (1,2).

A capacidade de oxidação de α -hidroxiglutarato por tecido renal e preparações de cérebro de vários mamíferos foi demonstrada, anteriormente, por um de nós (3).

No presente trabalho essa atividade, avaliada pelo acúmulo de α -cetoglutarato, foi confirmada, em várias preparações de córtex cerebral e está sendo melhor investigada em cérebro bovino. É uma enzima ou sistema de enzimas ligada(s) à partículas subcelulares e sua solubilização é o principal problema em estudo. Ao mesmo tempo investiga-se a caracterização enzimológica parcial do referido sistema.

Os dados experimentais serão apresentados e discutidos com base na possibilidade de se tratar de área metabólica, do tecido nervoso central, ainda não explorada e, potencialmente ligada à processos fisiológicos não elucidados bioquimicamente até o momento.

1. Blanchard, M., Green, D.E., Nocito, V. & Ratner, S. - J.Biol. Chem. 155: 421, 1944.
2. Robinson, J.C., Keay, L., Molinari, R. & Sizer, I.W. - J. Biol. Chem. 237: 2001, 1962.
3. Molinari, R. - Trab. não publicado, FMRP (USP), 1961.

S.C. 1B - 2 INTERAÇÃO DE HERBICIDAS TIOCARBAMATOS COM O SISTEMA ENZIMÁTICO IAA/HRP/O₂. César Franco e Nelson Durán. (Instituto de Química, UNICAMP.)

Herbicidas tiocarbamatos são efetivos e seletivos contra ervas daninhas. Nenhum estudo tem sido feito até hoje com a interação desses herbicidas e a auxina ácido indol acético (IAA) no sistema enzimático IAA/HRP/O₂.

Estudos cinéticos sobre a degradação do IAA podem ser realizados via consumo de oxigênio, detecção de indol aldeído (IA) e emissão de estados excitados, já que o IA é produto da quebra de um intermediário dioxetano. Outras informações são obtidas no estudo cinético da formação dos intermediários de peroxidase HRP - I e HRP - II, por espectrofotometria visível.

Vernolate, Butilate e Molinate deram aumento nas emissões de estados excitados e formação de IA, porém aumento no consumo de oxigênio não foi verificado na primeira fase de reação. Na segunda fase houve inibição indicando decréscimo na quantidade de hidroperóxido formado na fase estacionária no sistema enzimático IAA/HRP/O₂. Cinética de formação de HRP - II e peroxidase nativa indicam que o tiocarbomato acelera a destruição da peroxidase concomitantemente com o aumento de formação de IA e aumento de estados excitados.

Será discutida a importância de estados excitados na função de herbicidas.

(Pesquisa financiada por CNPq, FAPESP, FINEP, CAPES e UFSC-PICD).

indivíduo

S. C. 1B-3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO DAS LIGAÇÕES DE HÍDROGÊNIO INTERMOLECULARES NOS ANILINOMETANOSSULFONATOS - Robert A.M.C. De Groot
(Instituto de Física e Química de São Carlos - USP)

Devido à presença de uma molécula de água de cristalização, os derivados anilinetanossulfonatos (AMS) apresentam três modos de vibração na região do infra-vermelho de 3600 a 3300 cm^{-1} , dificultando a localização correta da banda de vibração $-(\text{NH})$ stretching.

Os derivados anilinetanossulfonatos foram sintetizados no laboratório do Grupo de Físico-Química Orgânica do DQFM-IFQSC/USP. Os espectros no infra-vermelho foram realizados nos espectrofotômetros Perkin Elmer modelo 180, 521 e 700. Como consequência da molécula de água fortemente ligada e o átomo N-amínico, uma característica dos derivados AMS é a falta de higroscopicidade, em contraste com os sais de sódio dos ácidos sulfônicos comuns.

Demonstra-se que a molécula de água de cristalização está somente envolvida em uma ligação de Hidrogênio intermolecular. A designação correta das absorções para a série dos derivados AMS são as seguintes $\tilde{\nu}(\text{OH})$ "livre" a.c.a. 3500 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{NH})$ a.c.a. 3400 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{OH})$ "ligado" a.c.a. 3300 cm^{-1} .

O presente estudo foi realizado pela comparação na região do infra-vermelho dos compostos AMS com seus derivados característicos anilino (AMS-A) e para-toluidino (AMS-T); bem como através do estudo da mudança do espectro dos derivados com um aumento de temperatura.

FAPESP - Proc. nº 79/0276.

Virola
S.C. 1B - 4 | "ESTUDO FITOQUÍMICO DE Virola carinata Warb. - Belinelli, L. Monteiro, A.N.; Motta, S. M.; Yano, R.M.; Valdastri, H.H.M.; Fragale, M.R. e cales, M.L.A. - Monografistas do Departamento de Q. Orgânica do IQAR. - Trabalho de Iniciação Científica.

Estudando o caule em 1976, foi relatado os constituintes de V.carinata Wa onde são descritas as seguintes substâncias: galcantina, guaiacina, isotobafenol e 7-4'-dimetoxiflavona. Trabalhando agora com frutos, foi isolado as seguintes substâncias: eusiderina A, duas outras eusiderinas inéditas com grupos metilenodioxí, um flavonóide e um triglicérido.

As substâncias foram isoladas por cromatografia em coluna e em camada preparativa. Para a elucidação de estrutura utilizou-se ponto de fusão, análise elemental, espectrometria de massa, infravermelho, ultravioleta e RM^1H 60 MHz 100 MHz.

Após ter estabelecido a estrutura de eusiderina A, tem-se tentado obter esta substância na quantidade de \pm 5g para que seja realizado teste anti-tumor com a substância pura. Tentativa de demetilação desta substância tem duas finalidades, a primeira é realizar testes anticancer com o fenol obtido e a segunda uma reação com ácido glicérico na tentativa de posterior determinação da configuração absoluta de eusiderina A.

CONCLUSÕES:

1. Eusiderina A já isolada em três espécies botânicas, aparece agora nos frutos de Virola carinata Warb. como seu principal constituinte entre as neolignanais.
2. Por comprovação em RM^1H 60 MHz dois outros componentes apresentam feição espectral semelhante a eusiderina A somente com um singlet em 5.8 δ e pequenas alterações na região aromática. Eusiderinas com metilenodioxí não foram ainda descritas na natureza.

FINANCIAMENTO: FAPESP

S.C. 1B - 5 "ESTUDO FITOQUÍMICO DE SEIS ESPÉCIES DO GÊNERO JACARANDA E A POSSIBILIDADE DE UM ESTUDO QUIMIOTAXONÔMICO" - Monteiro, A.N.; Gonçalves, M.L.A.; Belinelli, L. e Mota, S.M. - Monografistas do Departamento de Química Orgânica do IQAr. - Trabalho de Iniciação Científica.

Para cada espécie foram coletadas 300 gramas das folhas frescas que foram extraídas a quente com etanol: água 80:20.

Em extratos de folhas havia sido descrito para Jacaranda decurrens Cham. (Bignoniaceae), re-classificado como J. caroba Pyr.DC., registrou-se atividade contra Endamoeba histolytica e outros parasitas intestinais. O ácido carbônico isolado deste material por Peckolt e Prado (Memórias do Butantã, 9, 301, 1935) foi agora identificado com o ácido fenilacético obtido da raiz, sendo esta a primeira vez que se reporta o seu isolamento de uma Bignoniaceae. A presença de hidroquinona no extrato foi constatado por cromatografia em camada delgada. As folhas de J. mimosaeifolia D. Don. foram descritas como portadoras de hidroquinona, scutelarina e um triterpenoide não identificado (Subramanian, Nagarajan e Sulochana, Phytochemistry, 12, 220, 1973). Estes compostos foram isolados agora, ao lado de beta-amirina e de sitosterol, de folhas e do tronco de J. acutifolia H. B., e uma pesquisa da bibliografia botânica indicou, de fato, tratar-se da mesma espécie, o segundo binômio devendo ter precedência. - J. semi-serrata Cham. possui nas folhas de novo hidroquinona, sitosterol e um triterpeno.

Para os extratos de J. oxypylla Cham., J. decurrens Cham. e Jacaranda sp foram isolados diferentes triterpenos não identificados.

Todas as espécies acima descritas contem flavonóides que foram detectados por RM¹H 60 MHz, no entanto a obtenção dos mesmos em estado puro é bastante difícil.

CONCLUSÕES:

1. Todas as espécies apresentam triterpenos, sendo que os de ocorrência mais comum puderam ser identificados.
2. Todas as espécies apresentam flavonóides os quais não puderam ser obtidos em estado puro, no entanto será possível identificá-los através de cromatografia em papel e daí a possibilidade de se realizar um estudo de quimiota xomia.

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 2

utilizada

S. C. 2A - 1 | O MÉTODO DA COORDENADA GERATRIZ APLICADO AO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO EM UM CAMPO ELÉTRICO. M. Trsic (Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, Campus de São Carlos), R.M. Dreizler e P. Chattopadhyay (Instituto de Física Teórica, Universidade de Frankfurt, Alemanha Federal).

A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio em um campo elétrico conduz a soluções correspondentes a estados metaestáveis indicando que a aplicação do método variacional comum não é estritamente válida. A possibilidade de uma solução variacional decresce com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado, ϵ .

Aplicamos a este problema o método da coordenada geratriz de Hill e Wheeler usando funções geratrizes simples, do tipo $1s(\alpha)(1+\beta z)$, em que α e β são coordenadas geratrizes. Para valores de $\epsilon < 10^{-3}$ unidades atômicas é possível reproduzir o comportamento linear das primeiras linhas espectrais. Entretanto, para $\epsilon > 10^{-3}$ u.a. observa-se, ainda um comportamento quadrático.

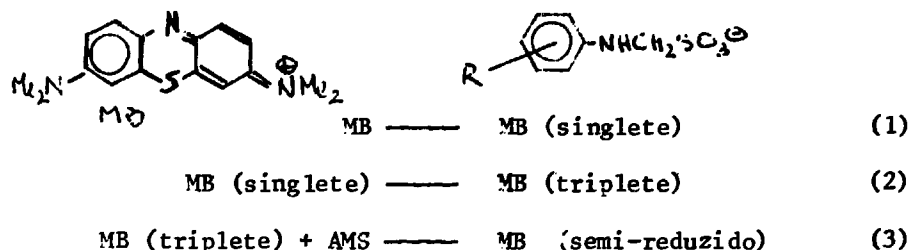
Os resultados obtidos comparam-se, favoravelmente, com outros métodos.

É possível melhorar os resultados tanto pelo uso de funções geratrizes mais complexas quanto por um tratamento matemático especial para o caso quase ligado.

individual

S.C. 2A - 2 | ESTUDO DA REAÇÃO DO TRIPLETE DO AZUL DE METILENO COM ANILINOMETANOSSULFONATOS SUBSTITUÍDOS. Miguel Guillermo Neumann (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP), Silvia E. Braslavsky (Institut für Strahlenchemie, Max Planck Institut für Kohlenforschung, RFA).

Foi estudada a fotoredução do azul de metileno (MB) por anilinometanossulfonatos substituídos (AMS)



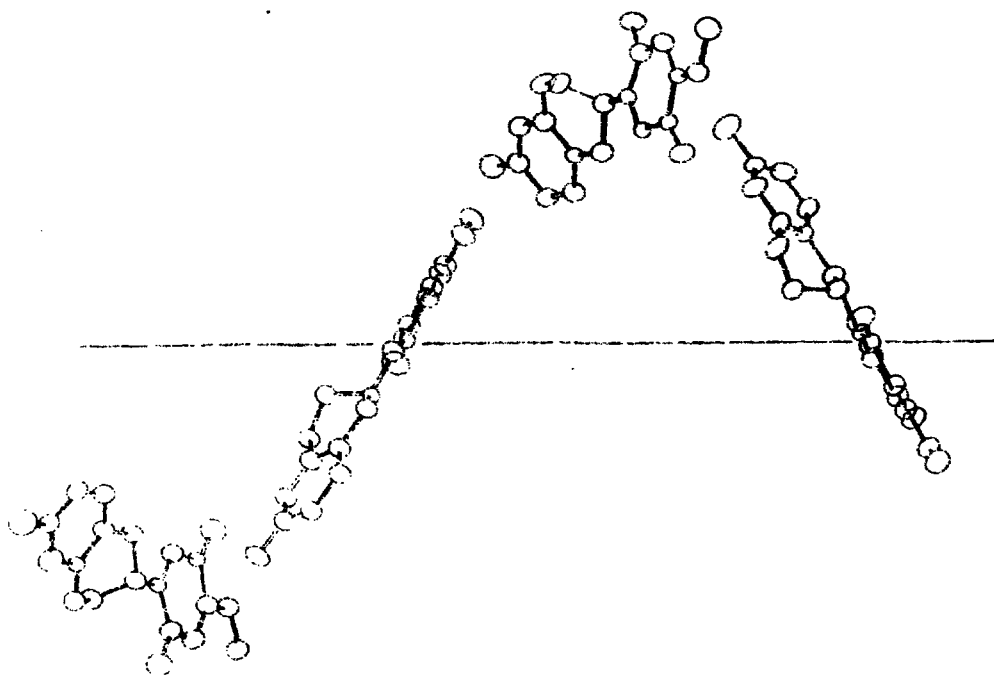
O triplete do MB foi obtido pela irradiação com um laser de corante de uma solução de MB em metanol, usando destelhos de 10 ns de duração a 640 nm (máx. de absorção do MB: 680 nm). A formação e decaimento do triplete foi seguido ao comprimento de onda de 750 nm onde o MB estável não absorve, e a 580 nm correspondente ao decaimento e reparação do MB, nos intervalos de 100 a 1000 ns.

Os valores das constantes da reação 3 foram calculados de gráficos de Stern-Volmer, sendo os valores obtidos: p-Me-AMS 63, AMS 126, p-Cl-AMS 47, p-Br-AMS 44, m-Cl-AMS 14 (todos vezes $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). O valor para o p-MeO-AMS foi praticamente de zero. A curva de Hammett para esta reação cresce desde o valor do m-Cl até o AMS não substituído, diminuindo logo para o p-Me e sendo muito pequena para o p-MeO. A dependência para a região dos substituintes aceptores corresponde a um valor de $\rho = -2$, consistente com o mecanismo de transferência de um elétron para a reação 3. O decrescimo observado para os compostos com substituintes doadores pode ser devido à fixação dos elétrons transferíveis devido a maior basicidade, destes compostos, inibindo a transferência dos elétrons.

CNPq, Deutscher Akademischer Austauschdienst

S. C. 2A - 3 ESTRUTURA CRISTALINA DO 7-HIDROXI-4'-METOXI-ISOFLAVANQUINONA
 .T.P.Gambardella, R.H.A.Santos, Y.P.Mascarenhas (Instituto de Física e Química
 e São Carlos - USP)

7-hidrôxi-4'-metôxi-isoflavanquinona é um produto natural extraído da *yclobium claussemi* Benth. Os cristais foram obtidos por Alaide B. de Oliveir colaboradores da UFMG. Cristaliza-se no sistema tetragonal, grupo espacial $P4_1$, $a=6,740(1)\text{Å}$, $c=29,411(2)\text{Å}$, $V=1336\text{Å}^3$, $D_m=1,41\text{ g.cm}^{-3}$ (flotação), $D_c=1,42\text{ g.cm}^{-3}$, $Z=4$ moléculas por cela unitária. Foram coletadas 1537 reflexões únicas com o difratômetro automático CAD-4, radiação monocromatizada $\text{CuK}\alpha$. A estrutura foi resolvida por Métodos Diretos, utilizando o sistema MULTAN e refinada por mínimos quadrados com B's anisotrópicos e sem incluir átomos de hidrogênio. O índice de discordância final do refinamento foi $R=0,067$ incluindo todas as reflexões e $wR=0,064$ considerando-se apenas as reflexões com $I \geq 3\sigma(I)$. O anel quinônico é ligado em posição equatorial ao carbono 3 do anel isoflavânico, com ângulo de torção de $26,99^\circ$. No empacotamento as moléculas estão ligadas "Head to Tail", por meio de uma ponte de hidrogênio entre o O do grupo metoxila de uma molécula e o do grupo hidroxila de outra, sendo a distância O--O de $2,822(4)\text{Å}$, formando hélices em torno do eixo c cristalino (4_1) que pode ser visto na figura.



S.C. 2A - 4 | COMPLEXOS DE Cu(II) COM FOSFINÓXIDOS. Maria Pedrina Dal-
ponte Mattioli (Instituto de Química de Araraquara) e Antonio Carlos
Massabni (Instituto de Química de Araraquara).

O presente trabalho relaciona-se com a preparação e a caracteri-
zação de complexos sólidos envolvendo fosfinóxidos e sais de cobre
(II).

Utilizaram-se como ligantes o tribenzilfosfinóxido (tbpo), diben-
zilfenilfosfinóxido (dbfpo) e o benzildifenilfosfinóxido (bdfpo) e co-
mo sais o cloreto, o nitrato e o perclorato de cobre (II).

Os complexos foram isolados em solventes anidros (etanol e ben-
zeno), utilizando-se proporção molar metal:ligante 1:2 ou 1:4.

Através das análises e medidas de condutância em solução de ni-
trometano, concluiu-se que os complexos apresentam as seguintes fó-
rmulas gerais: $[CuCl_2(dbfpo)_2]$, $[CuCl_2(bdfpo)_2]$, $[Cu(NO_3)_2(dbfpo)_2]$
 $[Cu(NO_3)_2(bdfpo)_2]$, $[Cu(NO_3)_2(tbpo)_2]$, $[Cu(ClO_4)_2(bdfpo)_2]$ e
 $[Cu(dbfpo)_4](ClO_4)_2$.

Estão sendo efetuadas medidas de momentos magnéticos e de espec-
tros eletrônicos e vibracionais desses complexos com a finalidade
e se esclarecer suas estruturas.

indiv

S. C. 2A - 5 | ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIA MÉDIA POR CO, HCL, C₆H₆ e CCL₄. Eduardo Motta Alves Peixoto (IQ-USP), José Carlos Nogueira (DQ-UFSCar), Ione Iga (DQ-UFSCar) e Lee Mu-Tao (DQ-UFSCar).

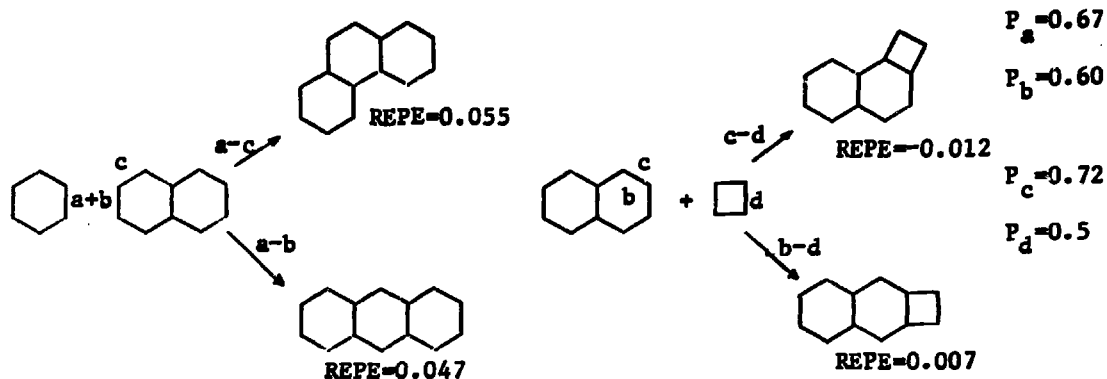
Com o objetivo de entender a aplicabilidade do Modelo dos Átomos In dependentes (MAI) para elétrons de energia média (1 keV) espalhados por moléculas hetero-diatômicas e poliatômicas (CO, HCL, C₆H₆ e CCL₄), foi medida a Secção de Choque Diferencial Elástica (SCDE) no intervalo angular de 4 a 60⁰.

O resultado experimental é comparado com o resultado teórico obtido através do MAI. É também comparada a intensidade nivelada, definida como a Secção de Choque Diferencial Elástica dividida pela soma dos módulos ao quadrado das amplitudes do espalhamento atômico.

Os valores das SCDE's experimentais são maiores que os valores teóricos a regiões angulares inferiores a 20⁰. Isto nos leva a acreditar que para elétrons de 1 keV o efeito de polarização é muito importante. Estudos neste sentido estão sendo realizados em nosso laboratório.

S.C. 2B - 1 | A AROMATICIDADE DOS HIDROCARBONETOS ALTERNANTES - Jean Pierre Gastmans e Denise Fromanteau Gastmans - Instituto de Química de Araraquara - UNESP

Recentemente, Kruszewski (comunicação pessoal) observou que os índices de aromaticidade (REPE e Índice de Randic) de hidrocarbonetos que provem da fusão de dois compostos menores são proporcionais à ordem da ligação comum se os hidrocarbonetos são do tipo $4n + 2$ e inversamente proporcionais àquela ordem se um dos compostos menores é do tipo $4n$. Por exemplo:

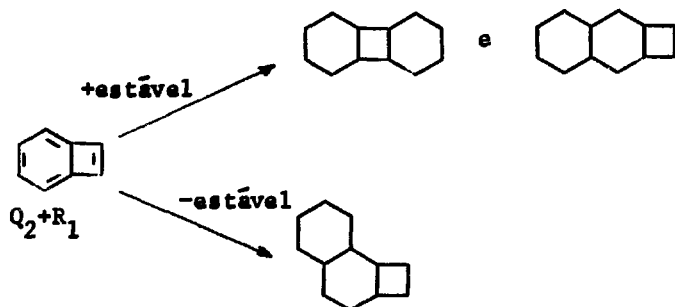


Observou-se, no cálculo do REPE, que a energia do polieno associado só varia de 0.025 segundo que o hidrocarboneto fôr linear ou não. A maior parte da variação do REPE provem, portanto, da diferença entre as energias totais. Para junções de um benzeno num hidrocarboneto podemos usar a relação de Brown para calcular a energia total:

$$E_T = E_\phi + E_{\text{hidrocarboneto}} - E_{\text{etileno}} + (2.1533\sqrt{P_a P_b} - 1.7325)\beta$$

As observações de Kruszewski ficam, portanto, justificadas.

Por outro lado, usando a teoria de Randic, podemos saber qual o circuito conjugado mais estável, ou seja, quais são as ligações mais curtas. Por exemplo o benzocyclobutadieno, o circuito mais estável é o $(Q_2 + R_1)$ ou seja:



Conjugando as teorias de Randic e Brown, temos, portanto, um método rápido e eficiente de saber de antemão o caráter aromático ou não de um hidrocarboneto alternante.

S.C. 2B - 2 | HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS A PARTIR DE BIOMASSA. Bohdan Matvienko (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

A energia armazenada pelas plantas na biomassa, através da fotossíntese está, em princípio, disponível como fonte alternativa de energia. Em vista da atual economia estar fortemente ligada ao consumo de combustíveis líquidos seria de interesse achar métodos para transformar biomassa em líquidos energéticos semelhantes aos produtos de petróleo.

Uma pesquisa da literatura revelou a existência de processos que partem de combustíveis fósseis (carvão, xisto betuminoso) e os transformam em misturas de parafinas. Estes processos podem ser divididos em dois grupos, os que derivam do processo de Bergius e os semelhantes ao processo Fischer-Tropsch.

Foi investigada a possibilidade de se aplicar à biomassa algum processo semelhante aos do primeiro grupo. A escolha, na biomassa, recaiu sobre o bagaço de cana, isto em vista das grandes sobras projetadas deste insumo que acompanhariam o desenvolvimento do projeto Proalcohol.

Entre os modernos descendentes do processo Bergius foi escolhido, para ser imitado mais de perto, o processo de refinação a solvente, do carvão mineral. O processo foi seguido, de perto, com a diferença do carvão mineral ter sido substituído por bagaço de cana.

Para executar o trabalho foi necessário construir uma autoclave especial capaz de resistir a uma pressão de 200 atm e a temperatura até 500°C. Esta consiste essencialmente de dois recipientes, um reator munido de agitador e um reservatório de hidrogênio, os dois interligados. A alta pressão de trabalho foi o principal obstáculo encontrado na execução do agitador. O modelo inicial de agitador com selo de o-ring não apresentava durabilidade no uso e foi finalmente substituído por um agitador com acoplamento magnético. Nesta configuração o equipamento se mostrou confiável e resistiu a várias dezenas de corridas.

