

1.º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA
(Regional Araraquara - Ribeirão Preto - São Carlos)

Universidade Federal de São Carlos

22 a 24 de novembro de 1979

Resumos

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.C. 1A-2 INFLUÊNCIA DO TIPO DE LANTANÍDA NA SEPARAÇÃO DE TERRAS Raras PELO MÉTODO DE TRUCC 1016CA. Desenvolvido Antonio Sampaio (FCLRP-USP), Luiz A. Macieloni (FCLRP-USP), Luiz A. Passarin (FCLRP-USP), Ray Carvalho (FAL - Lavras - MG).

A separação de Terras Raras sempre constituiu tarefa difícil, mas atualmente bastante simplificada pelo processo de "terra lãntica". Entretanto, em grande escala, os elementos, principalmente os cerâmicos de estrôncio e bário, apresentam dificuldades, para que as Terras Raras possam ser facilmente obtidas e purificadas em massa. Para isso, os autores tentaram a Na mistura de partículas (PCL) obtida da moneta de "livre" (L) de Ce, favoreceu a separação do grupo de uma coluna carregada com resina, utilizando o método de separação por complexação com colunas de vidro. A partir de 3 amostras (PCL) com 100% de L e com teor médio de L e de Na, obtiveram-se o método de separação por complexação com colunas de vidro. A partir de 3 amostras (PCL) com 100% de L e com teor médio de L e de Na, obtiveram-se o método de separação por complexação com colunas de vidro. A partir de 3 amostras (PCL) com 100% de L e com teor médio de L e de Na, obtiveram-se o método de separação por complexação com colunas de vidro.

SUMÁRIO
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 1 7
Sessão de Comunicações 1A 7
Sessão de Comunicações 1B 14
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 2 19
Sessão de Comunicações 2A 19
Sessão de Comunicações 2B 26
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 3 31
Sessão de Comunicações 3A 31
Sessão de Comunicações 3B 33
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 4 43
Sessão de Comunicações 4A 43
Sessão de Comunicações 4B 47
Sessão de Comunicações 4C 52
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 5 57
Sessão de Comunicações 5A 57
Sessão de Comunicações 5B 59
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 6 69
Sessão de Comunicações 6A 69
Sessão de Comunicações 6B 76
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 7 81
Sessão de Comunicações 7A 81
Sessão de Comunicações 7B 83
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES 8 93
Sessão de Comunicações 8A 93
Sessão de Comunicações 8B 95
Sessão de Comunicações 8C 104
ÍNDICE DE AUTORES 108

S.C. 1A-1 PREPARAÇÃO E ESPECTROS VIBRACIONAIS DE ALGUNS COMPOSTOS COM LIGANDA Fe-2p. Maria Nadir C. Manóvil e Antonio Eduardo Neveu (Instituto de Química de Araraquara).

Prospeção no estudo de compostos com ligação Fe-2p, inclusive derivados hidroxilados do tipo (NH4)2[Fe2(CO)6] e Fe2(CO)9, com a finalidade de estudar a influência da hidroxilação na espectroscopia vibracional. Os compostos estudados são: (NH4)2[Fe2(CO)6], Fe2(CO)9, Fe2(CO)8, Fe2(CO)7, Fe2(CO)6, Fe2(CO)5, Fe2(CO)4, Fe2(CO)3, Fe2(CO)2, Fe2(CO), Fe2, Fe, FeO, Fe2O3, Fe3O4, Fe(OH)2, Fe(OH)3, FeSO4, Fe2(SO4)3, FeCO3, Fe(OH)CO3, FeC2O4, FeC2O4·2H2O, FeC2O4·4H2O, FeC2O4·nH2O, FeC2O4·xH2O, FeC2O4·yH2O, FeC2O4·zH2O, FeC2O4·wH2O, FeC2O4·vH2O, FeC2O4·uH2O, FeC2O4·tH2O, FeC2O4·sH2O, FeC2O4·rH2O, FeC2O4·qH2O, FeC2O4·pH2O, FeC2O4·oH2O, FeC2O4·nH2O, FeC2O4·mH2O, FeC2O4·lH2O, FeC2O4·kH2O, FeC2O4·jH2O, FeC2O4·iH2O, FeC2O4·hH2O, FeC2O4·gH2O, FeC2O4·fH2O, FeC2O4·eH2O, FeC2O4·dH2O, FeC2O4·cH2O, FeC2O4·bH2O, FeC2O4·aH2O.

A utilização de um grande número de inseticidas para combater as pragas da lavoura tem causado problemas de intoxicação, tanto em produtos agrícolas, quanto em seres humanos e animais. Alguns inseticidas são considerados mais nocivos que outros. O intuito da presente pesquisa é avaliar a toxicidade de alguns inseticidas em plantas e animais. Para isso, foram realizados testes de toxicidade em plantas e animais. Os resultados mostram que alguns inseticidas são mais nocivos que outros. Os resultados também mostram que a toxicidade dos inseticidas depende de muitos fatores, como a dose, o modo de aplicação, o estado de saúde do organismo, etc. Portanto, é importante avaliar a toxicidade dos inseticidas antes de utilizá-los.

S.C. 1B-1 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO DA REPRESA DO LOBO (BRAS). Terezinha M. (Instituto de Física de São Carlos), João A.P.P. (Instituto de Física de São Carlos).

O estudo da ocorrência de metais no ambiente aquático é muito importante pois se de um lado servem de nutrientes a catalisadores, de outro podem ser tóxicos ou inibidores. Nas últimas 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 da 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 (Bras) 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 três pontos da represa (cabecete, região média e barragem) e em todos os afluentes em três pontos (rio, rio-represa e represal).

Amostras de 10g de sedimento foram calcinadas a 600°C e das cinzas obtidas foram extraídas 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 aqueles da represa onde existe maior incidência de plantas aquáticas;
- deve existir um carregamento 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 incidência de algas crocíficas 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-2 "DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE PRATICIDAS EM VEGETAIS: L-MAYTIL-METILCABARATO" - Brunelli, V.R. (FAPESP); Del'Acqua, A.(IDM) e Travins, L.M.V. (IDM).

A utilização de um grande número de inseticidas para combater as pragas da lavoura tem causado problemas de intoxicação, tanto em produtos agrícolas, quanto em seres humanos e animais. Alguns inseticidas são considerados mais nocivos que outros. O intuito da presente pesquisa é avaliar a toxicidade de alguns inseticidas em plantas e animais. Para isso, foram realizados testes de toxicidade em plantas e animais. Os resultados mostram que alguns inseticidas são mais nocivos que outros. Os resultados também mostram que a toxicidade dos inseticidas depende de muitos fatores, como a dose, o modo de aplicação, o estado de saúde do organismo, etc. Portanto, é importante avaliar a toxicidade dos inseticidas antes de utilizá-los.

a) aplicação de bioinseticidas 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 "L-maytil-metilcabarato" (Carbaryl) aplicado em tomates, batatas e pimentões. A extração de pragas é feita por lavagem do material com cloroformo "analisométrico" (100:0:0 v/v), após a evaporação do solvente sua detecção é feita pela reação de "maytil" - produto da hidrólise alcalina do carbaryl - com tetracilborato de amônio metaborato. O teste tem limitação de sensibilidade estabelecido em 0,3 µg de carbaryl. Os testes efetuados com tomates, batatas e pimentões contaminados com quantidades de carbaryl variando entre 10 e 80 µg indicam que, após 24 horas de aplicação, todo o carbaryl já foi detectado, enquanto que para batatas e pimentões são necessárias 180 horas para que os extratos obtidos formam teste positivo para resíduos de Carbaryl.

S.C. 1A-3 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA, MINERALÓGICA E MICROESTRUTURAL DE SOLOS USADOS COMO BASE DE PAVIMENTAÇÃO RODOVIÁRIA. - Milos Brunelli - Departamento de Química Tecnológica e de Aplicação, 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 látex de rodovia.