A carga da autoclave (volume 300 ml) consiste de bagaço de cana finamente moído, óleo creosotado e hidrogênio sob pressão. Esta mistura é submetida a uma temperatura em torno de 480°C durante três horas. A essa mesma temperatura foi obtido, após a reação, água e uma mistura de substâncias oleosas (ainda não analisadas); não houve nesta ou nas outras corridas "gases secos" nos produtos.

O processo mostrou ser extremamente sensível à temperatura. Dependendo desta os produtos variaram desde óleos relativamente finos, passando por hidrocarbonetos com consistência cerosa e indo até um pixe espesso ou mesmo o coque. Este último resultou a uma temperatura de 495°C apenas.

Quando resultavam óleos finos a taxa de conversão do carbono disponível em líquidos foi de cerca de 85%, a diferença sendo coque.

Serão discutidos os detalhes do processo e as perspectivas de sua utilização em grande escala.

S.C. 2B-3 | PRODUÇÃO DE RIBONUCLEASE POR *STREPTOMYCES*. Cecília Lal
ce, Antonia Marli dos Santos e Alírio de Carvalho (Instituto d
Química de Araraquara - UNESP).

Foram desenvolvidos estudos sobre a produção de ribonuclease por algumas espécies de *Streptomyces*. A produção foi mais estudada com o *Streptomyces aureofaciens*, quando verificamos que em meios contendo apenas aveia e minerais a ribonuclease produzida apresentava pH ótimo 5,2 e temperatura ótima de 40°C.

Produção equivalente foi conseguida com *S. venezuelae*, enquanto que com *S. viridifaciens* a produção foi cerca de 50 vezes maior.

S.C. 2B-4 | INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA LIBERAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS AMARELOS E NO PROCESSO DE HUMIFICAÇÃO. Bianchini Jr, I. (Universidade Federal de São Carlos), Toledo, A.P.P. (Departamento de Química - UFSCar).

Os chamados ácidos orgânicos amarelos (AOA), compreendem a uma extensa classe de ácidos polihidroxi-methoxi-carbocílico e quinonas originados da atividade biológica (.ex.hidrólise e oxidação) sobre os resíduos de plantas e animais.

Quase todas as águas naturais contêm significantes quantidades de AOA dissolvidos, os quais absorvem a luz na faixa do azul e ultravioleta.

Estas substâncias coloridas por sua vez colaboram de maneira bastante efetiva na formação das substâncias húmicas; através de polimerização e/ou condensação com outras substâncias tais como: carboidratos, proteínas, outros ácidos orgânicos, etc.

O proposto deste estudo é descrever a relação existente entre a temperatura do ambiente (água) e a liberação de matéria orgânica dissolvida - responsável pela cor das águas naturais - juntamente com a formação do ácido húmico.

Como fonte de matéria orgânica, coletou-se Nimphoydes indica, (macrófita encontrada na Represa do Lobo - Broa), previamente seca e moída, e pesada.

Para efetuação do experimento, foram montadas três câmaras, cada uma contendo 20g de pó de planta e 2000 ml de água destilada. Cada uma das câmaras foi submetida à temperaturas constantes de 4,20 e 50°C durante um período de 50 dias. Periodicamente foram coletadas aliquotas de água e obtidas as densidades ópticas à 430, 520 e 660 nm em fotocolorímetro.

Para a câmara-2 (20°C) notamos que houve uma intensa liberação de substâncias amarelas (AOA) durante todo o experimento, seguida da câmara-1 (4°C) enquanto que na câmara-3 (50°C) a concentração de AOA permaneceu constante durante todo o período.

Entretanto após a extração dos ácidos húmicos, a sua concentração (obtida através de cromatografia gélida) na câmara-1 foi ligeiramente maior que na câmara-2, embora esta tenha tido maior liberação de AOA. Para a câmara-3 constatamos uma concentração bastante baixa (cerca de 4 X menor) que as demais.

No que diz respeito as massas moleculares destes ácidos húmicos as três apresentaram-se equivalentes (≤ 700).

vid. 17046

S.C. 2B - 5 | "ESTUDO FITOQUÍMICO DE Ampelozizyphus amazonicus - Ducke - RHAM-
CEAE COM POSSIBILIDADE DE EXPLORAÇÃO COMERCIAL DE SAPONINA NA AMAZONIA":
Ipolito F. Paulino Filho (IQAR.), Hugo E. Gottlieb (I.W.I.), Koychi Tomita (IQAR
tto R. Gottlieb (USP) e Masayoshi Yoshida (USP).

Em continuação ao estudo químico de plantas da Amazônia o estudo desta foi
tivado inicialmente por tratar-se de uma espécie monotípica e um tipo de trans
ção entre VITACEAE e RHAMNACEAE. Por outro lado a planta demonstrou um rendime
to de 10% de saponina e é usada medicinalmente em casos de malária, dores de es
tomago, dores nas pernas, cansaço e como afrodisíaca.

Uma nova chalcona prenilada e ainda lonchocarpina, ácido betulínico e saponi-
na foram isolados por cromatografia em coluna e em camada preparativa. Utilizou-
-se para a elucidação das estruturas, ponto de fusão, análise elementar, infra-
vermelho, ultravioleta, espectros de baixa e alta resolução, RMH 60 e 270 MHz,
RM¹³C e difração de raios-X.

Polihidroxichalconas existem em numerosas plantas, porém a sua distribuição
na natureza está muito distante de ser comum. A principal razão para isto, é que
chalconas são prontamente isomerizadas para flavonas. O que tem sido isolado
são outras classes de compostos flavonóides.

Interessante é que uma prenilação e uma posterior oxidação faz das chalcona
agora isoladas, substâncias que funcionam como marcadores biológicos.

CONCLUSÕES:

1. A planta deve ser explorada comercialmente por apresentar rendimento de 10%
de saponina, com índice de espuma de 375 após um minuto e 325 após 30 minuto
comparável as saponinas comerciais.
2. A saponina administrada em cães evidencia uma diminuição de pressão arteria
estimulação respiratória, relaxamento de alça intestinal e alterações eletrocar
diográficas.
3. Como lonchocarpina já havia sido isolada de RHAMNACEAE, os marcadores bioló-
gicos agora descobertos em A. amazonicus - Ducke demonstraram ter esta espécie
maior afinidade evolutiva com RHAMNACEAE do que com VITACEAE.
4. A comprovação final do composto inédito foi realizado, inicialmente, com P.
M. R. em 270 MHz com espectro obtido em piridina que mostrou a presença de pro-
ton orto ao fenol através de sinais obtidos devido um acoplamento em dábliu W.
Posteriormente por difração de raios-X a estrutura foi resolvida pelo método
direto e refinado pela técnica dos mínimos quadrados, estando atualmente um R
de 8%.

FINANCIAMENTO: FAPESP

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 3

S.C. 3A - 1 | COMPLEXOS DE TIOCIANATOS DE LANTANÍDIOS COM DIBENZILFENILFOSFINÓXIDO (DBFPO): A.M.G. Massabni (Instituto de Química-UNESP) E. Berwerth Stucchi (Instituto de Química-UNESP) e A.C.P. Caires (Instituto de Química-UNESP).

A reação de tiocianatos de terras raras com ligantes monodentados oxigenados, mantidas as condições, rendem em geral compostos do tipo $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{L}$, onde x varia de 3 a 5 dependendo do raio iônico do metal.

Obtivemos uma única série de complexos com x igual a 4 e $\text{Ln}=\text{Ce}$, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, e Y. Utilizando-se 1,2 dicloroetano como solvente, foi possível a obtenção de tetraquis-complexos a despeito do poder coordenante do ânion e dos efeitos estéricos do ligante.

Da mesma forma, as medidas de condutância em nitrometano, mostram um comportamento de não eletrólito, sem qualquer evidência de mecanismos dissociativos como o observado por outros autores para compostos similares com o mesmo número de coordenação igual a sete.

Quanto aos sítios de coordenação, pode-se observar através dos espectros vibracionais na região do infravermelho, um deslocamento médio de $\nu_{\text{P-O}}$ da ordem de 50cm^{-1} , o qual parece exibir uma certa dependência com o caráter doador do ânion, quando comparado com os produtos de adição de outros sais de lantanídeos com DBFPO.

A coordenação do ânion se faz pelo nitrogênio com ν_{CN} ocorrendo a 2030cm^{-1} e ν_{CS} entre 820 e 745cm^{-1} , não sendo possível entretanto uma identificação precisa desta última vibração, devido a ocorrência de bandas do ligante nesta região.

S. C. 3A - 2 | ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O MÉTODO DE WINKLER PARA A DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO. Toledo, A.P.P. (Departamento de Química - UFSCar), Carvalho, J.F. (Departamento de Computação e Estatística-UFSCar), Miazaki, E.S. (Departamento de Computação) e Souza, J.A. (Departamento de Química-UFSCar).

Embora vários métodos tenham sido introduzidos para a determinação de oxigênio dissolvido, o método clássico de Winkler permanece como um dos mais simples e preciso.

A partir de sua introdução em 1889, várias modificações foram sugeridas e muitos trabalhos foram realizados visando eliminar fontes de erro. No entanto a influência de alguns parâmetros não foi ainda completamente estudada.

Esta nota discute a influência da composição e do volume do reagente de fixação, do ácido usado para dissolver o precipitado formado, bem como do intervalo de tempo decorrido entre a coleta da amostra e a titulação.

Assim, foram ensaiados três reagentes de fixação, em três volumes e os ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico foram ensaiados para dissolver o precipitado tendo-se chegado a conclusão de que os reagentes influem muito pouco e os volumes ensaiados não tem influência alguma. Para verificar-se a influência do tempo foi escolhido um reagente, num volume de 2 ml e o ácido clorídrico para a dissolução do precipitado. Este ensaio revelou que até o quarto dia da coleta, obtém-se o mesmo resultado o qual começa a se alterar no quinto dia e a partir daí mostra diferenças muito significativas.

Finalmente, podemos chegar as seguintes conclusões:

- . os reagentes usualmente recomendados podem ser usados indistintamente.
- . não há diferenças entre os volumes recomendados nos vários métodos.
- . a titulação pode ser efetuada até o quarto dia a partir da coleta da amostra.

indexado

S.C. 3A - 3 | ESTUDO POR RPE DAS INTERAÇÕES HIDROFÓBICAS EM MONOCRIS-
TAIS DE HEMOGLOBINA E MIOGLOBINA. M. Tabak (Departamento de Quí-
mica, USP, São Carlos) e O.R. Nascimento (Departamento de Física,
USP, São Carlos).

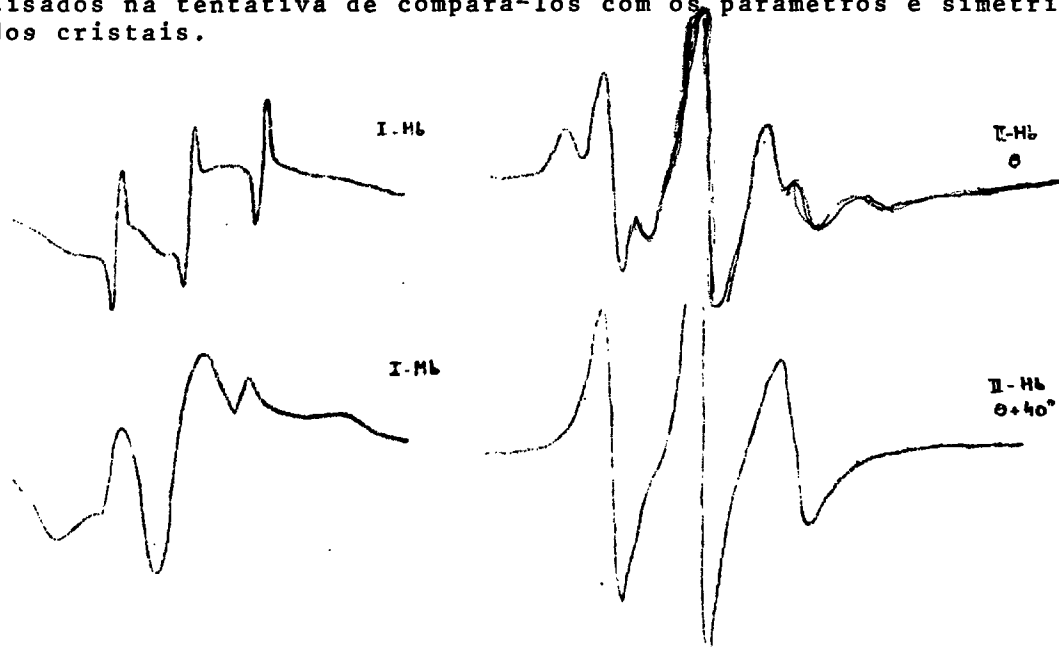
Com a finalidade de melhor compreender a natureza das inte-
rações hidrofóbicas nas moléculas de hemoglobina e mioglobina foi
estudada a difusão dos marcadores de spin 4-hidroxi-2,2,6,6-tetra-
metilpiperidina-1-oxil(I) e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil(II)
em monocristais de hemoglobina (Hb) e mioglobina (Mb).

As interações hidrofóbicas desempenham um importante papel
no funcionamento das hemoproteínas contribuindo para que a estru-
ra do heme seja capaz de oxigenar-se reversivelmente. O estudo des-
tas interações tem outro aspecto importante relacionado com a com-
preensão do fenômeno de agregação de hemoglobina em soluções de
concentração alta, que tem sido estudado intensamente, especialmen-
te no que se refere as hemoglobina C e S (causadora da anemia fal-
siforme). A técnica utilizada neste trabalho foi a de ressonância
de spin eletrônico (RPE) em banda X.

Os monocristais de mioglobina foram crescidos em solução de
sulfato de amônio saturado (Kendrew) e os de hemoglobina em solu-
ção de tampão fosfato concentrado (Perutz). O exame no microscópio
ótico mostrou a forma descrita anteriormente. A difusão dos marca-
dores I e II foi realizada através de incubação a 40°C de solução
de sulfato de amônio saturada dos radicais na qual foram colocados
os cristais.

Os espectros de RPE dos marcadores na hemoglobina e mioglo-
bina são sensivelmente diferentes. No caso da mioglobina observa-
se para o radical II um espectro correspondente a uma imobilização
moderada do marcador, de uma só componente e fraca dependência an-
gular. No caso da hemoglobina o espectro é mais complicado notando-
se a existência de dois tipos de marcadores situados em duas regi-
ões hidrofóbicas diferentes com diferente grau de imobilização. Os
espectros dos radicais neste caso apresentam uma anisotropia sensí-
vel. No caso do radical I os espectros observados se caracterizam
por uma maior componente menos imobilizada sendo que a anisotropia
do espectro é fraca.

Os parâmetros de ressonância e sua simetria estão sendo ana-
lisados na tentativa de compará-los com os parâmetros e simetria
dos cristais.



S.C. 3A - 4 | REDUÇÃO DO CHUMBO EM MEIO DE CARBONATO DE PROPILENO E A INFLUÊNCIA DO ELETRODO DE TRABALHO. Tibor Rabockai (Instituto de Química da USP), Luís Otavio de S. Bulhões (Grupo de Eletroquímica do Departamento de Química da UFSCar).

A redução eletroquímica do chumbo tem sido muito estudada em meio aquoso e meio não aquoso. Porém, em carbonato de propileno não há na literatura nem sequer dados do potencial de meia-onda neste solvente.

O carbonato de propileno utilizado foi purificado através de destilação fracionada à pressão reduzida, o $Pb(ClO_4)_2$ foi preparado através de método conhecido na literatura, $(C_2H_5)_4NI$ (Carlo Erba, p.a.).

Em carbonato de propileno a redução do chumbo sobre mercúrio apresenta um único conjunto de picos anódico e catódico, sendo a relação entre as correntes de pico anódico e catódico 1,0. Verifica-se que a redução do íon chumbo em carbonato de propileno ocorre mais lentamente que em soluções aquosas, porém mais rápida que em DMSO, obtendo-se para uma velocidade de varredura de potenciais de 0.1v/seg. uma constante heterogênea aparente da ordem de $1,2 \times 10^{-2}$ cm/seg. e um coeficiente de difusão $D_0 = 1.8 \times 10^{-6}$ cm²/seg.

Para a redução do íon chumbo em platina e carbono vítreo o processo torna-se lento (quase-reversível). Nestes eletrodos, notamos no voltamograma um pico catódico correspondente ao processo de deposição e um pico anódico correspondente à dissolução do depósito formado durante a rampa catódica, sendo a brusca queda de corrente causada pelo esgotamento do depósito, a qual mostra o caráter homogêneo dos centros formados catódicamente.

Nota-se que em várias varreduras cíclicas há um deslocamento do potencial de pico catódico significando isto que a superfície da platina começa a se comportar como um plano homogêneo de chumbo.

Em carbono vítreo nota-se dois picos catódicos, observando-se que a carga sob o primeiro pico decresce com o aumento da velocidade de varredura. A carga correspondente ao segundo pico é um fator de 8 a 10 vezes a carga sob o primeiro pico, correspondendo claramente à formação de uma multicamada.

S.C. 3A - 5 | Influência dos parâmetros envolvidos na determinação potenciométrica de Sn(II) com Ce(IV).- Yaico Dirce Tanimoto, Nelson Ramos Stradiotto, Eloisa Spinola Melo (F.F.C.R.P./USP) e Ernesto Rafael González (I.F.Q.S.C./USP).

A determinação volumétrica de Sn(II) tem sido estudada por inúmeros autores. Dentre os métodos propostos o mais comumente usado é o iodométrico, apesar das dificuldades provenientes da oxidação do Sn(II) pelo oxigênio. Por conseguinte, muitos outros sistemas redox tem sido sugeridos, dentre estes a titulação cerimétrica de Sn(II) demonstra ser um método bastante conveniente em relação ao iodométrico. Entretanto, raramente são encontrados na literatura estudos visando a detecção potenciométrica do ponto final em determinações de Sn(II) utilizando métodos cerimétricos. Tendo em vista esta problemática, foi estudada a influência dos parâmetros experimentais envolvidos na determinação potenciométrica de Sn(II) utilizando Ce(IV) como agente titulante, visando estabelecer uma otimização deste método de determinação. Os parâmetros pesquisados foram a concentração de HCl do meio reacional, o sistema de eletrodos utilizados e a natureza do titulante empregado. Os resultados obtidos demonstram que o aumento da concentração de HCl de 1 a 3M provoca um aumento da sensibilidade na detecção do ponto final da titulação, porém uma melhor reprodutividade está associada à concentração 2M de HCl. Quanto ao sistema de eletrodos utilizado pode ser obtido uma maior sensibilidade na detecção do ponto final quando o sistema Pt//Ag/AgCl é usado em relação ao sistema Pt//E.V., entretanto a melhor reprodutividade é apresentada pelos eletrodos Pt//E.V.. Com respeito à natureza do titulante empregado, uma sensibilidade maior na detecção do ponto final é obtida quando da utilização de $Ce(SO_4)_2$, além do que uma melhor reprodutividade é apresentada para este titulante em relação ao $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$.

S.C. 3A - 6 | ESTUDO DA INTERAÇÃO DE GLICIL-TRIPTOFANO COM COBRE(II).
G. Goissis, M. Tabak (Departamento de Química, USP, São Carlos) e
O.R. Nascimento (Departamento de Física, USP, São Carlos).

Com o objetivo de melhor compreender a interação de ions metálicos com moléculas proteicas, foi estudada a complexação de ion Cu(II) com o dipeptídeo glicil-triptofano (H-Gli-Trp-OH).

O metal de transição Cu(II) desempenha um papel muito importante na estrutura, e conseqüentemente, na função de um grande número de proteínas. Um aspecto importante nestes estudos é a participação de resíduos aromáticos da cadeia proteica na complexação com ions de transição. Resultados anteriores mostram que dentre os aromáticos o imidazol da histidina é o que sempre participa do complexo. Um objetivo deste trabalho é observar a possível participação do resíduo do triptofano. As técnicas utilizadas neste trabalho são ressonância de spin eletrônico (ESR), absorção ótica no visível e titulação potenciométrica.

O dipeptídeo (pureza verificada por cromatografia) foi dissolvido em NaOH 0,1N onde foram adicionados diferentes concentrações de CuSO₄. Cristais foram formados na solução de estequiometria de 3:1 (peptídeo:metal).

O espectro de ESR, à temperatura ambiente, da amostra em solução, para várias concentrações de cobre, mostrou a existência de um único complexo claramente observado na relação 8:1, onde já não se observa mais o espectro do ion livre. Isto é confirmado pelo espectro de absorção ótica no visível onde o pico ocorre em $\lambda=590\text{nm}$.

O espectro de ESR do cristal revela a existência de dois ions por cela unitária, onde a estrutura hiperfina não aparece devido à interação Cu(II) - Cu(II) que alarga a linha de ressonância.

A titulação potenciométrica do peptídeo com Cu(II) mostra a existência de três hidrogênios ionizáveis entre pH 2 e 9. Estudos cristalográficos mostraram que o complexo é quadrado planar com a participação dos grupos -COO⁻, -CONH-, -NH₂ e uma molécula de água, não sendo observada qualquer participação do resíduo de triptofano.

Os parâmetros de ressonância e sua simetria estão sendo analisados em comparação com estudos cristalográficos.

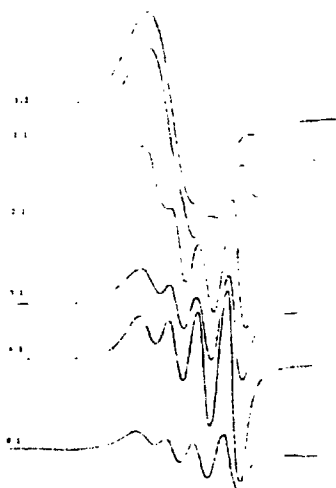


Figura 1 - Espectro de ESR do complexo de Glicil-Triptofano com Cu(II) em função da concentração do ion cupríco.



Figura 2 - Espectro de absorção ótica do complexo de Glicil-Triptofano com Cu(II) em função da concentração do ion cupríco.

A Quimiométrica (Chemometrics) é um novo ramo da Química relacionado ao desenvolvimento de novos métodos matemáticos e estatísticos e sua aplicação a problemas químicos. Este ramo pode ser dividido em 2 áreas principais de interesse:

- 1) O uso de computadores para controle de experimentos e instrumentação química com maior precisão.
- 2) O uso de métodos multivariados para extrair maior informação sobre medições químicas.

Considerando esta última subdivisão, o tipo predominante de estudos quimiométricos encontrados na literatura envolve o uso de métodos de reconhecimento de padrões para analisar uma coleção de objetos a partir de medidas feitas sobre cada objeto.

Nesta conferência as principais áreas de reconhecimento de padrões (pattern recognition) serão discutidas. O programa ARTHUR (atualmente funcionando no nosso laboratório), que consiste em vários e diferentes métodos de análise multivariada de dados experimentais, será descrito. Serão discutidas aplicações destes métodos que podem ser especialmente úteis no Brasil.

S.C. 3B - 2 | ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO BIS-DICLOROCUPRATO(I)
DE TETRAQUIS(TRIFENILARSINÓXIDO)COBRE(II). R. H. P. Francisco, R. H. de Almeida Santos, J. R. Lechat (Instituto de Física e Química de São Carlos-USP)

Durante a preparação de trifenilarsinóxidos de CuCl_2 , A. C. Massabini isolou dois compostos sólidos, sendo um de cor azul, cristalino, obtido por reação em acetona anidra, e outro, um pó de cor marrom, obtido em meio etéreo.

Na literatura encontram-se referências contraditórias quanto à fórmula molecular destes compostos.

Com a resolução da estrutura molecular do produto azul por métodos de difração de Raios-X, verificou-se tratar de composto binuclear, com a seguinte composição: $\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4(\text{CuCl}_2)_2$.

Este material cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, $a=13,315(2)$, $b=20,162(4)$, $c=17,761(2)\text{Å}$, $\beta=134,25(5)^\circ$, $V=3415(1)\text{Å}^3$, $Z=2$, $d_m=1,57\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $d_c=1,548\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Os cátions $(\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4)^{++}$ apresentam os íons $\text{Cu}(\text{II})$ sobre centros de inversão, coordenados aos arsinóxidos, via oxigênio, numa estrutura quadrada plana.

Os ânions $(\text{CuCl}_2)^-$ são lineares, estando em posições gerais.

As distâncias e os ângulos independentes em torno do $\text{Cu}(\text{II})$ são $\text{Cu}(1)-\text{O}(1) : 1,924(3)$, $\text{Cu}(1)-\text{O}(2) : 1,902(3)\text{Å}$, $\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(2) : 89,3(1)^\circ$ e em torno do $\text{Cu}(\text{I})$ são: $\text{Cu}(2)-\text{Cl}(1) : 2,079(2)$, $\text{Cu}(2)-\text{Cl}(2) : 2,079(2)\text{Å}$, $\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)-\text{Cl}(2) : 178,65(8)^\circ$.

CNPq, BID-FINEP

S.C. 3B - 3 | ESTUDO CONFORMACIONAL DE PENICILINAS PELO MÉTODO DOS ORBITAIS MOLECULARES DPCILO. Fulvia Maria Luiza Gravina Stamato (DQ-UFSCar) e Andrejus Korolkovas (FCF-USP).

Utilizando o método de orbitais moleculares semi-empírico DPCILO, foi calculada a energia total em função da conformação das moléculas de benzilpenicilina, fenoximetilpenicilina e feneticilina, antibióticos amplamente empregados na clínica médica.

Os resultados obtidos para as conformações preferidas dos três tipos de moléculas foram analisados com base no mecanismo de ação geralmente aceito para explicar sua atividade biológica. Ainda em função de tais resultados, foi proposta uma possível topografia para o sítio receptor das penicilinas.

S.C. 3B - 4 **ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DO ETIL 2-CIANO-5-FENIL-(2E, 4E)-PENTADIENOATO** . J.R. Lechat , R.H. de Almeida Santos e S.H. Pulcinelli .
(Instituto de Física e Química de São Carlos -USP) .

$C_{14}H_{13}NO_2$, tetragonal , $I4_1/a$, $a = 33,278(4)$, $c = 4,608(1)$ Å , $V = 5103$ Å³ , $Z = 16$, $D_x = 1,183(1)$ Mg.m⁻³ , $D_0 = 1,17(1)$ Mg.m⁻³ (flotação) , $\mu(CuK\alpha) = 6,5$ cm⁻¹ .

Os cristais foram fornecidos por A.J. Souza Leão de Sã do Departamento de Química da UFPe .

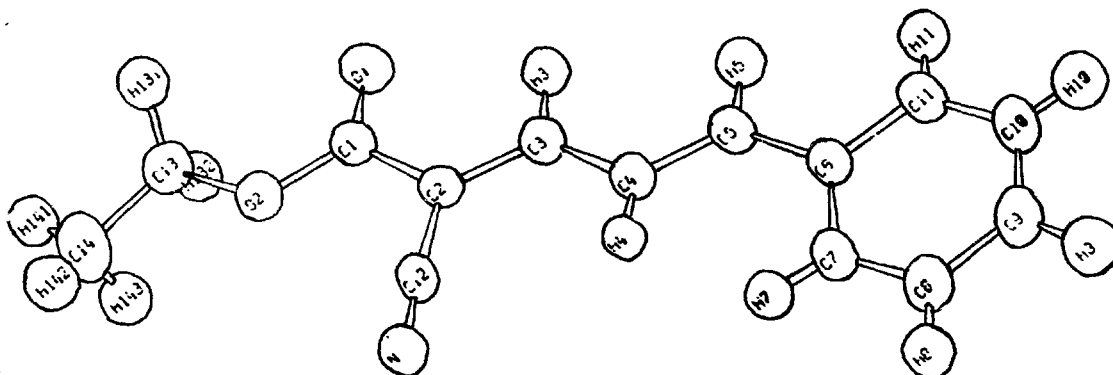
Os dados prévios para determinação da cela unitária e simetria foram obtidos fotograficamente através de métodos de Weissenberg e precessão. As medidas das intensidades das reflexões foram feitas por difratometria automática utilizando o difratômetro automatico CAD-4 Enraf-Nonius .

A estrutura foi resolvida pelos métodos diretos e refinada pelo método de mínimos quadrados com matriz completa usando parâmetros térmicos anisotrópicos . As posições dos hidrogênios foram calculadas considerando-se a geometria do carbono a ele ligado . Os hidrogênios do CH₃ foram localizados por Fourier diferença . O índice de discordância final foi $R = 0,042$ para as 1061 reflexões observadas ($I \geq 3\sigma(I)$) e $R = 0,058$ para todas as reflexões .

A molécula é plana , sendo o N o átomo mais afastado do plano determinado para o radical fenílico (0,498(2) Å) .

As distâncias e ângulos intramoleculares são normais e o empacotamento cristalino é feito através de moléculas discretas , sendo todas as distâncias intermoleculares superiores a 3,4 Å .

Uma projeção da molécula no plano a b cristalino pode ser vista na figura .



S. C. 3B - 5 DOIS CRITÉRIOS ALTERNATIVOS PARA CLASSIFICAR TRATAMENTOS MOLECULARES COMO "PURAMENTE QUÂNTICOS". J.G.R. Tostes (Departamento de Química-UFPA)

Se o confinamento de uma função de onda de prova em um subespaço do espaço de Hilbert completo de um sistema é tomado como uma restrição que impede um método aproximado ser classificado como "puramente quântico", então pode ser mostrado que praticamente todos os métodos moleculares aproximados conhecidos não serão, a rigor, métodos quânticos.¹ Um outro critério mais fraco de "pureza quântica", usado por físicos nucleares², será discutido e ilustrado para o método da coordenada geradora³ (sob este critério, um método puramente quântico) e para o método de Hartree-Fock (um método semi-clássico). Por outro lado, embora o recente tratamento do espectro molecular por Lathouwers⁴ possa ser classificado de "puramente" quântico (ao menos para certas moléculas) sob este critério mais fraco, será enfatizado que a perda da propriedade variacional de limite superior⁵ retira muito do seu valor teórico. (CNPq)

REFERÊNCIAS

1. J.G.R. Tostes, Chem.Phys.Lett., aceito para publicação.
2. E.J.V. Passos e A.F.R. de Toledo Pisa, IFUSP/P-178, 1979.
3. J.A. Griffin e J.A. Wheeler, Phys.Rev., 108, 311 (1957).
4. L. Lathouwers, P. van Leuven e M. Bouten, Chem.Phys.Lett., 52, 439 (1977).
5. B. Laskowski, J. Diamond, A. Waleh e B. Hudson, J.Chem.Phys., 69, 5222 (1978).

S.C. 3B - 6 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO DA COMPLEXAÇÃO DE NITROFENÓIS.- W.A.Bueno (FFCLRP-USP), N.A.Biaz (FFCLRP-USP) e M.J. M. Santos (FFCLRP-USP).

Nós temos estudado por espectroscopia do infravermelho a complexação de nitrofenóis com diferentes aminóxidos. Vários complexos entre tais ácidos e derivados da piridina N-óxido foram obtidos no estado sólido e o comportamento da $\nu(\text{OH})$ está sendo estudado. Podemos observar que os valores do $\Delta\nu(\text{OH})$ não apresentam boa linearidade em função do $\Delta\nu(\text{OH})$ do fenol ou em função dos valores dos sigmas de Hammett, como ocorre nos casos onde a base é o trifenilarsinóxido e trifenilfosfinóxido. Em vários casos a $\nu(\text{OH})$ apresenta-se como bandas largas e com inúmeros submáximos, semelhantes a complexos obtidos com ácidos carboxílicos. Outro fato interessante é que o complexo obtido entre o 3-nitrofenol e o p-metoxipiridina N-óxido cristalizou-se em duas formas: uma com P.F. = 94-6 °C e centrada a 2900 cm^{-1} e outra com P.F. = 106-0 °C e $\nu(\text{OH})$ centrada a 1870 cm^{-1} , sugerindo a formação de dois tipos de complexos. O mesmo fenômeno foi observado na mistura entre o 3-nitrofenol e a piridina N-óxido.

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 4

S.C. 4A - 1 | VOLTAMETRIA E CORROSÃO. INSTRUMENTAÇÃO E RESULTADOS EM AÇO 1020. Carlos V. D'Alkaine (Grupo de Eletroquímica - Departamento de Química - UFSCar), Luis Otavio S. Bulhões (Grupo de Eletroquímica - Departamento de Química - UFSCar).

Na introdução faz-se uma discussão da voltametria aplicada à eletrodo sólido, suas possibilidades e limitações para o estudo de estados superficiais de metais e ligas em meio aquoso. Analisa-se as diferentes formas que podem ter as curvas voltamétricas I-E, e se compara a voltametria com outras técnicas como cronopotenciometria e cronoamperometria.

Em seguida analisa-se o desenvolvimento de um gerador de onda triangular para uso eletroquímico com possibilidade de variação de frequência contínua, a partir de 10^{-3} Hz até 5×10^{-2} Hz, e uma voltagem pico a pico variável entre $\pm 3V$. Neste sistema usa-se uma técnica analógica e um amplificador operacional de baixo custo em uma configuração de integrador. Ao invés de variar a constante de tempo RC, muda-se o potencial de integração, com o qual consegue-se uma varredura contínua de frequência. Este gerador pode ser construído sem conhecimento de eletrônica e a baixo custo, porém, limita-se por não operar à altas velocidade de varredura dado que a inversão se faz manualmente para manter a simplicidade do esquema.

Para exemplificar o seu uso estuda-se o comportamento de um eletrodo de aço 1020 em soluções aquosas de vários sais à diferentes concentrações e pH variáveis. Mostra-se como varia o domínio de potenciais acessíveis nas diferentes condições.

Correlaciona-se o potencial de repouso do eletrodo e as formas do voltamograma, com as soluções e a história do eletrodo.

No caso de cloretos, analisa-se a influência do ataque localizado nos voltamogramas.

S.C. 4A - 2 | ESTUDO DA REAÇÃO ENTRE O ÍON AZOTETO E Cu(II) COMPLEXADO COM PIRIDINA. Eduardo F.A. Neves (USP), Morena Pinto Peters (UFPEL).

No presente trabalho efetuou-se um estudo comparativo da afinidade do íon azoteto pelo íon cúprico e pelo sistema Cu(II)-piridina em valores de \bar{n} iguais a 1, 2 e 3. Todas as medidas foram efetuadas ajustando-se a força iônica ($I=1,0$) com metanosulfonato de sódio e a temperatura de 25°C. Estudos anteriores [E.A. Neves, E.Oliveira, L.Sant'Agostino; Anal.Chim.Acta 87, 243 (1976)] demonstraram a potencialidade do cátion cúprico na determinação quantitativa do íon azoteto. Procurou-se investigar, então, através do estudo das constantes de estabilidade, qual seria a potencialidade do sistema Cu(II)-piridina ($\bar{n} = 1, 2$ e 3) na determinação daquele íon, por formação de espécies mistas com um ligante de azoteto.

As constantes de estabilidade condicionais dos sistemas Cu(II)/N₃⁻ e Cu(II)/Py _{\bar{n}} /N₃⁻ foram determinadas, espectrofotometricamente, usando-se o método de Mc Connell e Davidson modificado por Senise e Neves [E.A. Neves, P. Senise, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1915 (1972)] e adaptado ao nosso sistema em estudo. As leituras de absorbância foram efetuadas na faixa de 360 a 400 nm, em espectrofotômetro Zeiss PMQ II, monocromador MM 12. Para o cálculo das constantes usou-se a equação:

$$[C_{Cu^{2+}} \cdot C_{N_3^-}] / [A(1+[H^+]/Ka)] = 1/K(\epsilon_1 - \epsilon_0) + [C_{Cu^{2+}} + C_{N_3^-} A / (\epsilon_1 - \epsilon_0)] / (1+[H^+]/Ka)$$

O termo $A/(\epsilon_1 - \epsilon_0)$ foi desprezado no cálculo dos valores apresentados, portanto tais valores são aproximados. O cálculo através de aproximações sucessivas será realizado posteriormente. As constantes de estabilidade do sistema Cu(II)-Py foram anteriormente determinadas, para garantir-se no sistema valores de [Py] que correspondessem aos diferentes valores de \bar{n} desejados.

Os resultados obtidos para as constantes de estabilidade

$$\beta_1 = \frac{[Cu(Py)_{\bar{n}} N_3^-]}{[Cu(Py)_{\bar{n}}^{2+}] [N_3^-]} \quad \bar{n} = 0, 1, 2 \text{ e } 3$$

são apresentados abaixo, bem como os correspondentes a $(\epsilon_1 - \epsilon_0)$.

\bar{n} (Py)	β_1	$(\epsilon_1 - \epsilon_0)$			
		360	365	370	375 (nm)
0,0	107,3±3,4	2060	2051	2018	1940
1,0	124,6±1,9	2029	2107	2132	2090
2,0	113,4±1,5	2188	2337	2411	2416
3,0	66,7±1,6	2435	2647	2764	2848

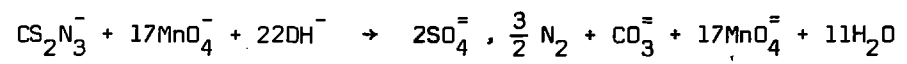
Do que foi apresentado pode-se concluir que embora a afinidade do íon azoteto pelo Cu(II) ligado a piridina ($\bar{n} = 1$ e 2) não seja significativamente maior que pelo Cu(II)-aq., os valores de absorptividades molares são bem maiores, o que pode ser aproveitado com finalidade a determinação analítica do íon azoteto. O relativo aumento das constantes de estabilidade ($\bar{n} = 1$ e 2) pode ser atribuído ao fenômeno "back-donation" existente entre o Cu(II) e o ligante aromático, modificando em alguma extensão o comportamento do íon cúprico em relação ao íon azoteto. Considerando-se apenas os efeitos estatísticos poderíamos esperar valores menores para β_1 , uma vez que lugares de coordenação do íon Cu(II) já se encontram ocupados por moléculas de piridina.

Fis.

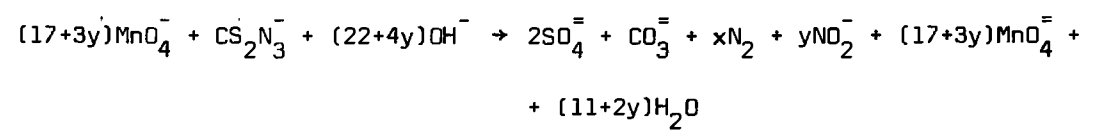
S.C. 4A - 3 "EVIDÊNCIAS DE MECANISMOS COMPETITIVOS NA OXIDAÇÃO DE ÍONS CS₂N₃⁻ POR PERMANGANATO"

Vera L. Moraes (bolsista CNPq); W.L. Polito (IFQSC); E.A. Neves (IQ-USP) e D.W. Franco (IFQSC)

O estudo da oxidação do íon CS₂N₃⁻ tem há muito despertado nosso interesse (D.W. Franco, Tese de Doutorado, IQ-USP, 1972; E.A. Neves; D.W. Franco, Talanta, 26. 81(1979). Dentre as reações estudadas, a oxidação de CS₂N₃⁻ por íons MnO₄⁻ em meio alcalino foi a que apresentou resultados mais animadores, conduzindo a elaboração de método oxidimétrico para o pseudo haleto em questão (W.L. Polito, T. Tamura; E.A. Neves e D.W. Franco, Anal. Letters no prelo). Nestas condições (C_{CS₂N₃⁻} 10⁻² - 10⁻³ M, C_{MnO₄⁻} 0,05 - 0,01 M, NaOH(2M)) foi possível, pela análise quantitativa dos produtos finais, se estabelecer a seguinte estequiometria para a reação:



Experimentos levados a efeito em condições mais drásticas de oxidação, (C_{MnO₄⁻} 0,1 M - 0,5 M), indicam consumo de oxidante significativamente superior a 17 equivalentes por íon de CS₂N₃⁻. Testes quantitativos e qualitativos asseguram a formação de íons nitrito em solução. Assim, a oxidação de íons CS₂N₃⁻ por permanganato em meio alcalino seria melhor descrita como:



onde x e y, seriam função das condições experimentais.

(CNPq, FAPESP)

S.C. 4A - 4 | ESTUDO DA COORDENAÇÃO DO ÍON PENTACIANO-FERRATO (II)⁻
COM A β-ALANINA. Alzir A. Batista (Departamento de Química -
- UFSCar), Henrique E. Toma (I.Q. - USP).

Dando continuidade aos estudos da interação do íon mono-coordenativo pentaciano-ferrato (II) com aminoácidos, o complexo com a β-alanina (H₂N-CH₂-CH₂-CO₂H) foi sintetizado. A frequência do estiramento assimétrico do CO₂⁻, presente no espectro de absorção da região do infravermelho do complexo, em 1570 cm⁻¹ é indicativa de que o grupo carboxílico encontra-se em forma iônica e que a coordenação do ligante com o íon metálico ocorre através do nitrogênio. O espectro de absorção na região do visível e ultravioleta apresentou uma banda de intensidade média em 395 nm (ε=4,35x10² M⁻¹ cm⁻¹), característica de transições d-d orbitalmente permitidas nos complexos de pentaciano-ferrato (II). Em 230 nm (ε=1,0x10⁴ M⁻¹ cm⁻¹) é observada forte absorção atribuída a transferência de carga, d_π(Fe) - p_{π*}(CN). O critério de coordenação baseado na posição da banda d-d, transição ¹A₁ → ¹E(1), confirma a coordenação através do nitrogênio. A formação do composto foi estudada pela técnica stopped-flow, a 25^oC, com força iônica 0,10 M (LiClO₄), em meio alcalino (LiOH), apresentando constante de formação igual a 60,0 M⁻¹s⁻¹. A reação de dissociação foi estudada nas mesmas condições que a de formação, no espectrofotômetro Cary-14. A constante de dissociação encontrada foi 4,0x10⁻³ s⁻¹. A oxidação do complexo produz sensíveis alterações nos espectros eletrônicos. Nesse caso aparece uma banda de absorção em 392 nm (ε=7,42x10² M⁻¹ cm⁻¹), atribuída a transferência de carga, p_π(CN) → d_π(Fe). Outra banda é encontrada em 375 nm (ε=7,17x10² M⁻¹ cm⁻¹) atribuída a transferência de carga σ(L) → d_π(Fe), a qual é mais sensível à natureza do ligante.

(CNPq)

S.C. 4A - 5 | ELETRODEPOSIÇÃO DE TUNGSTÊNIO - Auro Atsushi Tanaka (Universidade Federal de Uberlândia) e Ernesto Rafael González e Luis Alberto Avaca (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

Uma camada satisfatória de tungstênio eletrodepositado é comumente desejável como proteção para outros metais base devido as suas propriedades refratárias e a sua notável resistência a ácidos ordinários e outros reagentes químicos. Muitas tentativas em diversos tipos de banhos sobre diferentes metais base tem sido feitas no passado, mostrando uma variedade de produtos formados, tais como o óxido azul W_2O_5 , o óxido marrom WO_2 , o óxido preto WO , o metal prateado os tungstênio-bronzes, ou seja combinações destes óxidos ou de óxidos alcalinos e óxidos de tungstênio que dão produtos de coloração púrpura, verde e azul.

Os banhos utilizados podem ser divididos, normalmente, em três classes: banhos aquosos, banhos não aquosos e banhos de sais fundidos. Dentre estes, foram pesquisados o banho aquoso ácido (Yntema), os banhos alcalinos (Fink e Jones; Holt e Kahlenberg) e o banho não aquoso (Levinskas).

Após vários testes, eletrodepósitos coerentes de tungstênio foram obtidos com um banho de composição semelhante ao de Holt e Kahlenberg. Diferentes composições foram utilizadas, sendo que a mais adequada foi: 75g de $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ e 10g de H_2WO_4 num volume total de solução aquosa de 120 ml. Os experimentos foram executados sobre catodos de cobre e de latão, utilizando-se um ânodo de platina. Os catodos eram lixados com lixas de granulações decrescentes e polidos numa politriz com óxido de cromo e, finalmente, com alumina. Após o polimento, estes catodos eram lavados com água bidestilada e álcool, e secados. As melhores condições experimentais encontradas foram: densidade de corrente de 100 A/cm² aplicada durante 3 horas, numa temperatura de 95°C e com agitação mecânica. Os eletrodepósitos obtidos sob estas condições tinham aspecto metálico prateado, e eram uniformes e muito finos segundo mostraram os exames micrográficos.

As tentativas para produzir eletrodepósitos metálicos com banhos aquosos e não aquosos ou produzem depósitos metálicos finos, pequenas quantidades de metal-óxido, depósitos não uniformes com pontos do metal base expostos ou não produzem eletrodepósitos sob qualquer condição. Isto é consequência das características particulares do processo de eletrodeposição de tungstênio, ou seja: 1) Cerca de 99% da corrente aplicada é consumida na formação de hidrogênio e somente 1% na deposição do metal; 2) Tungstênio não deposita sobre tungstênio; 3) Em muitos casos; o solvente usado é decomposto a potenciais abaixo do qual o metal depositado. Alternativamente, os metais são produzidos como óxidos ou porque o componente eletroativo na solução é um óxi-cation ou porque o metal depositadoapidamente desenvolve um filme de óxido. Por outro lado, a temperatura, a densidade de corrente catódica e a concentração de íons hidrogênio na solução devem ser rigorosamente controlados. Além desses fatores, verificamos que, uma vez e os depósitos metálicos de tungstênio obtidos foram sempre finos, a preparação do metal base é muito importante.

Os nossos sinceros agradecimentos à FAPESP que possibilitou a execução deste trabalho.

Universidade

S.C. 4B-1

NATUREZA DO MOMENTO DIPOLAR DE SISTEMAS AH_2

Yuuzi Takahata (Instituto de Química, UNICAMP)

Luci Martins Viana (Instituto de Química, UNICAMP)

O momento dipolar de moléculas do tipo AH_2 depende de vários fatores. Quando o ângulo de ligação é fixado, até por exemplo 105° , o momento dipolar vai depender grandemente do tipo do átomo pesado central A. Se a molécula for ionizada na forma $AH_2 \rightarrow AH_2^{n+} + ne$, o íon AH_2^{n+} está sujeito a ter momento dipolar diferente da molécula neutra. O objetivo deste trabalho, é estudar a dependência do momento dipolar em sistemas AH_2 em relação ao átomo pesado A quando a molécula é ionizada. Usando o semi-empírico CNDO/2, foram calculados os momentos dipolares das moléculas de interesse. Os átomos pesados tratados são os elementos da primeira linha da tabela periódica; A = Be, B, C, N, O, F. Os comprimentos de ligação são fixados em seus valores experimentais. O gráfico do momento dipolar calculado contra o número atômico de A, mostra um mínimo próximo ao átomo de carbono. Isto pode ser explicado como uma consequência do comportamento oposto de dois componentes do momento dipolar: um, causado a partir da densidade de carga líquida, μ_Q , o outro causado a partir da hibridação, μ_{sp} . A ionização efetua grandes trocas no momento dipolar: $AH_2 \rightarrow AH_2^{2+} + AH_2^{4+}$. No caso da água, por exemplo, o momento dipolar varia da forma: 2,14 D (H_2O) \rightarrow 3,26 (H_2O^{2+}) \rightarrow 4,07 (H_2O^{4+}). Isto mostra que a polarização de H_2O aumenta quando a molécula é ionizada. Análises detalhadas foram feitas por decomposição do momento dipolar em componentes do orbital molecular ocupado. Nesta direção, a origem do momento dipolar e suas trocas, são esclarecidas (CAPES, FAPESP).

S.C. 4B - 2 ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DA TRI-METOXI-GALANGINA
(3,5,7 TRI-METOXI-FLAVANONA)

M. Isabel M.M. Rodrigues (Instituto de Física e Química de S.Carlos)

A tri-metoxi-galangina ($C_{18}O_5H_{18}$) é um composto cristalino encontrado no extrato de Aniba liparia, da família das Laureaceas por Otto R. Gottlieb e col. que o isolaram e determinaram sua estrutura química.

A estrutura estereoquímica e cristalina foi obtida pela aplicação do método de difração de Raios X, utilizando-se um difratômetro CAD-4 Enraf-Nonius e radiação monocromatizada $K\alpha$ de cobre.

Dados cristalográficos:

$a = 11,463(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$b = 18,586(2) \text{ \AA}$;

$\beta = 141,79(2)^\circ$

$D_x = 1,379 \text{ g cm}^{-3}$

$c = 11,486(1) \text{ \AA}$;

$V = 1514 \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

Sistema : monoclinico

Grupo espacial: $P 2_1 / c$

Foram medidas 3365 reflexões independentes, das quais 2612 com $I \geq 3\sigma(I)$, foram aplicadas na solução da estrutura.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos pelo uso do programa MULTAN (Germain, Main e Woolfson, 1971) e refinada por métodos de mínimos quadrados anisotropicamente para os carbonos e oxigênios.

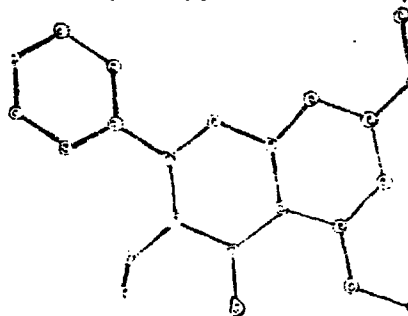
Os hidrogênios foram localizados através de sínteses de Fourier - diferença e receberam fatores de temperatura isotropicos iguais aos átomos aos quais estão ligados.

O valor final do fator convencional R foi de 0,055 para as reflexões observadas e 0,059 para todas as reflexões.

As distâncias e ângulos de ligação são consistentes com os valores normais encontrados na literatura.

As moléculas têm uma estrutura praticamente plana e se acham relacionadas entre si apenas por forças de van der Waals.

A estrutura estereoquímica e cristalina difere totalmente da de seu isômero 5-7-4' tri-metoxi-flavanona descrita por Mariez-Curreña (Acta Cryst. B34, 2322-2324(1978)) e extraída por Kaufman e Lam da Dahlia lehmanni.



FAPESP, CNPq; BID-FINEP

revisão

S. C. 4 B - 3 | ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO. Lee Mu-Tao (DQ-UFSCar), Ione Iga (DQ-UFSCar) e José Carlos Nogueira (DQ-UFSCar).

O espalhamento elástico de elétrons de energia baixa e média (8,7-30 eV) por hidrogênio atômico foi estudado através da aproximação adiabática, onde a função de onda do alvo perturbado foi expandido como uma soma de funções base, $\phi(1,2) = \sum C_i(2) \chi_i(1)$, onde o índice 1 se refere ao elétron do alvo e o índice 2 ao elétron espalhado. Os coeficientes foram determinados variacionalmente, minimizando para cada posição do elétron espalhado a energia do alvo. Seis funções hidrogenoides formaram o conjunto base (1s, 2s, 2p₀, 3s, 3p₀ e 3d₀), e a minimização foi feita entre 0-20 a₀. O potencial de espalhamento a diabático foi obtido como:

$$V(R) = -\frac{1}{R} + E_R - E_0$$
, onde E_0 é a energia do estado fundamental do alvo.

A função de onda espalhada foi expandida como uma série de ondas parciais e a equação diferencial da parte radial foi resolvida numericamente. Potencial de troca local foi incluído. Os quatro primeiros deslocamentos de fase para E=8,7 eV e a Secção de Choque Elástica Integrada foram comparadas com outros autores. A Secção de Choque Diferencial Elástica foi comparada com medidas experimentais absolutas.

A concordância obtida na comparação teoria-experiência é muito boa e o bom resultado e energia intermediária sugere que a aproximação adiabática pode ser estendida para intervalos de energias maiores.

S.C. 4B - 4 DADOS CRISTALOGRAFICOS DO PARA METOXI ANILINOMETANOSSULFONATO DE SÓDIO. S. Guilardi e J.R. Lechat (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

Os monocristais de para metoxi anilinometanossulfonato de sódio*, de coloração cinza, foram sintetizados pelo grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Física e Química de São Carlos, sob a responsabilidade de R.A.M.C. De Groot. Com a finalidade de se determinar a estrutura por difração de raios-X, foram obtidos os dados cristalográficos usando-se a câmara de Weissenberg.

A análise da simetria da fotografia de oscilação e das fotografias de Weissenberg, leva à conclusão de que o cristal pertence ao sistema ortorrômbico. As ausências sistemáticas observadas nas várias fotografias de nível, a saber:

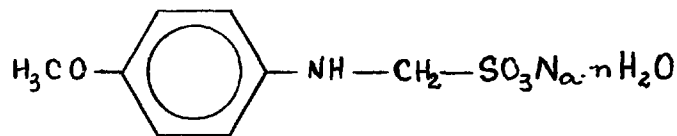
$$\begin{array}{ll} h0l: l = 2n & h00: (h = 2n) \\ 0kl: k = 2n & 0k0: (k = 2n) \\ hk0: h = 2n & 00l: (l = 2n) \end{array}$$

e o fato de não ocorrer ausência sistemática sobre a reflexão geral hkl , permitiram concluir que a cela é primitiva e que o grupo espacial é $Pbca$. Os parâmetros cristalinos são:

$$\begin{array}{l} a = 5,73(5), b = 10,3(1), c = 37,1(1) \text{ \AA} \\ \text{com } V = 2189(46) \text{ \AA}^3 \text{ e densidade calculada com 8 moléculas por cela} \\ d = 1,56(3) \text{ g/cm}^3. \end{array}$$

A continuação deste trabalho consta da utilização do difratômetro automático'' CAD-4 da Enraf Nonius para a coleta das intensidades das reflexões, para determinação da estrutura.

*



A intensidade de uma banda fundamental no infravermelho é proporcional ao quadrado da derivada do momento dipolar molecular em relação à coordenada normal correspondente a essa banda:

$$A_i = \frac{N\pi d_i}{3c^2} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right|^2, \quad (1)$$

onde A_i é a intensidade da i -ésima banda, d_i sua degenerescência e $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ a derivada do momento dipolar em relação à i -ésima coordenada normal; N e c têm os significados habituais.

Medindo a intensidade da banda podemos calcular através da eq. (1) o módulo de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ mas não o seu sinal. Para determinar o sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ têm sido usados dois métodos: 1) a comparação com as derivadas calculadas através de métodos quânticos¹ e 2) a comparação de cargas efetivas para moléculas relacionadas isotopicamente².

Nesta comunicação relataremos o emprego desses dois métodos para o aleno e o aleno- d_4 . O método quântico utilizado no cálculo das derivadas foi o CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) e as intensidades experimentais foram aquelas obtidas por Overend³. Os sinais indicados pelos dois métodos foram os mesmos.

Os sinais determinados por Mills⁴, com base nas interações de Coriolis, para as derivadas no bloco de simetria E serão comparados com os que obtivemos para as mesmas derivadas (CAPES-PICD/CNPq).

* Endereço permanente: Departamento de Química - UFPe.

REFERÊNCIAS:

1. R.E. Bruns e W.B. Person, J. Chem. Phys. 53, 1413 (1970).
2. R.E. Bruns e B.B. Neto, J. Chem. Phys. 68, 847 (1978).
3. M.J. Youngquist, B. Crawford, Jr. e J. Overend, J. Phys. Chem., no prelo.
4. I.M. Mills, W.L. Smith e J.L. Duncan, J. Mol. Spectros. 16, 349 (1965).

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 5

S. C. 5A - 1

ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES $\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{3-n}$ ($n=0$ até 6) EM SOLUÇÃO AQUOSA, USANDO ^{51}Cr COMO TRAÇADOR.

FERNANDO MAURO LANÇAS (IFQSC, Departamento de Física e Química Molecular, USP-São Carlos) e CAROL H. COLLINS (Instituto de Química da UNICAMP).

Encontra-se descritos na literatura inúmeros sistemas iônico do tipo metal-ânion, nos quais são conhecidos os diversos compostos tais como M^{+n} , MA^{n-1} , MA_2^{n-1} , MA_y^{+n-y} . Em geral as constantes de equilíbrio para a formação dos diferentes complexos são de tal ordem que torna-se difícil (ou mesmo impossível) ter-se presente e uma solução, no equilíbrio, predominantemente um dos complexos intermediários.

Considerando-se que as cargas sobre os vários complexos variam em uma série na qual o ligante é um ânion, a cromatografia de troca iônica torna-se um importante método de separação dessas espécies.

N. Bjerrum estudou amplamente um sistema de íons complexos - contendo cromo e tiocianato, em solução aquosa, havendo demonstrado a existência dos complexos $\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{3-n}$ ($n=1$ até 6, inclusive), postulando que os equilíbrios são atingidos muito vagarosamente. A partir deste trabalho, inúmeros outros têm aparecido na literatura, dando ênfase - porém sem uma re-investigação sistemática - à robustez destes complexos na temperatura ambiente.

Neste trabalho, retomou-se este problema na tentativa de obter-se dados, usando diferentes procedimentos analíticos (inclusive radioanalíticos), afim de investigar-se a alta estabilidade cinética apregoada para este sistema.

Foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações das espécies, e suas percentagens relativas foram determinadas - em função do tempo - por métodos cromatográficos.

A identificação das espécies foi feita por espectrometria γ , usando-se ^{51}Cr como traçador; pela determinação quantitativa da radioatividade das espécies eluídas obteve-se a percentagem relativa de cada espécie na mistura.

Afim de confirmar-se a estabilidade cinética do sistema, se viu-se, por titulação potenciométrica, a variação da concentração e tiocianato livre, em função do tempo, quando o complexo ${}^3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em água.

S.C. 5A - 2 | CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO ELETROQUÍMICO DE ENERGIA: I. A ELETOREDUÇÃO DE CO₂ - Ernesto R. González e Luis A. Avaca (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP)

O desenvolvimento de formas não convencionais de energia tais como energia solar e energia nuclear, e o aumento do potencial hidroelétrico no Brasil, permitirão no futuro a existência de quantidades consideráveis de energia elétrica que deverá ser armazenada para se utilizar na forma e no momento adequados.

Dentre as diversas formas de armazenamento de energia elétrica destaca-se a síntese ou produção eletroquímica de materiais combustíveis, tais como hidrogênio e ácidos orgânicos, estes últimos produzidos pela redução eletroquímica de dióxido de carbono (CO₂). A energia contida nessas moléculas pode ser liberada por combustão direta ou por oxidação eletródica numa célula de combustão apropriada. Em particular, no caso do ácido fórmico existem ainda outras formas de aproveitamento energético: como intermediário na síntese do metanol por via eletroquímica e como intermediário indireto para a armazenagem de hidrogênio o qual pode ser liberado através de uma reação catalítica de decomposição do ácido.

A redução eletroquímica de CO₂ para formar ácidos orgânicos tem sido estudada por diversos pesquisadores, mas não tem sido aplicada em escala industrial. A nível de pesquisa básica existem ainda diversos aspectos do processo que devem ser estudados. O presente trabalho é um estudo de alguns aspectos dos processos básicos na síntese de ácidos orgânicos pela redução eletroquímica de CO₂. Em particular, foram observadas as características do processo em meios próticos, apróticos e intermediários.

Em meios próticos, o produto principal da reação é o ácido fórmico. O rendimento da reação depende do eletrolito utilizado e, principalmente, do material do cátodo devido à possibilidade de que a reação de evolução de hidrogênio se encontre competindo com a redução de CO₂.

Por outro lado, meios apróticos favorecem a dimerização do anion radical inicialmente formado produzindo ácidos de C₂ do tipo dos ácidos oxálico e glioxálico. Estes ácidos, podem, por sua vez, continuar o processo de hidrodimerização chegando-se a produtos de C₄ tais como ácido málico, ácido tartárico, etc.

Uma situação intermediária se apresenta na redução de CO₂ em soluções aquosas fortemente alcalinas e contendo sais de tetraalquilamônio. Este tipo de soluções gera na superfície eletródica uma região essencialmente aprótica para os intermediários, mas dispõe de um meio prótico no qual se verificariam os processos de protonação necessários. Existem na literatura algumas evidências da possibilidade de produção de ácido málico a partir de CO₂ nestas soluções. A vantagem deste ácido é que se trata de um sólido estável, não tóxico e com um alto conteúdo energético.

Agradecimentos: À Z.M. Palhares Silva, A.C. Ferreira e N. Hioka pela colaboração nos aspectos experimentais e à S.C.C.T. do Est. de São Paulo pelo apoio financeiro.

S.C. 5A - 3 | CATÁLISE DE PROCESSOS DE TRANSPORTE. F. Galembeck, P. R. Robilott
E. A. Pinheiro e I. Joeques (IQUSP, São Paulo).

Processos químicos são seqüências de etapas, cada uma das quais é uma reação propriamente dita ou um evento de transporte de massa, carga ou energia. Muitos processos são termodinamicamente permitidos mas cineticamente restritos, e a sua aceleração pode ser feita através de um caminho catalítico. A catálise de eventos de transporte de massa tem sido um problema difícil, para o qual as soluções utilizadas são do tipo "força bruta". Consideremos, por exemplo, uma solução macromolecular ou um soluto particulado, coloidal em água, dentro de um recipiente em repouso em um laboratório. Um tal sistema está em um estado em que a sua energia livre, a P e T constantes, não é mínima, mas poderá diminuir caso o solute sedimente (ou flutue, se for menos denso que a água). A sedimentação do soluto ocorrerá até que dela resulte um gradiente vertical de concentração conforme a equação barométrica. A experiência diária mostra que isso não ocorre, exceto para partículas dispersas cujos diâmetros sejam de ordem de 1 micron ou maiores. O fenômeno de sedimentação sob gravidade, embora espontâneo, é muito lento, devido ao elevado coeficiente de atrito das partículas dissolvidas ou dispersas em qualquer líquido. Só é possível usar técnicas de sedimentação, com solutos coloidais ou macromoleculares, com o auxílio de centrifugas, que custam caro e gastam energia. É provavelmente por estas razões que os procedimentos de separação baseados em sedimentação são usados em uma escala muito reduzida, se comparada ao seu verdadeiro potencial de uso. O mesmo é verdade para separações eletroforéticas.

O exame teórico deste problema pode ser feito usando um formalismo de termodinâmica de processos irreversíveis. Em um sistema a P e T constantes, o avanço ao estado de equilíbrio tem uma velocidade dada por,

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{i, \alpha A} \Delta \mu_{i, \alpha A} \Phi_{\alpha A} [i] \quad (1)$$

onde i é qualquer componente do sistema, αA é qualquer interface do sistema e Φ é uma corrente de massa de um dado componente através de uma dada interface. Os produtos contidos na somatória da equação 1 são todos, necessariamente, negativos. Isto é, um sistema aproxima-se mais rapidamente ao estado de equilíbrio quando contém mais interfaces, para um dado número de componentes. A realização prática desta idéia pode ser conseguida através de acoplamento osmótico do sistema ao seu solvente. Este acoplamento osmótico consiste em colocar o sistema em contacto com solvente através de membranas semi-permeáveis e de elevada permeabilidade ao solvente, isto é, membranas "rápidas" e seletivas.

Usando a equação 1 podemos estimar qual é o grau de aumento da velocidade de processos de transporte de massa por acoplamento osmótico. Considerando, por exemplo, uma solução 1% (em massa) de um soluto macromolecular ($M=10^6$) em água, à temperatura ambiente local, o acoplamento osmótico usando membranas de alta permeabilidade permite que a sedimentação sob gravidade ocorra 10^5 vezes mais rápido que no caso da sedimentação "normal", sem acoplamento.

Membranas suficientemente rápidas para a realização desta catálise do processo de transporte sedimentar foram desenvolvidas neste laboratório usando uma metodologia original (P.R. Robilotta, a ser publicado) e a demonstração prática a ocorrência de sedimentação acelerada por acoplamento osmótico está em vias e publicação (F. Galembeck et al., J. Phys. Chem., in press)

Concluindo, acoplamento osmótico é uma receita universal para a catálise de processos de transporte em sistemas a vários componentes, em meios viscosos. Esta afirmação tem uma firme base teórica e tem sido verificada experimentalmente, abrindo caminho para o estabelecimento de novas metodologias de separação novos métodos analíticos aplicáveis ao estudo de macromoléculas e colóides. (Auxílio da FAPESP 78/1232; PRR e EAP são mantidos por um contrato da FINEP com I.Oceanográfico da USP; IJ é bolsista da Gessy-Lever).

S.C. 5A - 4 | DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA TETRAMETILUREIA POR MEDIDA DE PRESSÃO DE VAPOR. C. Airol di (Instituto de Química - UNICAMP), F.P. Assunção (Departamento de Química - UFPa).

Em nossa linha de pesquisa um importante parâmetro termodinâmico é a variação de entalpia da reação: $MX_2(g) + nL(g) = ML_nX_2(g)$, onde $M = Zn, Cd, Hg$; $X = Cl, Br, I$ e $L =$ ligantes neutros oxigenados e/ou nitrogenados. Quando o ligante é líquido a temperatura ambiente, precisa-se então da entalpia de vaporização (ΔH_{vap}^0) pois com o ligante em fase gasosa, na reação acima, os efeitos de interação metal-ligante são melhor conhecidos. A entalpia de vaporização da tetrametilureia (TMU) que é um dos ligantes que utilizamos, foi obtida medindo-se a pressão de vapor na faixa de 343 a 393 K, usando-se o método de Ramsay-Young modificado e em um aparelho similar ao descrito por Tobey (S.W. Tobey, J. Chem. Ed. 35, 352 (1958)). Na faixa de temperatura supracitada, o gráfico de $\log P$ versus $1/T$ foi linear e o coeficiente angular da curva foi obtido aplicando-se o método de mínimos quadrados. O valor de $\Delta H_{vap}^0 = 51,12 \pm 0,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtido pela expressão $\Delta H_{vap}^0 = \text{coef.ang.} \cdot R \cdot Z \cdot 2,303$, onde o fator de compressibilidade (Z) foi estimado em 0,994 usando-se a equação de Berthelot (F. Daniels e outros, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill, 7th ed., 1970). As constantes críticas (T_c e P_c) necessárias ao cálculo de Z foram obtidas via equações de Meissner e Redding (G.J. Janz, Thermodynamic Properties of Organic Compounds, revised ed., Academic Press, N.Y., 1968). Os resultados de doze pares de medidas de pressão e temperatura levaram-nos a propor a equação:

$$\log (P/\text{mmHg}) = 8.972 - 2687,40/(T/K) .$$

O valor encontrado para ΔH_{vap}^0 se aproxima dos valores calculados pelas equações de Hildebrand ($\Delta H_{vap}^0 = 49,12 \text{ kJ mol}^{-1}$, J.H. Hildebrand e R.L. Scott, The solubility of Non-Electrolytes, 1964), de Walkers ($\Delta H_{vap}^0 = 52,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, E.E. Walkers, J. Appl. Chem., 2, 470 (1952)) e comparável com os valores de outras amidas, como a N-metilpropionamida ($\Delta H_{vap}^0 = 54,34 \text{ kJ mol}^{-1}$, R. Gopal e S.A. Rizvi, J. Ind. Chem. Soc., 45, 13 (1968)) e dimetilacetamida ($\Delta H_{vap}^0 = 50,10 \text{ kJ mol}^{-1}$, V. M. Petrov e L.E. Sandler, Russ. J. Phys. Chem., 49, 1649 (1975)). (CAPES; FINEP).

S.C. 5A - 5

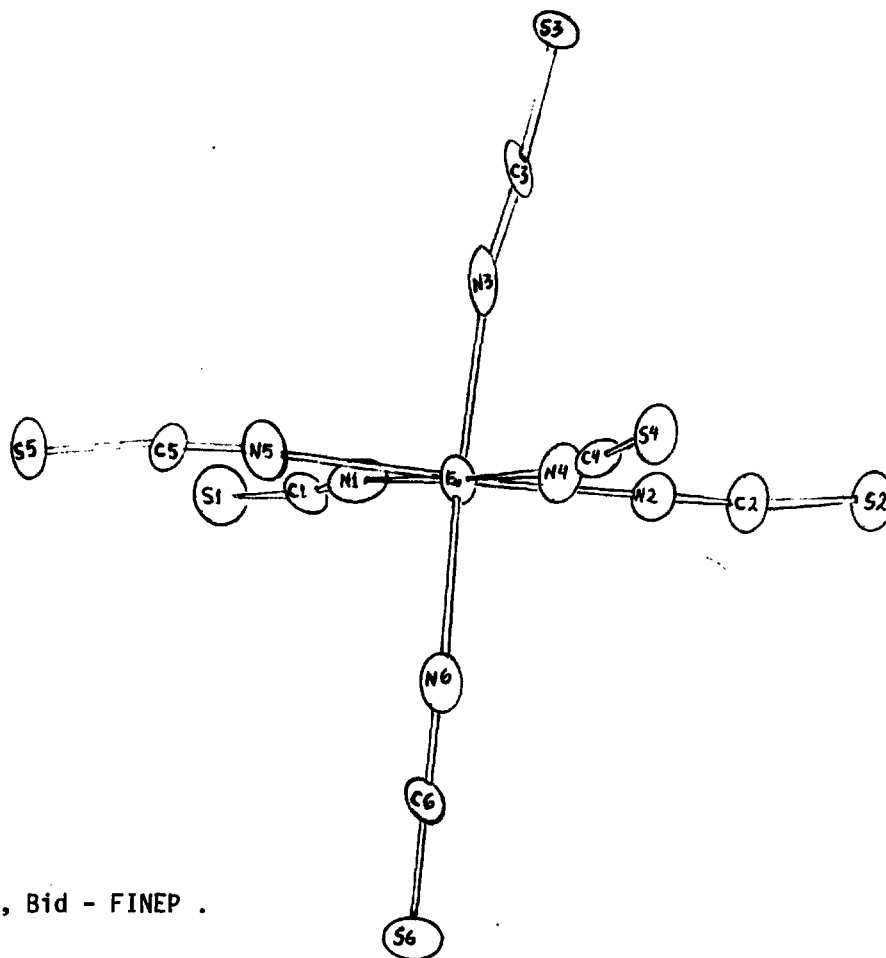
ESTRUTURA DO HEXAISOTIOCIANATO TRIS(TETRABUTILAMONIO)EUROPIO(III)

R.H. de Almeida Santos e J.R. Lechat (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP)

$\text{Eu}(\text{NCS})_6 \{(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_3\}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{108}\text{N}_9\text{S}_6\text{Eu}$, triclínico, $P\bar{1}$, $a = 12,412$, $b = 12,893(2)$, $c = 22,783(2)$ Å, $\alpha = 90,93(1)^\circ$, $\beta = 92,37(1)^\circ$, $\gamma = 96,761^\circ$, $Z = 2$, $D_x = 1,126(1)\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $D_o = 1,12(1)\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (flotação), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 56\text{cm}^{-1}$.

A estrutura foi resolvida pela combinação de métodos diretos com método do átomo pesado (Patterson), que permitiram a localização dos átomos de európio e enxofre. Os demais átomos foram localizados por mapas de Fourier inferença. O refinamento foi processado pelo método de mínimos quadrados com trix completa usando parâmetros térmicos anisotrópicos. O índice de discorancia final é $R = 0,13$. O európio é octaedricamente coordenado por grupos tioianato ligados através do N. Os cátions tetrabutilamonio estão localizados a istâncias superiores a 3,7 Å em relação aos S do anion $\text{Eu}(\text{NCS})_6^{-3}$.

A figura mostra a distribuição dos NCS^- em torno do Eu(III) .



CNPq, Bid - FINEP.

inservate

S.C. 5B - 1 | LACTONAS SESQUITERPÊNICAS DA *Vernonia pedunculata*. João Luis Callegari Lopes, Heloisa S. Selistre e Dionéia C. Rodrigues. (Fac. Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto e Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais da FFO de Ribeirão Preto-USP).

A família Compositae constitui-se em uma das maiores do reino vegetal e sem dúvida alguma no maior da subdivisão Angiospermae. Quimicamente são muito interessantes pela ocorrência de lactonas sesqui- e diterpênicas entre seus metabólitos secundários

Em continuação a nossos trabalhos com *Vernonia Screb*, de sejamos relatar alguns resultados de nossas análises da *Vernonia pedunculata* DC. Do extrato em hexano/acetato de etila, das partes aéreas do vegetal, isolamos duas lactonas sesquiterpênicas: 15-deoxygoyazenzolido e eremantolido C.

Estas substâncias foram isoladas através de cromatografia de adsorção em coluna e identificadas através de espectrometria de infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética nuclear protônica e massa.

Estas duas substâncias foram ensaiadas biologicamente, visando avaliar a atividade "deterrent", sobre *Locusta migratōria* L apresentando um resultado satisfatório.

Para a realização deste trabalho contamos com o apoio financeiro do CNPq e FAPESP.

S. C. 5B-2 | RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA DE FLAVONÓIDES E COMPORTAMENTO

ALIMENTAR DE INSETOS. João Luis Callegari Lopes (Fac. Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP) e Jeffrey B. Harborne (Plant Science Laboratories, Reading University).

Existe considerável evidência que os flavonóides constituem uma importante barreira na alimentação dos insetos e inclusive algumas estruturas são certamente tóxicas aos mesmos. Entretanto, não existem até o momento dados suficientes sobre o efeito de diferentes estruturas de flavonóides sobre os insetos.

Neste trabalho nos propusemos a estudar particularmente o relativo valor "deterrent" de 6- e 8-hidroxiderivados do quercetin (3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavona), bem como de estruturas relacionadas. Foram analisadas as seguintes substâncias: patuletin, patuletin-7-glicosídeo, quercetagetin, quercetagetin-7-glicosídeo, quercetin, gossypetin, gossypetin-3-galactosídeo, corniculatusin, corniculatusin-3-galactosídeo, e rutin.

O isolamento e identificação foram realizados basicamente através de cromatografia em papel e espectrofotometria no UV / visível. A seleção dos vegetais a serem utilizados como fonte dos flavonóides, foi feita com base em referências bibliográficas.

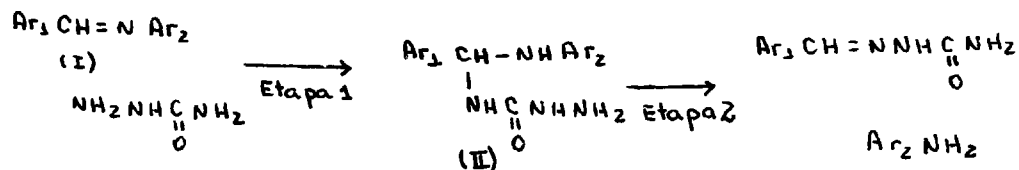
O inseto utilizado nos ensaios biológicos foi *Locusta migratória* L, orthoptera, Acrididae.

Para a realização deste trabalho contamos com auxílio financeiro da FAPESP e CNPq.

S.C. 5B - 3 | ESTUDOS CINÉTICOS DE REAÇÕES DE BASES SCHIFF DO TIPO $Ar_1CH=NAr_2$ CONTENDO 4 e 4' SUBSTITUÍNTES COM A SEMICARBAZIDA. J. Miller, M.G. Nascimento e P.J.S. Moran (Instituto de Química - UNICAMP).

Compostos orgânicos contendo a estrutura geral $Ar_1CH=NAr_2$ são chamados de Bases Schiff. A ligação, $>C=N-$ bem como a $>C=O$, é uma ligação insaturada heteropolar. Reagentes nucleofílicos devem se adicionar ao carbono eletrofílico da $>C=N-$.

Dados cinéticos e conceitos teóricos nos indicaram que a reação processa-se através de um complexo intermediário (complexo de adição) e que a primeira reação é de 2ª ordem e a segunda de 1ª ordem, sendo esta a limitante de velocidade (Ciência e Cultura, 30, Supl., 303 (1978)):



A formação do aduto de adição (II) deve ser facilitada por substituintes da seguinte maneira; tanto no anel benzal, bem como no anel anilínico, a adição deve ser facilitada por aceptores e dificultada por receptores. A eliminação unimolecular do anel anilínico (Etapa 2), deve ser facilitada por doadores no anel benzal e aceptores no anel anilínico. Também prevê-se que aceptores no anel benzal e doadores no anilínico dificultem esta etapa. Prevemos maiores efeitos de substituintes no anel anilínico.

Discutiremos o efeito de vários grupos doadores e aceptores (ex: OMe, e, Cl, Br, OH, COOMe, OAc) nos dois anéis baseado nos dados cinéticos e parâmetros de Arrhenius. Os nossos dados concordam com as considerações acima descritas. (FAPESP).

S.C. 5B - 4 | LIBERAÇÃO DE CARBOIDRATOS E PROTEÍNAS DURANTE A DECOMPOSIÇÃO DE Nymphoides Índica. Bianchini Jr., I. (Universidade Federal de São Carlos) e Toledo, A.P.P. de (Departamento de Química - UFSCar)

Carboidratos e proteínas livres, são substâncias que normalmente encontramos em quantidades relativamente grandes na coluna de águas naturais. Estas substâncias detêm grande importância para a manutenção da vida nos ambientes aquáticos devido suas características altamente energéticas; bem como atuando efetivamente na formação de substâncias húmicas, que por sua vez desenvolvem papel regulador e catalizador em tais ambientes.

Partes destes carboidratos e proteínas livres são liberados através da decomposição de plantas aquáticas (macrofitas) e animais.

O objetivo deste trabalho foi acompanhar a liberação destas substâncias, em função do tempo, e correlacionar tais liberações com a perda de massa da macrofita Nymphoides Índica.

Este experimento contou com duas partes, uma de campo, onde seguindo o método sugerido por ODUM e HEYWOOD, obteve-se a perda de massa da macrófita em seu próprio ambiente. A outra parte, de laboratório, na qual acompanhou-se a liberação de proteínas na água (DO 280/DO 260) recolhendo-se aliquotas periodicamente durante 50 dias. Nesta fase de laboratório também foi acompanhada a liberação de carboidratos na água, pelo método da Antrona, durante o período dos 30 dias iniciais.

Nos primeiros dias notamos que houve uma intensa liberação de carboidratos e proteínas juntamente com uma grande perda de massa da planta.

Após este estágio inicial notamos que houve um decaimento das concentrações de tais substâncias enquanto que a planta continuava a perder grande quantidade de massa.

Podemos ainda observar que tais substâncias são facilmente liberadas após a morte da planta. Estes fatos nos sugerem que após a grande liberação corrida no estágio inicial do experimento, as proteínas e carboidratos sofreram transformações de ordem química e biológica que levaram a formação de substâncias húmicas.

alcalóide

S.C. 5B - 5 | LACTONAS SESQUITERPÊNICAS DOS GÊNEROS EREMANTHUS E HETE
ROCOMA. Walter Vichnewski e Maria Regina Adami (Núcleo de Pesqui -
sas de Produtos Naturais da FFO Ribeirão Preto-USP) e Werner Herz
(The Florida State University).

Em continuação aos estudos químicos de espécies de Compos
tas foram pesquisados os extratos clorofórmicos do *Eremanthus inca*
nus Less. e do *Heterocomma albida* DC.

Do extrato do *E. incanus* foram isolados três guaianólidos:
eremantina, eregoyazina e eregoyazidina e também três germacrano-
lidos: eremanthólidos A, B e C, enquanto que do extrato do *H. al*
bida isolou-se tão somente a eremantina.

Essas lactonas foram identificadas com amostras autênticas
por cromatografia em camada fina e através de seus espectros de in
fravermelho, ressonância magnética de prótons e de massa.

Para a realização deste trabalho contamos com o apoio finan
ceiro do CNPq e FAPESP.

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 6

S. C. 6A - 1 "CONSIDERAÇÕES SOBRE A INFLUÊNCIA TRANS DO DIETIL FOSFITO EM COMPLEXOS DE Ru(II)".

R.L. Sernaglia (CNPq), T.Nakaema (CNPq) e D.W.Franco (IFQSC)

Em sequência a trabalhos anteriores (D.W.Franco e H.Taube, Inorg. Chem., 17, 571 (1978); D.W. Franco, Inorg. Chim. Acta., 82, 273(1979)) estuda-se a associação de $[Ru(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2(H_2O)]^{2+}$ com isonicotinamida (isn) e pirazina (pz). O espectro eletrônico destes derivados apresenta bandas de transferência de carga metal-ligante ($\epsilon > 3 \times 10^3 M^{-1} cm^{-1}$, λ_{max} 370-410nm) na região característica de compostos do tipo trans- $[Ru(NH_3)_4P(OR)_3L]^{2+}$ (L = isn e pz).

Este fato reforça as suposições anteriores de ser o complexo trans- $[Ru(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2(H_2O)]^{2+}$ o produto da reação entre dietil fosfito e aquopentaminrutênio(II). A alteração verificada na posição de bandas do espectro eletrônico, particularmente no sistema trans- $[Ru(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2pz]^{2+}$ sugerem que o pK_1 para o próton do dietil fosfito coordenado deve situar-se entre 3.5 e 4.5.

A influência trans do $p(OH)(OEt)_2$, assim como a extensão do back-bonding $Ru(II) \rightarrow P(II)$ nestes complexos foi avaliada através da determinação da constante de formação da espécie trans- $[Ru(NH_3)_4P(OEt)_2(OH)(pz)]^{2+}$, ($K_{eq} = 14 \pm 2$) a partir da reação entre pz e trans- $[Ru(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2(H_2O)]^{2+}$.

Para a série de monofosfito complexos até então estudados, a extensão do back-bonding" decresce segundo:



(CNPq, FAPESP)

S.C. 6A - 2 | CINÉTICA DE ADIÇÃO DAS ACETILPIRIDINAS AO ÍON NITROPRUSSIANO. Heyde Yukie Murakami (IQUSP) e Henrique Eisi Toma (IQUSP)

O interesse pela síntese de compostos contendo o grupo carbonil oximato na molécula, motivou-nos o estudo da reação entre íon nitroprussiano e os vários isômeros da acetilpiridina. Esta reação de adição foi estudada pela técnica stopped-flow a 25,0°C, em condições de pseudo 1ª ordem, em meio alcalino, à força iônica 0,10 M ajustada com LiClO₄. Durante o processo, constatou-se que a formação dos produtos é precedida pelo aparecimento de intermediário azul com pequenos tempos de vida.

A formação do intermediário envolve o ataque da acetilpiridina na forma enólica ao grupo nitrosilo coordenado, em competição com a adição do íon hidroxila.

A lei de velocidade para o mecanismo proposto tem a seguinte expressão para a constante de velocidade observada (k_{obs}).

$$k_{obs} = Kk_L |py(CO)CH_3| |OH^-| + k_{OH} |OH^-| + k_{-L}$$

Os valores de Kk_L e k_{-L} são respectivamente $161 s^{-1} M^{-2}$ e $0,080 s^{-1}$ para a acetilpiridina com substituinte na posição para; $386 s^{-1} M^{-2}$ e $0,083 s^{-1}$ para o derivado na posição meta e $13,7 s^{-1} M^{-2}$ e $0,047 s^{-1}$ para o derivado em orto. O k_{OH} obtido nas condições experimentais é $0,302 s^{-1} M^{-1}$.

O decaimento do intermediário ocorre devido à dissociação da espécie coordenada pela oxima após a rotação da ligação C-C. Nesta conformação não haveria formação de ligações estáveis entre a oxima e o íon pentacianoferrato devido aos efeitos estéricos dos grupos de vizinhança.

A reação depende tanto da concentração do ligante como da concentração de hidroxila. A lei de velocidade resultante do mecanismo proposto, consistente com o comportamento cinético, leva à expressão:

$$k_{obs2} = \frac{k_d K_T |py(CO)CH_3| |OH^-| + k_{OH} |OH^-|}{1 + K_T |py(CO)CH_3| |OH^-|}$$

Os valores de k_d e K_T determinados são respectivamente $0,062 s^{-1}$ e $1,93 \times 10^3 M^{-2}$ para o derivado em para; $0,050 s^{-1}$ e $300 M^{-2}$ para o derivado em meta e $0,032 s^{-1}$ e $295 M^{-2}$ para o derivado em orto.

A consistência dos mecanismos propostos é verificada através das constantes obtidas em experiências independentes acompanhando o decaimento dos intermediários sintetizados, no espectrofotômetro Cary-14. O mecanismo é ainda confirmado através dos estudos independentes das etapas propostas no mecanismo global. (CAPES-CNPq)

S.C. 6A - 3 PONTES DE HIDROGÊNIO NÃO USUAIS EM COMPLEXOS DE COBRE COM TRIBENZILFOSFINÓXIDO . R.H. de Almeida Santos , J.R. Lechat e R.H.P. Francisco (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP)

A.C. Massabni , durante a preparação de complexos de cloreto de cobre(II) com tribenzilfosfinóxido obteve uma série de compostos cristalinos com variação de cor desde o amarelo claro ,passando pelo laranja até o marrom. Como parte inicial do estudo desta série foram determinadas as estruturas de dois destes complexos, ou seja, o primeiro da série(amarelo) e o último (marrom) .

O complexo de cor amarela cristaliza-se no sistema tetragonal ,grupo espacial $P4_2/n$ com $a = 19,585(2)$, $c = 9,883(1)$ Å , $Z = 2$.

O complexo de cor marrom cristaliza-se no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, com $a = 10,494(2)$, $b = 12,982(2)$, $c = 15,171(3)$ Å , $\alpha = 89,24(2)^\circ$, $\beta = 84,04(2)^\circ$, $\gamma = 81,71(2)^\circ$, $Z = 1$.

Após ambas as estruturas determinadas através de métodos diretos e refinadas da forma usual , verificou-se que o complexo amarelo tinha fórmula molecular $CuCl_4(C_{42}H_{43}P_2O_2)_2$ e o marrom $Cu_2Cl_6(C_{42}H_{43}P_2O_2)_2$.

A estrutura do $CuCl_4(C_{42}H_{43}P_2O_2)_2$ consiste do ion tetraclorocuprato sobre o eixo $\bar{4}$ com distancias Cu - Cl de $2,252(1)$ Å e ângulos Cl - Cu - Cl de $105,2(1)^\circ$ e $111,6(1)^\circ$; e pares de moléculas de tribenzilfosfinóxido arranjadas em torno dos centros de simetria com distância P - O de $1,501(1)$ Å .

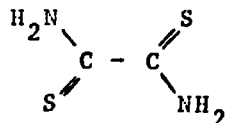
A estrutura do $Cu_2Cl_6(C_{42}H_{43}P_2O_2)_2$ consiste de 2 cobres em torno do centro de simetria ligados através de um cloro (Cl(1)) com distâncias $2,319(1)$ e $2,304(1)$ Å e ângulo Cl(1) - Cu - Cl(1) de $88,8(1)^\circ$ e Cu - Cl - Cu de $91,2(1)^\circ$ cada cobre sendo ainda ligado a 2 outros cloros Cl(2) e Cl(3) , com distâncias respectivamente iguais a $2,184(1)$ e $2,176(1)$ Å e ângulos Cl(1) - Cu - Cl(2) $139,4(1)^\circ$ e Cl(1) - Cu - Cl(3) $98,0(1)^\circ$. O restante da estrutura consiste de pares de moléculas de tribenzilfosfinóxido arranjadas em volta dos outros centros de simetria com distâncias P - O de $1,514(1)$ Å .

Em ambas as estruturas ,do Bis(hidrogeno-Bis(tribenzilfosfinóxido)) tetraclorocuprato e do Bis(hidrogeno-Bis(tribenzilfosfinóxido))di- μ -cloro-tetracloro dicobre(II) , a distância O - O, colocada em torno do centro de inversão, é incomum , na primeira é de $2,351(1)$ Å e na segunda de $2,378(1)$ Å .

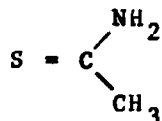
Nos dois casos a distancia O - O é característica de pontes de hidrogênio fortes .

S.C. 6A - 4 | COORDENAÇÃO DA TIOACETAMIDA COM O ÍON PENTACIANO FERRATO(II). Maria S. Takasugi (Depto. Química - UFPR), Henrique E. Toma (I.Q. - USP - São Paulo).

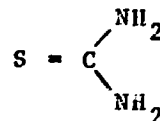
Estã sendo investigado a influência de interações de nature za "pi" em sistemas formados pelos íons metálicos de ferro(II) e rutênio(II) com ligantes nucleofílicos coordenados pelo enxofre do grupo $>C = S$, como:



ditioxamida



tioacetamida

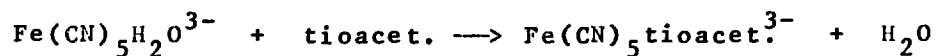


tiouréia

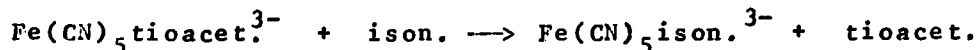
A coordenação da tioacetamida com o íon pentacianoferrato(II) foi estudada em solução aquosa, com excesso de ligante. Os espectros de absorção, na região do visível-ultravioleta, revelaram a existência de uma banda intensa de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$, com máximo em 368 nm e absorvidade molar de $2,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e uma banda fraca, atribuída à transição d-d, ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}(1)$, ao redor de 400 nm.

Os estudos cinéticos foram efetuados em condições de pseudo-primeira ordem, a 25°C com força iônica $0,10 \text{ M}$ ajustada com LiClO_4 .

A reação entre o íon aquopentacianoferrato(II) e a tioacetamida, abaixo esquematizada, foi estudada pela técnica stopped-flow e as medidas foram feitas em comprimento de onda fixo em 440 nm e a constante de velocidade de formação foi de $245 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



As reações de dissociação do pentaciano(tioacetamida)ferrato(II) foram acompanhadas, espectrofotometricamente, no Cary-14 em comprimento de onda fixo em 439 nm. A constante de velocidade de dissociação foi $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e observou-se um comportamento de saturação típica de um mecanismo dissociativo $\text{S}_{\text{N}}1$ para a reação abaixo:



A formação de produtos relativamente estáveis, correspondentes às reações de formação e dissociação, são consistentes com o mecanismo proposto e são similares com o sistema pentaciano(ditioxamida)ferrato(II) estudado por nós anteriormente. (CAPES)

S.C. 6A-5 | ESTUDO DO ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO IÔN Eu
(III) NO COMPOSTO $Eu(tfpo)_4Cl_2|PF_6$. Margarida de Moraes (I.Q.-
USP, São Paulo) e Osvaldo Antonio Serra (Depto. Química da FFCL
de Ribeirão Preto - USP).

O composto aqui estudado foi obtido a partir da mistura de solução metanólica do cloreto de európio(III) e hexafluorofosfato de amônio à qual juntou-se solução metanólica do trifenilfosfinóxido (tfpo) na proporção molar 1:4 (Eu:tfpo). O valor da condutância molar do complexo em nitrometano indica que o tipo de eletrólito é 1:1. O espectro de absorção do composto na região do infravermelho forma evidências para a presença de íon PF_6^- com simetria O_h e coordenação do tfpo ao európio (resultados apresentados no 4º Colóquio de Incentivo à Pesquisa, realizado em São José do Rio Preto, em 1977).

Neste trabalho procuramos estudar os espectros de fluorescência do Eu(III) nesse composto com o objetivo de determinar a microssimetria ao redor do íon Eu(III).

Os espectros de fluorescência foram obtidos através do espectrofluorímetro Perkin Elmer MPF-4, aparelho com dois monocromadores (excitação e emissão), resolução de $\pm 3 \text{ \AA}$ e excitação com uma lâmpada de xenônio de 150 W. Foram obtidos os espectros à temperatura do N_2 líquido e à temperatura de -30°C na região de 520 a 700 nm.

As características principais dos espectros de emissão obtidos são: 1 banda muito fraca na região $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 2 bandas intensas na região $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 2 bandas de maior intensidade e 2 bandas fracas em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e algumas bandas muito fracas na região $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$. Além dessas foram observadas ainda transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$) de baixa intensidade, que normalmente não são observadas ou são muito mal definidas nos espectros de compostos de coordenação com Eu(III).

A análise dos espectros nos permite supor que o composto não deve ser centrossimétrico, pois as transições na região $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (DE) são mais intensas que as $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (DM). Assim, tendo em vista o número de transições em $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ observadas e correlacionando-as com o número esperado para as diferentes simetrias, de acordo com as regras de seleção impostas pela teoria de grupos, conclui-se que a microssimetria mais provável para o íon Eu(III) nesse composto é D_{2d} . (FAPESP)

S.C. 6B - 1 | BLOQUEIO DA EVOLUÇÃO EXTERNA DE *Strongyloides stercoralis* e ANCILOSTOMIDEOS POR PRODUTOS NATURAIS. João Luis Callegari Lopes (Fac.de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto); José Norberto Callegari Lopes, Walter Vichnewski, Ana Maria T.T. Nansi, David dos Santos Filho, Silvio José Sarti, Alfreda W.Thames - (Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais da FFO Ribeirão Preto) e Enio Garcia Goulart (Instituto de Ciências Biomédicas da UFRJ).

Entre as helmintíases endêmicas produzidas por nematódeos que ocorrem no Brasil, a ancilostomose e estrongiloidose ocupam posição destacada. Em certas regiões do país a infestação por tais vermes chega a afetar mais de 50% da população, causando, muitas vezes, processos mórvidos acentuados.

Embora existam agentes quimioterápicos eficazes para o tratamento de tais infestações, a carência de assistência médica e de higiene pública, resulta na persistência das citadas helmintíases e na fácil reinfestação após a cura.

Com o presente trabalho pretendemos relatar os resultados obtidos na pesquisa de agentes profiláticos naturais, de origem vegetal, com o intuito de eliminar ovos e larvas no solo.

Cerca de 500 amostras de extratos obtidos de espécies vegetais foram ensaiadas. Os extratos, preparados com solventes orgânicos tais como hexano, acetato de etila, clorofórmio e etanol, foram ensaiados empregando-se o método de Harada modificado.

Mais de 30 extratos inibiram a evolução externa de nematódeos, sendo que de alguns extratos foram isoladas substâncias puras que apresentaram a mesma atividade dos extratos brutos.

Para a realização deste trabalho contamos com o apoio financeiro do CNPq, FAPESP, COPERTIDE (UFRJ) e CAPES.

S.C. 6B-2 | SÍNTESE DO 1-DINITROFENIL-4-HIDROXIMETILIMIDAZOL: PROBLEMAS DE SÍNTESE - Sergio P. Campana Filho e Gilberto Goissis - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.

Foi demonstrado que apesar das semelhanças estruturais, os ésteres de 4(5)-hidroximetilimidazol(I) e 1-Metil-4-hidroximetilimidazol(II) são hidrolizados por mecanismos bastante diferentes. Enquanto que os ésteres de I na presença de nucleófilos tais como ânion metóxido, hidroxilamina ou hidrazina dão sempre como produto final o ácido livre, os ésteres de II na presença dos mesmos nucleófilos dão respectivamente como produtos finais o éster, ácido hidroxâmico e hidrazida. Como o método de síntese em fase sólida por acoplamento de fragmentos de peptídeos protegidos tem necessidade de processos que possam fornecer peptídeos sob a forma dos derivados mencionados acima, e não havendo ainda métodos gerais para sua obtenção, pensamos em utilizar o sistema formado por I e II e testar sua viabilidade na síntese deste tipo de compostos. Paratanto nos propuzemos a sintetizar o 4(5)-hidroximetilimidazol, como descrito na literatura. Este produto é sintetizado a partir da frutose mais formaldeído em presença de NH_4OH e carbonato básico de cobre. O complexo de cobre formado é destruído por tratamento com H_2S , e o produto final purificado via picrato (PF = $203-206^\circ\text{C}$), transformação do mesmo em cloridrato, cristalização, obtendo-se desta forma um produto com PF = $107-109^\circ\text{C}$. A pureza do produto sintetizado foi verificada por cromatografia de camada delgada em três sistemas de solvente. A síntese do 1-dinitrofenil-4-hidroximetilimidazol foi tentada por métodos já descritos para a síntese de N^{Im} -dinitrofenilhistidina.

Duas sínteses para obtenção de I foram realizadas e ambos os produtos apresentaram o mesmo ponto de fusão para o picrato e cloridrato, mostrando também o mesmo padrão cromatográfico nos sistemas utilizados. Entretanto a reação com 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno realizada nas mesmas condições mostrou um comportamento diferente enquanto que em um caso predomina um produto com $R_f = 0,35$ (n-Hex:AcOEt:AcOH, 4,5:5;0,5) que após purificação em coluna de sílica dá um produto com PF = 159°C , no outro caso obtem-se principalmente um produto com $R_f = 0,19$, no mesmo sistema de solvente, que após purificação por cristalização resultou num sólido cristalino de PF = 250°C . Análise espectroscópica do produto de PF = 159°C mostrou que o mesmo corresponde ao 1-dinitrofenil-4-hidroximetilimidazol cujo espectro de ir é bastante diferente do produto com PF = 250°C . Típicamente o produto com $R_f = 0,35$ quantitativamente 4(5) hidroximetilimidazol enquanto que o produto de $R_f = 0,19$ não é tiolizado. Acetilação de I obtido nas duas sínteses da como produto final derivados que não são distintos por cromatografia. Este produto de síntese é observado independente das condições utilizadas.

Os resultados acima nos levam a pensar que na realidade este método para síntese do 4(5)-hidroximetilimidazol pode levar a uma mistura de dois produtos em proporções que pode ser bastante variável e também que os pontos de fusão do picrato e cloridrato não podem sozinhos serem utilizados como critério de pureza do produto sintetizado. Estudos estão sendo realizados para determinação das estruturas do produto com PF = 250°C .

I.S.

S.C. 6B - 3 | ESTUDOS SOBRE A REATIVAÇÃO DE UMA ENZIMA PROTEOLÍTICA
POR METAIS. Cecília Laluce, Jorge Luiz Pesquero, Rubens Molinari e
Ana Maria Galindo Massabni. (Instituto de Química de Araraquara -
UNESP).

Laluce e Molinari (Biotechnology and Bioengineering, 1979) purificaram uma enzima proteolítica do *Streptomyces aureofaciens*. Esta enzima hidrolisa proteínas e substratos sintéticos de carboxipeptidase A e elastase.

A enzima purificada é armazenada em EDTA e reativado no momento do uso pela adição de metais. Nos estudos realizados até o momento já pudemos observar diferenças de atividade com a reativação por Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} e terras raras.

S.C. 6B - 4

SÍNTESE DE DERIVADOS PIRIDÍNICOS

J. Augusto R. Rodrigues - UNICAMP - Instituto de Química

C.W. Rees - Imperial College - Londres

Estudamos a decomposição térmica de azotetos vinílicos, preparados pela condensação de azidoacetato de etila com aldeídos aromáticos tendo grupos metílicos nas posições orto, que propiciaram um método sintético simples e geral para piridinas C-aneladas sob condições neutras.

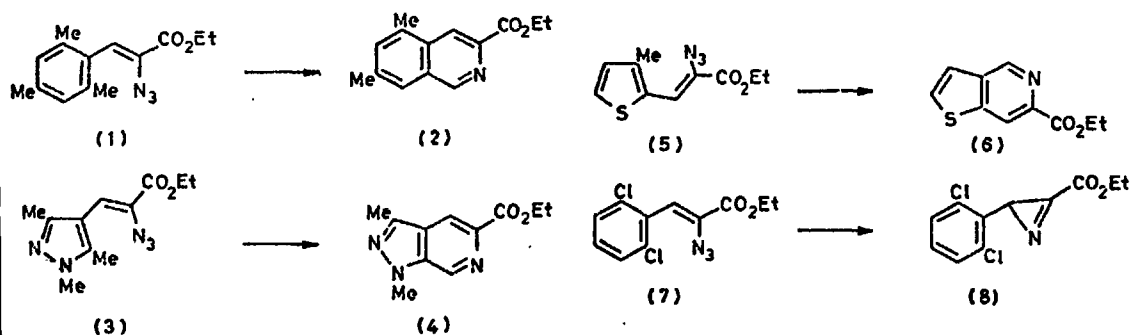
O mesitaldeído condensa com azidoacetato de etila em etóxido de sódio etanólico a 0°C fornecendo o azidocinamato (1) com rendimento de 40%. A sua decomposição sob refluxo em tolueno por 2 horas permite o isolamento, por cromatografia de placa preparativa, de 5,7-dimetilisoquinolina-3-carboxilato de etila (2) (45%). A decomposição é menos limpa e o rendimento inferior, quando realizada em atmosfera de nitrogênio. Por outro lado, quando efetuada em grande diluição e em presença de iodo e acetato de potássio, o isolamento da isoquinolina (2) elevou-se para 92%.

A condensação análoga de 1,3,5-trimetilpirazil-4-carboxaldeído com azidoacetato de etila, forneceu o azidoacrilato (3) (60%) que se decompôs sob refluxo em bromobenzeno (2 horas) para dar o 1,3-dimetilpirazolo[3,4-c]piridina-5-carboxilato de etila (4) (50%). O tiofenoazidoacrilato (5), foi similarmente preparado e termolisado para dar o tiofeno[3,2-c]piridina-6-carboxilato de etila (6) (45%).

É esperada a perda de nitrogênio na decomposição destes azotetos vinílicos, fornecendo a azirina correspondente em equilíbrio com o nitreno vinílico; o nitreno pode inserir-se no grupo metílico adjacente, gerando a 1,2-dihidroisoquinolina que é desidrogenada para dar o produto isolado.

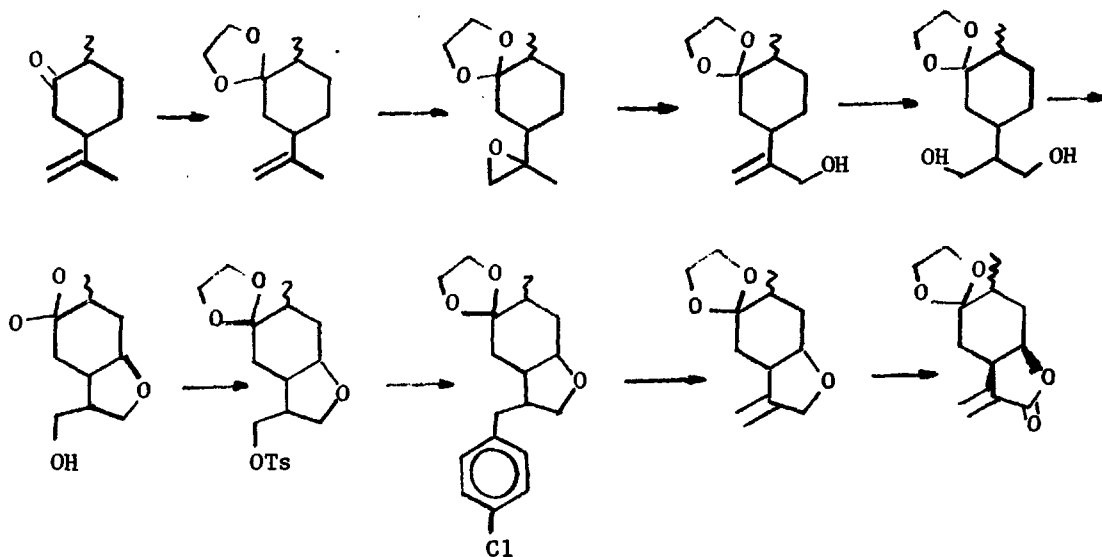
Na decomposição do 2,6-dicloroazidocinamato (7) em tolueno, obtivemos a azirina (8) com 82% de rendimento, o que nos forneceu evidência para termos a azirina como intermediário na termólise destes azotetos vinílicos.

A estrutura para todos os novos compostos foram baseadas em dados espectroscópicos e análise de combustão. Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo o generoso Auxílio Financeiro.



S.C. 6B - 5 | α -METILENO- γ -LACTONAS-COMPOSTOS MODELOS. Timothy John Brocksom
 (Departamento de Química - UFSCar), José Tercio B. Ferreira (Departamento
 de Química - UFSCar).

Um grande número de sesquiterpenos contendo a função α -metileno- γ -lactona, tem sido isolados nos últimos anos (H. Yoshioka, T.J. Mabry e B.N. Timmerman, "Sesquiterpene Lactones", University of Tokyo Press, Tokyo, 1973). Essas lactonas naturais apresentam algumas propriedades biológicas interessantes (G.A. Cordell, in "New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological Biological or Therapeutical Activity", Editores H. Wagner e P. Wollf, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977, pg 54). A complexidade estrutural apresentadas por essas lactonas e a existência de atividade biológica despertou o interesse dos químicos orgânicos sintéticos na síntese desses compostos (S.S. Newaz, Aldrichimica Acta, 10, 64 (1977)). Em nosso laboratório já foi demonstrado a viabilidade de transformar o grupo isopropenílico, existente em muitos monoterpenos naturais, na função α -metileno- γ -lactona (J.T. Barbosa Ferreira e T.J. Brocksom, Ci. e Cult. (Suplemento), vol. 27(7), 152, 1975). Este trabalho teve como objetivo a obtenção de uma α -metileno- γ -lactona na monoterpênica contendo um grupo funcional através do qual poder-se-ia aumentar o número de carbonos para obtenção de sesquiterpenos. O caminho utilizado foi:



A lactona final foi obtida com regio e estereoquímica definida. Pode-se observar que este composto possui uma carbonila cetônica (protegida na forma de cetal) que poderá ser utilizada no aumento do número de carbonos.

(CNPq)

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 7

S.C. 7A-1 | EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO ACETÔNICA. INTERAÇÃO DO CLORETO DE COBALTO(II) COM TRI-n-OCTILFOSFINÓXIDO. C. Melios, M. Molina, J.O. Tognolli e A.C.F. Espelata. (Instituto de Química do Campus de Araraquara, UNESP.)

Em comunicação anterior (Molina *et al.*, Proc. IV Int. Symp. Solute-Solute-Solvent Interactions, Vienna, 1978, pp. 211-213) apresentaram-se resultados associados aos sistemas binários do CoCl_2 com o trifenilfosfinóxido, benzildifenilfosfinóxido, dibenzilfenilfosfinóxido e tribenzilfosfinóxido, em meio acetônico, a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$. A presente comunicação refere-se à continuação dessas investigações. Foi abordado o sistema CoCl_2 -TOPO (TOPO=tri-n-octilfosfinóxido), no meio e temperatura acima referidos. Comparando-se o espectro de absorção do CoCl_2 com aqueles proporcionados pelas diversas misturas CoCl_2 -TOPO (intervalo espectral : 500-750nm) verificou-se claramente a ocorrência de complexação e a viabilidade do estudo espectrofotométrico desse sistema. Dados condutométricos e espectrofotométricos permitiram concluir que os equilíbrios relevantes nele envolvidos são do tipo: $\text{CoCl}_2 + n(\text{TOPO}) \rightleftharpoons \text{CoCl}_2(\text{TOPO})_n$. Encontrou-se que o sistema encerra quatro espécies complexas, nas condições experimentais fixadas. As constantes acumulativas de estabilidade (β_n), determinadas conforme anteriormente descrito (Molina *et al.*, J. Coord. Chem., 7, 133(1978) são: $\log\beta_1=4,10$, $\log\beta_2=7,89$, $\log\beta_3=11,5$ e $\log\beta_4=15,2$. Alcançou-se muito boa compatibilidade entre essas constantes e os dados experimentais que as originaram. Não se constatou relação linear entre $\log K_n$ e $(n-1)$ (K_n = constante sucessiva de estabilidade); esse comportamento é análogo ao observado para os sistemas binários que envolvem o mesmo sal metálico e a maior parte dos fosfinóxidos terciários acima citados. Por outro lado, a comparação dos resultados obtidos para os diversos sistemas CoCl_2 - fosfinóxidos mostra ainda que não há também relação linear entre $\log K_n$ e $\Sigma\sigma^*$ (parâmetros de Taft). Os dados associados a esses sistemas sugerem a ocorrência de mudanças estereoquímica durante a sucessiva formação dos complexos, além de outros efeitos. FAPESP.e CNPq.

S.C. 7A - 2 ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DA NEOLIGNANA 3-ALIL-1-ME
TOXI-4-8-OXO-7-METIL-6-TRIMETOXIFENIL-BICICLO(2,1,3)OCT-2-ENE (C₂₂H₂₆O₆)
M. Mabel M. M. Rodrigues (Instituto de Física e Química de São Carlos)

O cristal , do grupo das Mirandinas , foi isolado pelo Prof R. Braz Filho de URRJ , que também determinou sua estrutura molecular .

A estrutura estereoquímica e cristalina foi obtida pelo método de difração de raios-X , usando-se difratômetro CAD4, Enraf Nonius e radiação monocromatizada K α do cobre .

Dados cristalográficos :

a = 10,869(5) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $D_x = 1,221 \text{ g.cm}^{-3}$
b = 6,940(3) Å $\beta = 95,18(3)^\circ$ Z = 2
c = 13,988(4) Å V = 1050,9 Å³

Sistema : monoclinico ; Grupo espacial : P2₁

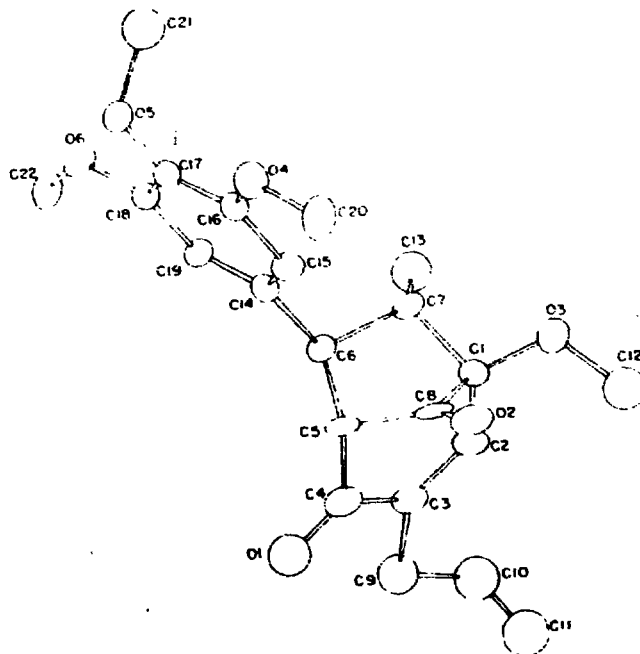
Foram medidas 2147 reflexões independentes , das quais 1367 com $I \geq 3\sigma(I)$ foram utilizadas para a solução da estrutura .

A estrutura foi resolvida por métodos diretos (programa MULTAN - Germain , Main e Woolfson , 1971) e refinada por mínimos quadrados anisotropicamente para os carbonos e oxigênios . Os hidrogênios foram localizados através de considerações de geometria orbital .

O valor final do fator convencional R foi de 0,069 para as reflexões observadas e 0,079 para todas as reflexões .

As distâncias e ângulos de ligação apresentam valores consistentes com os de compostos relacionados e as moléculas encontram-se mantidas apenas por forças fracas de Van der Waals , conferindo à estrutura um movimento térmico bastante elevado .

FAPESP , CNPq , BID-FINEP



S.C. 7A - 3 SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS ATRAVÉS DE RESINAS DE TROCA-IÔNICA

O.A. Serra, R. Carvalho, L.A. Pavanin e L.A. Magazoni
Departamento de Química - FFCL - Ribeirão Preto - USP - S.PAULO

As Terras Raras vêm sendo processadas através de resinas de troca-iônica, desde 1947, logo após estas serem comercialmente produzidas. O processo tornou-se realmente comercial com a utilização de complexantes poderosos como o EDTA, no fim da década de 50. No Brasil, a ex-Orquima S/A, hoje Nuclemon (subsidiária da Nuclebrás), foi uma das principais produtoras mundiais de Terras Raras puras naquela época; hoje entretanto, apesar de produzir cerca de 200 toneladas mensais de Terras Raras em mistura, não mais efetuam a separação das mesmas. Atualmente as Terras Raras são separadas por extração com solventes e/ou resinas de troca-iônica.

Iniciamos com o presente trabalho, pesquisas no sentido de encontrar as melhores condições para a separação em escala de laboratório e semi-industrial. O método empregado é aquele descrito por Spedding, com algumas modificações. São utilizadas colunas de Pyrex (100cm de comprimento x 2,5 cm de diâmetro interno), contendo resina Dowex 50 X-4 (50-100 mesh). O íon retentor é o Cobre (II), o eluente EDTA aproximadamente 10g/l em pH 8,5. A mistura utilizada foi fornecida pela Nuclemon, tendo o concentrado de cloretos a mesma composição em Terras Raras do que a Monazita. Desta mistura o Cério é inicialmente retirado por oxidação do hidróxido a Cério (IV) e dissolução das outras Terras Raras em pH de 3 a 4. O Lantânio não é retirado, permanecendo na mistura. Foram efetuadas várias separações com diferentes concentrações de Lantânio, com e sem íon retentor, observando-se sempre que a presença do Lantânio melhora a separação das outras Terras Raras, notadamente do par Praseodímio/Neodímio.

Entidades financiadoras CAPES(R.C.) FAPESP (L.A.P. e L.A.M.)

S.C. 7A-4 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS DE SÍNTESE DOS HEXAFLUOROARSENATOS DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS E A HEXAMETILFOSFORAMIDA

MELO, S.M. e NASCIMENTO, A.B.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, Fortaleza
Instituto Central de Química da UFPb, João Pessoa

Tem-se observado que variações introduzidas nos métodos de preparação de compostos de coordenação a formação de espécies distintas. Neste aspecto fez-se o uso de diferentes procedimentos de síntese com o objetivo de obter compostos de adição entre hexafluoroarsenatos lantanídicos com a hexametilfosforamida (HMPA).

Os métodos utilizados foram:

1. Preparação direta de hexafluoroarsenatos lantanídicos a partir dos respectivos percloratos hidratados.
2. Formação dos compostos de coordenação dos hexafluoroarsenatos por metátese a partir dos adutos de percloratos lantanídicos com a hexametilfosforamida.
3. Eluindo-se o sal de hexafluoroarsenato de potássio em resina de troca iônica recebendo-se o ácido formado nos correspondentes carbonatos lantanídicos.

Como resultado, verificou-se através de análises químicas, espectros na região do infravermelho e medidas de fluorescência dos compostos de európio que não haviam consideráveis diferenças entre os compostos obtidos segundo os diferentes procedimentos utilizados e cuja formulação, $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{HMPA})$ é condizente com as espécies recristalizadas.

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Organização dos Estados Americanos.

F.S.

S. C. 7A - 5 | "OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE FERRO III EM MEIO NÃO AQUOSO:" F. Galenbeck (Inst. Química USP), I. Joekes (Inst. Química USP) e M. Jafelicci Jr. (Inst. Química Unesp).

Os óxidos de ferro têm grande importância, devido às suas propriedades magnéticas e de adsorção. Estes óxidos vêm sendo estudados desde há várias décadas, por muitos autores. Um objetivo importante foi atingido através do trabalho de Matijević e Sheiner, que obtiveram recentemente preparações de partículas isodispersas, em forma e tamanho. Tais preparações permitem um estudo do efeito das dimensões das partículas sobre as características do óxido coloidal. Esta comunicação descreve uma nova metodologia de obtenção de óxido de ferro coloidal, através da oxidação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em meios não aquosos, e algumas propriedades dos materiais obtidos.

Os sistemas de preparação são constituídos de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -solvente- H_2O_2 ; a reação de oxidação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ tem uma etapa rápida, (ca. 1 hora), em alguns solventes (DMSO, álcool etílico, acetona e dioxano) e é lenta em clorofórmio, onde só há formação de óxido na interface clorofórmio-água oxigenada. O produto de oxidação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mantém-se estável e disperso em etanol e DMSO, mas agrega e sedimenta nos demais solventes utilizados. A coloração dos óxidos é diferente em preparações usando diferentes solventes. Os óxidos foram submetidos à secagem branda, (70°C), resultando pós em que foi determinado o teor de ferro usando-se o método colorimétrico com ortofenantrolina; foram obtidos teores de Fe subestequiométricos. A secagem dos óxidos obtidos em DMSO exige condições drásticas; a evaporação do solvente a 60°C , 30 mm Hg produz uma dispersão viscosa que, ao ser dialisada com água gelifica, sofre sinérise e coagula. Espectros de absorção no infravermelho (Perkin Elmer 180) dos pós obtidos por secagem e dispersos em Kel F mostram a presença de água e solvente retidos nos óxidos. Difractogramas de Raios-X (Rigaku) não apresentam picos de difração discretos, indicando que as partículas de óxido são muito pequenas, ou amorfas, ou ambas. Óxido obtido em etanol foi examinado por microscopia eletrônica de transmissão (Siemens Elmiskop I), que revelou a presença de partículas de dimensões uniformes e ausência de difração de elétrons, confirmando o caráter extremamente amorfo das partículas. Por outro lado, quando o óxido é obtido em etanol e dialisado contra água formam-se estruturas aciculares que dão diagramas de difração. Estes óxidos têm um ponto isoelétrico a pH 7,15 (+0,05) determinado por microeletroforese (Rank Brothers), e são coagulados por adição de sais, sem obedecer a regra de Schulze-Hardy. Dos resultados expostos concluímos: a) É possível obter Fe_2O_3 coloidal estável em meio não aquoso, isodisperso; b) Os solventes utilizados são adsorvidos pelos óxidos; c) O teor de Fe II nos óxidos é menor que 0,3% do teor de Fe III; d) Os óxidos são amorfos, podendo formar microcristais em contato com água; e) O solvente do sol orgânico é facilmente trocado com água; f) O pH isoelétrico difere dos óxidos obtidos por outros métodos. (Indústrias Gessy Lever Ltda e CNPq).

hidroxido

S.C. 7B - 1) PRODUÇÃO DE ^{51}Cr LIVRE DE CARREGADOR A PARTIR DE VANÁDIO IRRADIADO COM DEUTÉRIOS.

JOSÉ FÉLIX MANFREDI, CAROL HELLINWORTH COLLINS e KENNETH E. COLLINS (Instituto de Química, UNICAMP).

Uma pequena lâmina de vanádio de alta pureza foi irradiada no ciclotron com deuteron, apresentando a seguinte reação nuclear:



O cromo-51 resultante apresenta meia-vida de 27,3 dias e pode ser removido pelo ataque da amostra com ácido nítrico e co-precipitação do cromo com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$, removendo-se o vanádio com o sobrenadante. A subsequente dissolução do precipitado com ácido libera o cromo para a solução, podendo ser repetido o ciclo precipitação-dissolução por algumas vezes, até completa eliminação do vanádio presente na amostra.

Caso seja usado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na precipitação, o ferro pode ser separado por extração com éter. No caso de ser preferido o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, o zinco pode ser removido por cromatografia de troca aniônica, em meio clorídrico, permitindo a eluição do ^{51}Cr (III).

A solução de cromo obtida é evaporada e tratada de acordo com a finalidade de sua produção.

(Financiamento: FAPESP)

S.C. 7B - 2 CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO ELETROQUÍMICO DE ENERGIA: II. A PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE HIDROGÊNIO*. Admir Carubelli, Ernesto Rafael González e Luis Alberto Avaca. (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

O problema da produção eletrolítica de hidrogênio tem sido amplamente estudado e, de certa forma, resolvido a nível tecnológico já que existem plantas geradoras em funcionamento em diversos lugares do mundo. Porém, o desenvolvimento local de tais sistemas apresenta um grande número de problemas específicos que requerem solução. Alguns desses problemas foram abordados pelo Grupo de Eletroquímica de São Carlos (USP) e suas conclusões tem contribuído substancialmente ao esclarecimento de diversos aspectos básicos e operacionais ligados à geração de hidrogênio.

Os trabalhos realizados foram os seguintes:

- Estudo eletroquímico das reações de evolução de hidrogênio (REH) e de oxigênio (REO) sobre materiais convencionais (aço doce e aço níquelado respectivamente) num reator de laboratório que reproduzia as conclusões de funcionamento de um eletrolizador uni-polar, em soluções aquosas de KOH 28%.
- Pesquisas sobre materiais alternativos que mostrem um maior efeito eletrocatalítico para a REH e a REO, e desenvolvimento de métodos para a avaliação do desempenho desses materiais sob condições semelhantes às de funcionamento de um eletrolizador.

Os resultados da primeira parte do trabalho mostraram que os parâmetros de Tafel para a REH e a REO dependem fortemente da história previa do eletrodo e que os sobrepotenciais correspondentes a densidades de corrente operacionais podem ser substancialmente diminuídos por pré-tratamentos adequados de superfície eletródica. Em particular, foi observado que a REO se processa sobre uma superfície de óxidos de níquel os quais apresentam maior estabilidade quando são previamente formados através de pré-tratamentos eletroquímicos específicos.

Estudos cinéticos realizados na segunda parte do trabalho mostram que a atividade eletrocatalítica de diversos materiais convenientemente pré-tratados, frente a REH, segue a sequência:

$Fe > Ni Ox > Aço doce \sim Ni - Co > W > Ni$

Entretanto, experiências de operação continuada mostraram que a atividade inicial de alguns desses materiais diminui com o tempo de eletrólise e que, após 70 horas de funcionamento, as diferenças de comportamento podem ser consideradas mínimas. Isto sugere a necessidade de pesquisas aprofundadas sobre estados superficiais estáveis.

*Projeto patrocinado pela Financiadora de Estudos e Projetos (Convênio FINEP IF/669).

S.C. 7B - 3 | IDENTIFICAÇÃO DO ION AZOTETO POR "SPOT TEST". Morena Pinto Peters (Instituto de Química da Universidade de São Paulo) e Eduardo Almeida Neves (Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

Desenvolveu-se um "spot test" em gota pendente, captando-se numa gota de cobre (II) o HN_3 liberado por acidulação da amostra. Chegou-se a um limite de identificação de 5γ e limite de deluição de 1: 10000, com base na formação de CuN_3^+ , fortemente colorido (λ_{max} 275 nm). Numa posterior modificação, usou-se na gota pendente, uma solução de cobre (II) com piridina, alcançando-se o dobro da sensibilidade ($2,5\gamma$). O método proposto apresenta sensibilidade de algo mais que o método mais sensível descrito na literatura (Feigl, com Fe^{3+}) com a vantagem adicional de lidar com soluções muito estáveis, não sujeitas à hidrólise, como as de ferro (III).

S.C. 7B - 4, ANÁLISE DE ESPÉCIES ORGÂNICAS DO CARBONATO DE BÁRIO-¹⁴C

Maria Giuliana Ferris e Kenneth E. Collins (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Os efeitos radiolíticos causados pelas partículas beta, emitidas no decaimento nuclear do ¹⁴C, foram estudados no carbonato de bário marcado com ¹⁴C. As partículas beta podem interagir com os elétrons orbitais das moléculas do meio material, produzindo espécies eletronicamente excitadas ou ionizadas. Os efeitos estão associados com a conversão de energia de excitação eletrônica em energia vibracional, suficiente para quebrar certas ligações químicas.

O processo de radiólise que ocorre no carbonato de bário-¹⁴C, origina a formação de espécies precursoras, que em meio aquoso, formam ácidos orgânicos marcados com ¹⁴C.

Dissolveram-se quantidades determinadas de carbonato de bário-¹⁴C em meio ácido. Para a separação cromatográfica, as espécies em solução foram eluídas com água deionizada, sob fluxo de 20 ml/h em duas colunas cilíndricas ligadas em série (5,5 x 1000 mm cada uma) empacotadas com resina Bio Rad AG 50W-X8, malha < 400, na forma H⁺. A resina de troca catiônica, neste caso, funciona como rede de exclusão, além de sua função normal de adsorção.

A detecção e identificação das espécies foram feitas por métodos radiométricos e refratométricos. Inicialmente, o eluído passa pela cela do refratômetro diferencial, o qual indica a diferença entre o índice de refração do eluente e do eluído. Em sequência, o eluído é coletado em frações, às quais adicionamos "cocktail" de cintilação líquida, para medir a atividade beta e obter o radiocromatograma correspondente ao refratograma.

As análises de diversas amostras de carbonato de bário-¹⁴C, observamos que houve formação de ácido fórmico-¹⁴C, ácido acético-¹⁴C e oxálico-¹⁴C.

(Auxílio financeiro: CNPq e UNICAMP).

S.C. 7B - 5 | CINÉTICA QUÍMICA E ELETROQUÍMICA. Carlos V. D'Alkaine
(Grupo de Eletroquímica - Departamento de Química - UFSCar).

Todos os tratamentos existentes (1,2,3) introduzem a dependência com o potencial na cinética eletroquímica através da teoria do complexo ativado. Na realidade fazem aparecer o potencial elétrico como influenciando o potencial eletroquímico dos reagentes e do complexoativado. Entretanto, no tratamento comum da cinética química, as equações cinéticas são um fato experimental que somente depois encontra a explicação na teoria das velocidades absolutas (4). Surpreendentemente, não se tem seguido o caminho experimental na eletroquímica, o que tem tradicionalmente complicado o significado dos parâmetros determinados. A formulação existente complica também a compreensão das limitações da cinética eletroquímica e suas particularidades, apesar de que a nova variável (o potencial) é mensurável e a velocidade de reação é diretamente determinável (a densidade de corrente).

No presente trabalho, a equação cinética eletroquímica (equação de Tafel-Volmer^(5,6)) é obtida após a introdução empírica do potencial na formulação da cinética química. Isto permite uma clara interpretação dos parâmetros a determinar e sua dependência com o potencial e/ou o eletrodo de referência. Se analisa, em particular, o tratamento para o caso de um eletrodo metálico em solução que não contenha seus íons, caso típico dos problemas de corrosão.

Bibliografia

1. K.J. Vetter "Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects". Academic Press. N. Y. 1967.
2. B.E. Conway "Theory and Principles of Electrode Processes.
3. P. Delahay "Double Layer and Electrode Kinetics". Interscience Publisher. J. Wiley & Sons Inc. N.Y. 1965.
4. H. Eyring, S. Glasstone, K.J. Laidler J. Chem. Phys. 7, 1053 (1939).
5. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik. Chem. 150A, 203 (1930).
6. J. Tafel, Z. Physik. Chem. 50, 641 (1905).

SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 8

S.C. 8A - 1 DESENVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ^{57}Co E ^{58}Co , NA FORMA "LIVRE DE CARREGADOR", A PARTIR DE ALVOS DE NÍQUEL IRRADIADOS.

LUIZ FERNANDO LOPES GUIMARÃES (FFORP-USP, Faculdade de Farmácia e Odontologia de Ribeirão Preto - USP) e KENNETH E. COLLINS (Instituto de Química da UNICAMP).

O ^{57}Co e ^{58}Co , na forma "livre de carregador", são usualmente obtidos a partir de alvos de níquel irradiados, respectivamente, no ciclotron e no reator nuclear.

Desenvolvemos um procedimento que além de obter estes dois radionuclídeos na forma "livre de carregador" possibilitou a eliminação das impurezas metálicas as vezes presente. Estas impurezas são provenientes do próprio alvo de níquel (tais como cobre, ferro e zinco) ou produzidas durante a irradiação (tais como ^{55}Fe e ^{65}Zn). A separação do radiocobalto de níquel e de seus contaminantes foi realizada em uma coluna de vidro contendo resina de troca aniônica. O sistema eluente constou de soluções de ácido clorídrico em várias concentrações. O radiocobalto na forma "livre de carregador" foi eluído em ácido clorídrico 4 M.

Para casos em que precisamos de um alto grau de pureza, uma segunda etapa cromatográfica deve ser incluída. Nesta etapa utilizamos outra resina de troca aniônica e soluções de metanol e ácido clorídrico concentrado como eluente. A presença do solvente orgânico aumentou a estabilidade dos complexos destes metais. Portanto a concentração de ácido clorídrico utilizada na solução eluente pode ser bem menor. Isto evita a presença de impurezas, que provavelmente poderiam ser produzidas através de uma hidrólise ácida da resina.

S.C. 8A - 2 ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DA EUSIDERINA (C₂₂O₆H₂₆)
M.Mabel M.M. Rodrigues (Instituto de Física e Química de São Carlos)

A eusiderina (7-alil-2-trimetoxifenil-3-metil-5-metoxi - benzodioxano(1,4)) constitui um raro exemplo estrutural de uma neolignan com núcleo benzodioxano, tendo sido isolada inicialmente por Hobbs e King a partir de Eusidero xylon zwageri (Laureaceae) e mais recentemente por Gottlieb e col. em extratos de Aniba sp.14 e Licaria s 6 (Laureaceae).

Dados cristalográficos:

a = 5,388(1) Å	$\alpha = 109,11(1)^\circ$	V = 1012,4 Å ³
b = 13,263(1) Å	$\beta = 96,86(1)^\circ$	D _x = 1,268 g.cm ⁻³
c = 15,143(1) Å	$\gamma = 91,87(1)^\circ$	Z = 2

Sistema : triclinico ; Grupo espacial : P1

A estrutura estereoquímica e cristalina foi obtida pela aplicação do método de difração de raios-X. Usou-se difratômetro Enraf-Nonius CAD4 e radiação monocromatizada K α do cobre.

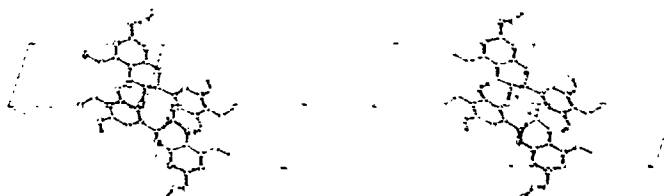
Foram medidas 4322 reflexões independentes das quais 2677 com I \geq 3 σ (I) foram utilizadas para a resolução da estrutura.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos (programa MULTAN (Germain, Main e Woolfson 1971)) e refinada anisotropicamente para os carbonos e oxigênios. Os hidrogênios foram posicionados através de considerações de geometria orbital e o valor final do fator R convencional foi 0,052 para as reflexões observadas e 0,065 para todas as reflexões.

As distâncias e ângulos de ligação são consistentes com os valores usuais encontrados na literatura.

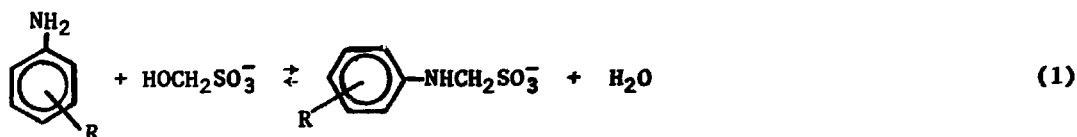
A estrutura cristalina da eusiderina constitui em interessante exemplo de cela unitária do grupo espacial P1, com duas moléculas independentes mas relacionadas aproximadamente por um pseudo centro de simetria.

FAPESP, CNPq; BID-FINEP



S.C. 8A - 3 | DETERMINAÇÃO COMPUTACIONAL DOS PARÂMETROS CINÉTICO-TERMODINÂMICOS
RELACIONADOS COM A SÍNTESE DE DERIVADOS ANILINOMETANOSSULFÔNICOS SUBSTITUÍDOS.
Orlando Fatibello Filho e Romeu Cardozo Rocha Filho (Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos)

A síntese dos derivados anilinetanossulfônicos substituídos (AMS) pode ser representada pela equação geral (C. CAPELLOS & B.H.J. BIELSKI, *Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution*, N.Y., Wiley & Sons, 1972, p. 43):



onde R = H, m - CH₃, p - CH₃, p - OCH₃, m - Cl e p - Cl. Estas reações, que foram estudadas para diferentes temperaturas na faixa de 5 a 60°C, apresentam cinética de segunda ordem e de pseudo-primeira ordem para os seus sentidos direto e inverso, respectivamente, sendo que pode-se deduzir a seguinte expressão final para obtenção da constante de velocidade de formação, k_f:

$$\frac{2,303}{(a^2 - x_e^2)} \log \left\{ \frac{x_e (a^2 - x_e)}{a^2 (x_e - x)} \right\} = k_f t \quad (2)$$

onde x_e é a concentração molar do derivado AMS no equilíbrio, x a sua concentração no tempo t e a a concentração inicial dos reagentes. Os valores de k_f para as diferentes temperaturas permitem a determinação da energia de ativação, de acordo com a expressão de Arrhenius:

$$\ln k_f = \ln A - E_a / RT \quad (3)$$

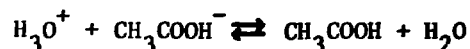
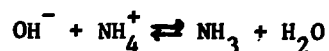
Através das concentrações de equilíbrio determina-se, para a eq.(1), os valores da constante de equilíbrio, K_{eq}, os quais permitem a obtenção da entalpia de reação utilizando-se a isócara de Van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = \text{cte.} - \Delta H / RT \quad (4)$$

As equações (2), (3) e (4) acima correspondem à equação de uma reta, f(x)=α+βx. Assim os valores dos coeficientes linear e angular podem ser determinados através de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Para tal foi escrito um programa em linguagem FORTRAN IV para o computador HP-2100A da UFSCar, ue, além de determinar os valores de α e β, determina a variância dos dados em como os desvios padrões de α e β.

(O programa será fornecido aos interessados mediante solicitação).

A idéia de relaxação consiste em perturbar uma reação química , inicialmente em equilíbrio , por uma súbita mudança de algum parâmetro físico do qual o valor da constante de equilíbrio dependa. O sistema, tendo sido perturbado, relaxa para atingir um novo estado de equilíbrio e o tempo necessário para atingi-lo é denominado "tempo de relaxação". Para condutores metálicos e reações do tipo



esse tempo é extremamente rápido.

Em nosso trabalho estamos interessados em aplicar equações do eletromagnetismo para estudar o problema da relaxação nestas reações, quando perturbadas por um impulso de campo elétrico.

Os critérios que tornam válida a aplicação destas equações serão obedidos, de forma que deveremos tratar de sistemas homogêneos e isotrópicos , caracterizados por certas propriedades que independem do tempo, e que devem obedecer estritamente a lei de Ohm.

A aplicação destas equações poderá nos fornecer informações sobre propriedades do meio, como a constante dielétrica e a suscetibilidade elétrica (CAPES-PICD).

* Endereço permanente: Departamento de Química - UFPe.

REFERÊNCIAS

1. K.J. Laidler, Reaction Kinetics, Pergamon Press, 1966.
2. G.W. Castellan, Physical Chemistry, Addison-Wesley, 1971.
3. J.R. Reitz e F.J. Milford, Foundations of Eletromagnetic Theory, Addison - Wesley, 1964.
4. J.A. Stratton, Eletromagnetic Theory, McGraw-Hill, 1941.
5. M. Eigen, Disc. Faraday Soc., 17, 194 (1954).

F.S.

S.C. 8B-1 | EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS DE PLANTAS AQUÁTICAS - UMA COMPARAÇÃO DE MÉTODOS. Bianchini Jr., I., (Universidade Federal de São Carlos), Toledo, A.P.P., (DQ - Universidade Federal de São Carlos) e Sousa, J.A., (DQ - Universidade Federal de São Carlos).

Carboidratos solúveis presentes em materiais biológicos tem sido determinados preferencialmente pelos métodos da antrona e do fenol-ácido sulfúrico. Existem na literatura vários trabalhos sobre influência da temperatura e da concentração dos reagentes em cada um desses métodos nas comparações entre eles e sobre a influência dos processos de extração não estão ainda completamente explorados.

Neste trabalho é relatada a influência da extração por água, a 50 e 80°C, etanol 80% e oxalato de amônio a 0,5 e 5% a 50 e 80°C, na determinação de carboidratos das seguintes macrofitas: *Eichhornia sp* (aguape) *Mayaca sellowiana* e *Nymphoides indica*. A extração foi realizada com os solventes acima indicados, por refluxo por 2 horas e a determinação efetuada pelo método da antrona. Os resultados permitiram concluir que a extração com oxalato de amônio (0,5% a 50°C) é a mais eficiente.

Estudou-se também a influência da temperatura na determinação por antrona em presença e ausência de tio ureia, na determinação de vários carboidratos a vários níveis de concentração, e os resultados são comparados com os obtidos pelo método fenol-ácido sulfúrico. Para este propósito foram preparadas soluções a várias concentrações dos seguintes carboidratos: glucose, frutose, lactose, sacarose, dextrose e maltose.

Os resultados obtidos mostram diferenças significativas entre vários dos parâmetros analisados.

S.C. 8B - 2 | ATIVIDADE MÁLICA MICELAR DO *STREPTOMYCES AUREOPACIENS*.
Cecília Laluce, Sandra Regina P. Gouveia, Rubens Molinari e Alírio
de Carvalho. (Instituto de Química de Araraquara - UNESP).

Foi estabelecido um meio que permite a obtenção de extrato micelar rico em atividade málica dependente de NAD e NADP (Ciência e Cultura 26: 378, 1974). No presente trabalho determinamos os parâmetros cinéticos dessas atividades por método colorimétrico e ultravioleta.

O extrato micelar bruto mostrou-se capaz de atuar como enzima indicadora na determinação da atividade de transaminase.

S. C. 8B - 3 | FOTOSSOLVÓLISE DE 1-ACIL-1-PEPTIDIL-5-BROMO-7-NITROINDOLINA: APLICACÃO EM SÍNTESE DE PEPTÍDEOS; Angelina S. Orlandi e Gilberto Goissis (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

A procura de novos métodos de proteção para α -carboxila de aminoácidos em síntese de peptídeos, e a necessidade de novos métodos para a obtenção de fragmentos protegidos de peptídeos na forma de ésteres, hidrazidas, amidas ou ácidos livres nos levou a estudar a reação de fotossolvólise de 1-acil e especialmente 1-peptidil derivados da 5-bromo-7-nitroindolina (H-Bni). Estudos anteriores com 1-aminoacil, 1-dipeptidil e 1-tetrapeptidil derivados mostraram sofrer fotossolvólise de modo rápido e eficiente no entanto alguns problemas foram observados quando o nucleófilo não é água. Para todos os derivados estudados a reação de fotoalcolise (Metanol ou Alcool benzílico) mostrou reações quantitativas mas o produto final é formado por uma mistura de ácido livre e éster. A mesma reação com os dipeptidil derivados além da partição de produtos, apesar da liberação de H-Bni ser quantitativa o rendimento total em dipeptídeo liberado esta sempre ao redor de 80%. Devido a estes problemas resolvemos estudar alguns aspectos da reação na expectativa de poder minimizá-los para uma aplicação mais eficiente em síntese de peptídeos. Estes estudos foram feitos utilizando o 1-acetil-Bni, sintetizado como descrito na literatura, caracterizado por análise elementar, espectroscopia de uv, ir e rnm. Fotólises foram realizadas em um sistema de geometria fixa com uma lampada de iluminação de mercúrio com bulbo em frascos de fotólise termostatizado. Toda a vidraria empregada foi de pirex. As reações fotolíticas foram feitas em CH_2Cl_2 : Diox (5:10) com concentrações de água variável ($1,79$ a $1,53 \times 10^{-4}\text{M}$). Estudos do efeito da temperatura foram feitos no intervalo de 20 a 40°C com uma concentração de água de $1,79\text{M}$. As cinéticas foram medidas tanto pelo desaparecimento da 1-acetil-Bni em 343 nm ou aparecimento de H-Bni em 438 nm . Análise dos peptídeos e hidrólises foram feitas em um analisador Beckmann modelo 120-B.

O estudo do efeito da temperatura mostrou que praticamente não há nenhuma dependência da constante cinética neste intervalo de temperatura estudado sendo a energia de ativação do processo bastante pequena ($< 5\text{ Kcal.}$) A dependência da reação em função da concentração de nucleófilo (H_2O) entre $1,79$ e $1,53 \times 10^{-4}\text{M}$ também não foi muito significativa visto que uma diminuição de 70% na concentração do nucleófilo leva a um decréscimo da constante observada apenas por um fator de 1,8. Adição de ácido trifluoroacético nas reações realizadas em pequenas concentrações de nucleófilo ($1,53 \times 10^{-4}\text{M}$) induz a um aumento na constante observada por um fator de 2 quando comparada com a mesma reação na ausência de ácido. Hidrólise e análise de aminoácidos do produto de fotoalcolise dos 1-dipeptidil derivados mostrou que o dipeptídeo é liberado quantitativamente, sendo 80% na forma de ácido livre mais ester e o restante 20% sob a forma de um produto negativo para ninidrina que por hidrólise com $\text{HCl } 6\text{ N}$ da origem aos aminoácidos livres.

Estes resultados descritos acima, mais o fato de que 1-acil para ou meta nitro derivados da indolina são consumidos pelo processo de fotólise sem formação de produtos de solvólise indicam que o nitro grupo na posição orto não faz parte apenas do cromforo fotoexcitado, mas participa diretamente na formação de um intermediário bastante reativo. Um mecanismo plausível envolvendo a participação do nitro grupo seria a formação de um intermediário covalente originado por decaimento do estado fotoexcitado com a transferência do grupo acila da indolina para um dos oxigênios do nitro grupo formando uma espécie de ester ativado que subsequentemente sofre o processo de solvólise. Este intermediário também explica os 20% de produto negativo para ninidrina, que provavelmente é a dicetopiperazina, encontrada com certa frequência como produto secundário em síntese de peptídeos.

S.C. 8B - 4 | FORMAÇÃO FOTOQUÍMICA DE LIGAÇÕES CRUZADAS EM POLIBUTADIENO NA PRESENÇA DE ACETONA - Marco-A. De Paoli e Mára Zeni (Instituto de Química-UNICAMP) Caixa Postal 1170 - Campinas - SP - 13.100.

Nos últimos anos o interesse em estudar processos fotoquímicos em polímeros tem aumentado. Inicialmente, muitos trabalhos foram feitos na área de fotodegradação e fotooxidação de polímeros; atualmente, reações fotoquímicas tem sido utilizadas com muita frequência para induzir modificações em polímeros por meio de enxerto (Grafting) ou de formação de ligações cruzadas (Cross-Linking). Estas técnicas permitem a síntese de novos polímeros com a modificação das propriedades. Um grande número de publicações a respeito da formação fotoquímica de ligações cruzadas usando fotosensibilizadores tem aparecido nos últimos anos. Na verdade nestes trabalhos o termo fotosensibilizador tem sido usado impropriamente pois a maioria dos sensibilizadores usados atuam como iniciadores de reações, através de radicais livres, e deveriam ser chamados de fotoiniciadores. O uso do método fotoquímico se prende não só a tentativa de criação de sistemas poliméricos fotoativos (como por exemplo materiais que possam ser curados por irradiação com luz), como também ao baixo consumo energético de processos fotoquímicos. O polibutadieno (PB) é usado em larga escala tanto na forma pura, como copolimerizado de diversas formas, tais como SBR, ABS, etc. O processo primário de dissociação da acetona quando irradiada produz os radicais $\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{OCCH}_3$. Baseados nisso utilizamos a acetona como fonte de radicais livres para, através da fotólise, iniciar a formação de ligações cruzadas no PB. Uma solução de PB em CHCl_3 contendo acetona foi irradiada com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (PHILIPS HPL-N125U), adaptada de acordo com M.A. De Paoli e C.F. Rodrigues (Química Nova, 1(1), 16 (1978)). O gel formado é precipitado em etanol e filtrado. O solvente é evaporado a seco para verificação da permanência de PB não reagido o tempo de irradiação para a formação do gel é da ordem de 90 minutos.

Observa-se no IR uma redução na intensidade da banda de estiramento C=C correspondendo a uma redução aproximadamente 25% de insaturação no polímero. Utilizando-se diferentes razões molares cloroformio/acetona observa-se um consumo maior de acetona quanto menor a razão e maior consumo de cloroformio, no caso de maior razão de acetona.

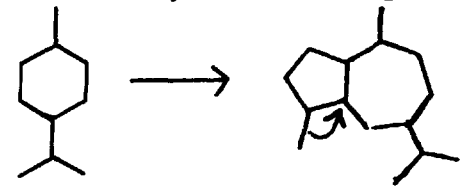
A fotólise de PB durante 120 minutos, em solução de cloroformio, sem acetona, não leva a formação do gel. O método apresentado constitui um novo método de formar ligações cruzadas por meio de fotólise de polímeros insaturados.

CNPq-CAPES/PICD.

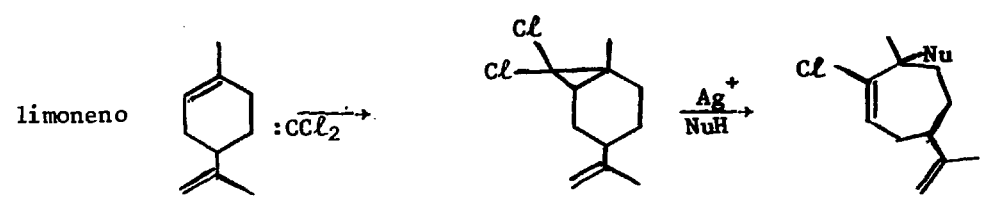
S.C. 8B-5 | ADIÇÃO DE DICLOROCARBENO A LIMONENO. Timothy John Brockson (DQ-UFSCar), Vilma A. Rodrigues e Yusef B. Awad (DQ-UFSCar)

Alguns sesquiterpenos α -metileno- γ -butirolactônicos apresentam uma variedade de grande de atividades biológicas. Ao mesmo tempo o seu isolamento de fontes naturais em quantidades suficientes é anti-econômico, sugerindo assim a sua síntese total ou parcial. Como matéria prima podem ser indicados os monoterpenos abundantes dos óleos essenciais de plantas Brasileiras.

Mais especificamente propõem-se a síntese dos guaianólidas e pseudoguaianólidas a partir de p-mentanos como representado a seguir:



Uma análise sintética demonstra a viabilidade desta transformação através da expansão do hexanel e subsequente anelação de um pentanel. A expansão do anel pode ser feita por adição de diclorocarbeno e rearranjo do norcarano produzido.



Neste estudo inicial reagiu-se limoneno (e α -terpineol) com diclorocarbeno para investigar a regioquímica e estereoquímica. A reação de adição de diclorocarbeno ocorre seletivamente na dupla ligação tri-substituída com formação do produto indicado no esquema. Em seguida é formado o produto de duas adições, como demonstrado em reações estudadas detalhadamente a 45°C e 60°C.

Pelos resultados obtidos demonstramos a possibilidade de obter o mono diclorociclopropil-limoneno puro e em bom rendimento.

S.C. 8C - 1 | COMPLEXOS DE CROMIO(III) COM LIGANTES OXIGENADOS MONODENTADOS. Antonio Carlos Massabni, Marian Rosaly Davolos, Maria Pedrina Dalponte Mattioli, Vania Martins Nogueira e Adriane Castro Pereira (Instituto de Química de Araraquara).

O presente trabalho é parte de um amplo projeto de estudos e caracterização de complexos sólidos de ligantes oxigenados monodentados (fosfinóxidos, arsinóxidos, piridina-óxidos, aminóxidos, etc) com íons metálicos de transição [Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), etc].

Neste trabalho são descritos os métodos de preparação e as propriedades de complexos sólidos envolvendo como ligantes trifenilfosfinóxido (tfpo), tribenzilfosfinóxido (tbpo), trifenilarsinóxido (tfa₃o), piridina-óxido (py-o) e trimetilaminóxido (tmao) e como sais metálicos o cloreto, o tiocianato, o nitrato e o perclorato de cromo(III).

Na preparação dos complexos sólidos foram utilizados solventes anidros (etanol, benzeno, acetona, etc) variando-se a proporção metal:ligante de 1:2 até 1:6.

Foram obtidos os seguintes complexos: CrCl₃.3(tfpo), CrCl₃.4(tfa₃o), CrCl₃.6(tmao), CrCl₃.4(py-o), Cr(NCS)₃.4(tfpo), Cr(NCS)₃.3(tfa₃o), Cr(NCS)₃.6(tfa₃o), Cr(NCS)₃.-(tbpo), Cr(NO₃)₃.2(tfpo), Cr(NO₃)₃.4(tfa₃o), Cr(NO₃)₃.6(tmao) e Cr(NO₃)₃.6(py-o). O complexo de Cr(NCS)₃ com tbpo não foi ainda analisado.

O metal foi analisado como cromato, por espectrofotometria de absorção e em alguns casos foi feita a análise gravimétrica dos ânions cloreto e nitrato.

Os compostos estão sendo caracterizados por medidas de condutância, pontos de fusão, momentos magnéticos, espectroscopia eletrônica e vibracional (infravermelho).

Os dados obtidos até o presente, indicam que os complexos são todos octaédricos e que os ânions Cl⁻, NCS⁻ e NO₃⁻ podem estar coordenados ou não. A coordenação do NCS ao Cr(III) é através do N e o nitrato apresenta-se como mono ou bidentado.

Serão apresentados outros dados relativos às propriedades estudadas.

S.C. 8C - 2 ESPECTROS E ESTRUTURA DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE HEXAFLUOROARSENATOS LANTANÍDICOS. I) HEXAMETILFOSFORAMIDA (HMPA) E TETRAMETILUREIA (TMU)

MELO, S.M. (Deptº de Química Orgânica e Inorgânica - UFC)

SERRA, O.A. (Fac. Filos. Ciências Letras - USP, Ribeirão Preto)

A síntese e caracterização dos compostos de adição entre hexafluoroarsenatos lantanídicos e os ligantes hexametilfosforamida (HMPA) e tetrametilureia (TMU) foram por nós anteriormente relatadas.

Obtivemos os espectros de fluorescência dos compostos $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{HMPA})$ e $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{TMU})$ em temperatura ambiente no fluorímetro Perkin-Elmer MPF-44B acoplado com registrador Linear de duplo canal e intercalando-se antes do monocromador de emissão o filtro 43 que corta abaixo de 430 nm. Na análise destes espectros anotou-se os seguintes detalhes:

No espectro do complexo de TMU, obtido na temperatura ambiente, observou-se uma transição muito intensa e aguda em 16892 cm^{-1} correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ sendo sua intensidade cerca de 3 vezes maior que as demais transições existentes. Já as transições devido a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são largas com 4 máximos (incluindo as componentes vibrônicas) entre os valores 16556 cm^{-1} e 16181 cm^{-1} .

No espectro do complexo de HMPA observou-se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em torno de 17068 cm^{-1} ; na região das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ anotou-se pelo menos duas transições de máximos não muito bem definidos ocorrendo em torno de 16992 cm^{-1} e 16863 cm^{-1} ; as transições de $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_2$ foram observadas em 16407 cm^{-1} e 16207 cm^{-1} .

A separação do nível $^7\text{F}_2$ foi possível ser medida diretamente nos dois casos: para o complexo com TMU o valor medido, tomando-se a separação devida a transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, foi 237 cm^{-1} , e no complexo com HMPA esta separação, tomada em relação a transição de $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_2$, foi de 200 cm^{-1} .

Desta maneira constata-se que o composto $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{TMU})$ possui uma simetria muito mais próxima do octaédro do que o composto de $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{HMPA})$.

Agradecimentos são feitos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Organização dos Estados Americanos (SMM).

S.C. 8C - 3 | SÍNTESE E REATIVIDADE DE COMPOSTOS COM LIGACÃO Fe-Hg. Ma
ria Adir C. Mancini e Antonio Eduardo Mauro (Instituto de Química
de Araraquara).

Os compostos $(\text{ClHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ e $(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ foram preparados, o primeiro pela reação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com HgCl_2 em etanol e o segundo pela reação entre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e HgSO_4 em meio aquoso.

Os espectros infravermelho, medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 425 usando a técnica de emulsão em nujol, superem com base no número de frequências de estiramento CO observadas uma simetria octaédrica ao redor do átomo de ferro com os átomos de mercúrio em posição cis. No derivado $(\text{SO}_4)\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ o SO_4^{2-} provavelmente encontra-se coordenado aos dois átomos de mercúrio, sendo sua simetria C_{2v} . Está sendo investigada a reatividade desse composto frente a tiouréia e derivados desta.

FAPESP.

S.C. 8C - 4 | COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE HEXAFLUOROARSENATO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS. I) TETRAMETILUREIA E HEXAMETILFOSFORAMIDA

MELO, S.M., JATAHY, L.M.C. e ALBUQUERQUE, V.L.M.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, Fortaleza

O estudo de compostos de adição de lantanídeos utilizando íons não-coordenantes nos tem estimulado a utilizar novas espécies aniônicas. Pela primeira vez descreve-se na literatura a obtenção de compostos de adição utilizando o AsF_6^- como ânion. A escolha da tetrametilureia (TMU) e da hexametilfosforamida (HMPA) para este estudo, recaiu em face de suas excelentes propriedades coordenantes com relação às terras raras aliada a possibilidade de realizarmos um estudo comparativo das propriedades dos complexos preparados com aquelas já existentes na literatura.

Os compostos obtidos não são higroscópicos, mostraram-se bem comportados, e definidos numa formulação $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{TMU})$ sendo $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Eu}$ e Lu , e $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6(\text{HMPA})$ sendo $\text{Ln} = \text{Ga}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Lu}$ e Y ; não se notando por meio da análise química mudanças no número de ligantes dentro destas séries.

O pequeno número de bandas de absorção do íon na região do infravermelho (duas) contribui para um melhor estudo sobre a variação nas frequências de absorção apresentada pelos ligantes na forma coordenada.

Os espectros na região do infravermelho não apresentaram bandas de absorção da água e indicaram que a coordenação do íon lantanídeo com os ligantes ocorre; através do grupo $\text{P}=\text{O}$ no caso da hexametilfosforamida e através do oxigênio da carbonila no caso da tetrametilureia.

Os estudos dos espectros de fluorescência do composto de európio com a TMU no estado sólido mostraram estarmos diante de um composto de simetria O_h , enquanto que o mesmo elemento com a HMPA apresentou uma simetria pontual equivalente a um octaedro ligeiramente distorcido.

CNPq/OEA (S.M.M.)

CAPES (V.L.M.A.)

Dentro de um amplo projeto de estudos de complexos sólidos de fosfinóxidos e arsinoxidos com íons metálicos de transição, foram por nos obtidos compostos envolvendo esses ligantes e clorato ou brometo de cobre(II).
Com o trifenilarsinóxido($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$) foram obtidos dois complexos com clorato de cobre(II): o $[\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})]_2$ e o $[\text{CuI}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})]_2$.
[CuCl_2] $_2$ (azul); neste último, obtido por recristalização do primeiro em acetona anidra, ocorre a redução parcial de Cu^{2+} a Cu^+ . O complexo complexo $[\text{CuI}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})]_2$ contém Cu(II) num arranjo quadrado-planar e o anion de Cu(I) , $[\text{CuCl}_2]^-$ é linear.
Também com o CuBr_2 e $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$ foram obtidos dois compostos: um formulado como $[\text{CuBr}_2]_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$ (púrpuro) e o outro é o $[\text{CuBr}_2 \cdot (\text{C}_6\text{F}_5\text{O})]_2$ (verde oliva), já descrito na literatura [D.M.L. Goodgame and F.A. Cotton, J. Chem. Soc. 2298(1961)]. No composto $[\text{CuBr}_2]_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$, obtido em meio etanólico anidro em presença de HBr, ocorre a redução do arsinoxido a arsina e deve conter H^+ associado a arsina.
Com o trifenilfosfinóxido ($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$) e o CuCl_2 , em meio acetonílico em presença de HCl, foram obtidos os compostos sólidos: $[\text{CuCl}_2]_2$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$) $_2$ (alaranjado) e o $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$) $_2$ (marrom); o primeiro composto contém o anion tetracloreto cuprato(II) e 4 moléculas de $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$ associadas duas a duas por um íon H^+ e o segundo contém o anion dímero $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ e o mesmo cátion do anterior.
Com o CuBr_2 e o $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$ composto púrpuro obtido em meio etanólico foi formulado como $[\text{CuBr}_2]_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2$.
Foram determinadas as estruturas por difração de raios-X dos compostos: $[\text{CuI}(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})]_2$ [CuCl_2] $_2$, $[\text{CuCl}_2]_2$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$) $_2$ e $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$) $_2$.
Serão apresentadas as características dos compostos obtidos e dados estruturais daqueles de estruturas já determinadas.

ÍNDICE DE AUTORES

A

ADAMI, M.R. - S.C. 5B, página	68
AIROLDI, C. - S.C. 5A, página	62
ALBUQUERQUE, V.L.M. - S.C. 8C, página	107
ASSUNÇÃO, F.P. - S.C. 5A, página	62
AVACA, L.A. - S.C. 4A, página	51
AVACA, L.A. - S.C. 5A, página	60
AVACA, L.A. - S.C. 7B, página	89
AWAD, Y.B. - S.C. 8B, página	103

B

BARELLI, N. - S.C. 1A, página	13
BATISTA, A.A. - S.C. 4A, página	50
BELINELLI, L. - S.C. 1B, página	17
BELINELLI, L. - S.C. 1B, página	18
BIANCHINI JÚNIOR - S.C. 2B, página	29
BIANCHINI JÚNIOR - S.C. 5B, página	67
BIANCHINI JÚNIOR - S.C. 8B, página	99
BLAZ, N.A. - S.C. 3B, página	44
BRASLAVSKY, S.E. - S.C. 2A, página	22
BROCKSOM, T.J. - S.C. 6B, página	80
BROCKSOM, T.J. - S.C. 8B, página	103
BRUNELLI, W.R. - S.C. 1A, página	12
BRUNS, R.E. - S.C. 3B, página	39
BUENO, W.A. - S.C. 3B, página	44
BULHÕES, L.O.S. - S.C. 3A, página	36
BULHÕES, L.O.S. - S.C. 4A, página	47

C

CAIRES, A.C.P. - S.C. 3A, página	33
CAMPANA FILHO, S.P. - S.C. 6B, página	77
CARUBELLI, A. - S.C. 7B, página	89
CARVALHO, A. - S.C. 2B, página	28
CARVALHO, A. - S.C. 8B, página	100

CARVALHO, J.F. - S.C. 3A, página	34
CARVALHO, R. - S.C. 1A, página	10
CARVALHO, R. - S.C. 7A, página	85
CHATTOPADHYAY, P. - S.C. 2A, página	21
COLLINS, C.H. - S.C. 5A, página	59
COLLINS, C.H. - S.C. 7B, página	88
COLLINS, K.E. - S.C. 7B, página	88
COLLINS, K.E. - S.C. 7B, página	91
COLLINS, K.E. - S.C. 8A, página	95

D

D'ALKAINE, C.V. - S.C. 4A, página	47
D'ALKAINE, C.V. - S.C. 7B, página	92
DAVOLOS, M.R. - S.C. 8C, página	104
DE GROOTE, R.A.M.C. - S.C. 1B, página	16
DEL'ACQUA, A. - S.C. 1A, página	12
DE PAOLI, M.-A. - S.C. 8B, página	102
DREIZLER, R.M. - S.C. 2A, página	21
DURÁN, N. - S.C. 1B, página	15

E

ESPELETA, A.C.F. - S.C. 7A, página	83
--	----

F

FARRIS, M.G. - S.C. 7B, página	91
FATIBELLO FILHO, O. - S.C. 8A, página	97
FERREIRA, J.T.B. - S.C. 6B, página	80
FRAGALE, M.R. - S.C. 1B, página	17
FRANCISCO, R.H.P. - S.C. 3B, página	40
FRANCISCO, R.H.P. - S.C. 6A, página	73
FRANCO, C. - S.C. 1B, página	15
FRANCO, D.W. - S.C. 4A, página	49
FRANCO, D.W. - S.C. 6A, página	71

G

GALEMBEK, F. - S.C. 5A, página	61
GALEMBEK, F. - S.C. 7A, página	87

GAMBARDELLA, M.T.P. - S.C. 2A, página	23
GASTMANS, D.F. - S.C. 2B, página	26
GASTMANS, J.P. - S.C. 2B, página	26
GOISSIS, G. - S.C. 3A, página	38
GOISSIS, G. - S.C. 6B, página	77
GOISSIS, G. - S.C. 8B, página	101
GOMES, H.M. - S.C. 1B, página	14
GONÇALES M.L.A. - S.C. 1B, página	17
GONÇALES M.L.A. - S.C. 1B, página	18
GONZÁLEZ E.R. - S.C. 3A, página	37
GONZÁLEZ, E.R. - S.C. 4A, página	51
GONZÁLEZ, E.R. - S.C. 5A, página	60
GONZÁLEZ, E.R. - S.C. 7B, página	89
GOTTLIEB, H.E. - S.C. 2B, página	30
GOTTLIEB, O.R. - S.C. 2B, página	30
GOULART, E.G. - S.C. 6B, página	76
GOUVEIA, S.R.P. - S.C. 8B, página	100
GUILARDI, S. - S.C. 4B, página	55
GUIMARÃES, L.F.L. - S.C. 8A, página	95

H

HARBORNE, J.B. - S.C. 5B, página	65
HERZ, W. - S.C. 5B, página	68

I

IGA, I. - S.C. 2A, página	25
IGA, I. - S.C. 4B, página	54

J

JAFELICCI JÚNIOR, M. - S.C. 7A, página	87
JATAHY, L.M.C. - S.C. 8C, página	107
JOEKES, I. - S.C. 5A, página	61
JOEKES, I. - S.C. 7A, página	87

K

KOROLKOVAS, A. - S.C. 3B, página	41
--	----

L

LALUCE, C. - S.C. 2B, página	28
LALUCE, C. - S.C. 6B, página	78
LALUCE, C. - S.C. 8B, página	100
LANÇAS, F.M. - S.C. 5A, página	59
LECHAT, J.R. - S.C. 3B, página	40
LECHAT, J.R. - S.C. 3B, página	42
LECHAT, J.R. - S.C. 4B, página	55
LECHAT, J.R. - S.C. 5A, página	63
LECHAT, J.R. - S.C. 6A, página	73
LIMA, D.C. - S.C. 1B, página	14
LOPES, J.L.C. - S.C. 5B, página	64
LOPES, J.L.C. - S.C. 5B, página	65
LOPES, J.L.C. - S.C. 6B, página	76
LOPES, J.N.C. - S.C. 6B, página	76

M

MAGAZONI, L.A. - S.C. 1A, página	10
MAGAZONI, L.A. - S.C. 7A, página	85
MANCINI, M.N.G. - S.C. 1A, página	9
MANCINI, M.N.G. - S.C. 8C, página	106
MANFREDI, J.F. - S.C. 7B, página	88
MASCARENHAS, Y.P. - S.C. 2A, página	23
MASSABNI, A.C. - S.C. 2A, página	24
MASSABNI, A.C. - S.C. 8C, página	104
MASSABNI, A.C. - S.C. 8C, página	108
MASSABNI, A.M.G. - S.C. 3A, página	33
MASSABNI, A.M.G. - S.C. 6B, página	78
MATTIOLI, M.P.D. - S.C. 2A, página	24
MATTIOLI, M.P.D. - S.C. 8C, página	104
MATVIENKO, B. - S.C. 2B, página	27
MAURO, A.E. - S.C. 1A, página	9
MAURO, A.E. - S.C. 8C, página	106
MELIOS, C. - S.C. 7A, página	83
MELO, E.S. - S.C. 3A, página	37

MELO, S.M. - S.C. 7A, página	86
MELO, S.M. - S.C. 8C, página	105
MELO, S.M. - S.C. 8C, página	107
MILLER, J. - S.C. 5B, página	66
MOLINA, M. - S.C. 7A, página	83
MOLINARI, R. - S.C. 1B, página	14
MOLINARI, R. - S.C. 6B, página	78
MOLINARI, R. - S.C. 8B, página	100
MONTEIRA, A.N. - S.C. 1B, página	17
MONTEIRA, A.N. - S.C. 1B, página	18
MORAES, M. - S.C. 6A, página	75
MORAES, V.L. - S.C. 4A, página	49
MORAN, P.J.S. - S.C. 5B, página	66
MOTTA, S.M. - S.C. 1B, página	17
MOTTA, S.M. - S.C. 1B, página	18
MURAKAMI, N.Y. - S.C. 6A, página	72
MU-TAO, L. - S.C. 2A, página	25
MU-TAO, L. - S.C. 4B, página	54

N

NAKAEMA, T. - S.C. 6A, página	71
NASCIMENTO, A.B. - S.C. 7A, página	86
NASCIMENTO, M.G. - S.C. 5B, página	66
NASCIMENTO, O.A. - S.C. 3A, página	35
NASCIMENTO, O.A. - S.C. 3A, página	38
NASI, A.M.T.T. - S.C. 6B, página	76
NETO, B.B. - S.C. 4B, página	56
NEUMANN, M.G. - S.C. 2A, página	22
NEVES, E.F.A. - S.C. 4A, página	48
NEVES, E.F.A. - S.C. 4A, página	49
NEVES, E.F.A. - S.C. 7B, página	90
NOGUEIRA, J.C. - S.C. 2A, página	25
NOGUEIRA, J.C. - S.C. 4B, página	54
NOGUEIRA, V.M. - S.C. 8C, página	104

0

ORLANDI, A.S. - S.C. 8B, página 101

P

PAULINO FILHO, H.F. - S.C. 2B, página 30
 PAVANIN, L.A. - S.C. 1A, página 10
 PAVANIN, L.A. - S.C. 7A, página 85
 PELXOTO, E.M.A. - S.C. 2A, página 25
 PEREIRA, A.C. - S.C. 8C, página 104
 PESQUERO, J.L. - S.C. 6B, página 78
 PETERS, M.P. - S.C. 4A, página 48
 PETERS, M.P. - S.C. 7B, página 90
 PINHEIRO, E.A. - S.C. 5A, página 61
 POLITO, W.L. - S.C. 4A, página 49
 PULCINELLI, S.H. - S.C. 3B, página 42

R

RABOCKAI, T. - S.C. 3A, página 36
 RAMOS, M.N. - S.C. 4B, página 56
 RAMOS, M.N. - S.C. 8A, página 98
 REES, C.W. - S.C. 6B, página 79
 ROBILOTTA, P.R. - S.C. 5A, página 61
 ROCHA FILHO, R.C. - S.C. 8A, página 97
 RODRIGUES, D.C. - S.C. 5B, página 64
 RODRIGUES, J.A.R. - S.C. 6B, página 79
 RODRIGUES, M.M.M.M. - S.C. 4B, página 53
 RODRIGUES, M.M.M.M. - S.C. 7A, página 84
 RODRIGUES, M.M.M.M. - S.C. 8A, página 96
 RODRIGUES, V.A. - S.C. 8B, página 103

S

SAN MIGUEL, E.R.C. - S.C. 3B, página 39
 SANTOS, A.M. - S.C. 2B, página 28
 SANTOS, H.J.M. - S.C. 3B, página 44
 SANTOS, R.H.A. - S.C. 2A, página 23
 SANTOS, R.H.A. - S.C. 3B, página 40

SANTOS, R.H.A. - S.C. 3B, página	42
SANTOS, R.H.A. - S.C. 5A, página	63
SANTOS, R.H.A. - S.C. 6A, página	73
SANTOS FILHO, D. - S.C. 6B, página	76
SARTI, S.J. - S.C. 6B, página	76
SELISTRE, H.S. - S.C. 5B, página	64
SERNAGLIA, R.L. - S.C. 6A, página	71
SERRA, O.A. - S.C. 1A, página	10
SERRA, O.A. - S.C. 6A, página	75
SERRA, O.A. - S.C. 7A, página	85
SERRA, O.A. - S.C. 8C, página	105
SOUSA, J.A. - S.C. 3A, página	34
SOUSA, J.A. - S.C. 8B, página	99
STAMATO, F.M.L.G. - S.C. 3B, página	41
STRADIOTTO, N.R. - S.C. 3A, página	37
STUCCHI, E.B. - S.C. 3A, página	33

T

TABAK, M. - S.C. 3A, página	35
TABAK, M. - S.C. 3A, página	38
TAKAHATA, Y. - S.C. 4B, página	52
TAKASUGI, M.S. - S.C. 6A, página	74
TANAKA, A.A. - S.C. 4A, página	51
TANIMOTO, Y.D. - S.C. 3A, página	37
THAMES, A.W. - S.C. 6B, página	76
TOGNOLLI, J.O. - S.C. 7A, página	83
TOLEDO, A.P.P. - S.C. 1A, página	11
TOLEDO, A.P.P. - S.C. 2B, página	29
TOLEDO, A.P.P. - S.C. 3A, página	34
TOLEDO, A.P.P. - S.C. 5B, página	67
TOLEDO, A.P.P. - S.C. 8B, página	99
TOMA, H.E. - S.C. 4A, página	50
TOMA, H.E. - S.C. 6A, página	72
TOMA, H.E. - S.C. 6A, página	74
TOMITA, K. - S.C. 2B, página	30
TOSTES, J.G.R. - S.C. 3B, página	43

TREVISAN, L.M.V. - S.C. 1A, p̄agina	12
TRINDADE, M. - S.C. 1A, p̄agina	11
TRISIC, H. - S.C. 2A, p̄agina	21

y

VALDASTRI, H.H.M. - S.C. 1B, p̄agina	17
VIANA, L.M. - S.C. 4B, p̄agina	52
VICHNEWSKI, W. - S.C. 5B, p̄agina	68
VICHNEWSKI, W. - S.C. 6B, p̄agina	76

z

ZENI, M. - S.C. 8B, p̄agina	102
-----------------------------------	-----

y

YANO, R.M. - S.C. 1B, p̄agina	17
YOSHIDA, H. - S.C. 2B, p̄agina	30