Alguns solos foram analisados do ponto de vista granulométrico, microestrutural e mineralógico, usando-se a pirotecnia e penetrografia, e microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios-X, respectivamente.

Das amostras estudadas, temos notado que existe uma correlação entre a granulometria e a microestrutura para os solos caracterizados mecanicamente como bons para o látex de rodovia. Esta correlação está no fato de que os solos estudados que apresentam uma distribuição granulométrica a qual mostra uma mudança brusca entre a parte grossa (areia) e a parte fina (argila) com uma microestrutura compacta, com o argilo mineral (caulinítico) em forma de pequenos nódulos arranjados de modo a apresentar uma diposa.

Nas amostras cuja distribuição granulométrica não mostra a mudança brusca, mas uma variação homogênea desde a parte grossa até a parte fina, o argilo mineral apresenta-se em forma plaquetária ou lamelares.

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 montmorilonita.

Projeto financiado pelo CNPq.

S.C. 1B-1 METABOLIZAÇÃO DE D-HIDROXILGLUTARATO POR TECIDO CEREBRAL. M.M. Gomes, D.C. Lima e E. Molinari (Instituto de Química - UNESP).

A oxidação biológica dos hidroxilados de sistemas cíclicos do metabolismo intermediário (L-lactato, L-melato, lactrato, fosfogliconato, D-hidroxiacetato e D-hidroxiacetato) é bem conhecida e largamente estudada. Entretanto a utilização de outros D-hidroxilados, 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 oxidações dos D-hidroxilados dos aminoácidos em via (1,2).

A capacidade de oxidação de D-hidroxi-glutárico por tecido renal na preparação de cérebro de vários mamíferos foi demonstrada anteriormente, por um de nós (3).

No presente trabalho essa atividade, avaliada pelo acúmulo de D-oxoglutarato, foi confirmada, em várias preparações de córtex cerebral e está sendo melhor investigada em cérebro bovino. É uma enzima ou sistema de enzimas ligadas a partículas subcelulares e sua solubilização é o principal problema em estudo. Ao mesmo tempo investigamos 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 a processos fisiológicos não elucidados bioquimicamente até o momento.

1. Blanchard, M., Green, D.E., Noziko, V. & Racner, S. - J. Biol. Chem. 152: 421, 1944.
2. Robinson, J.C., Kay, L., Molinari, E. & Sizer, I.W. - J. Biol. Chem. 222: 2001, 1962.
3. Molinari, E. - Trab. não publicado, FMR (USP), 1961.

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

Herbicidas dicarbamatos são eficazes e seletivos contra ervas daninhas. Nenhum estudo tem sido feito até hoje com a interação desses herbicidas e o amino ácido indol acético (IAA) no sistema enzimático IAA/NRP/O.

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

Herrero, Brunelli e Molinari foram os primeiros a estudar os estados excitados e formação de IA, porém somente no consumo de oxigênio no 2º período da primeira fase de reação. Na segunda fase houve inibição indicando decréscimo na quantidade de hidroperoxido formado na fase estacionária no sistema enzimático IAA/NRP/O. Cinética de formação de HRP - II e peróxido nativo indicam que o tiocarbamato 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).

S.C. 1B-3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DO INFRA-VERMELHO DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTERMOLECULARES NOS AMILÓIDES DE POLÍMEROS - 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 milonamiosilicatos (AMS) apresentam três modos de vibração no região do infravermelho de 3600 a 3300 cm⁻¹, dificultando a localização correta da banda de vibração - (NH) stretching.

Os derivados milonamiosilicatos foram sintetizados no laboratório do Grupo de Física-Química Orgânica do IFFGW-USP. Os espectros no infravermelho foram realizados nos espectrofotômetros Perkin Elmer modelo 180, 52 e 700A. Como consequência da molécula de água fortemente ligada e do grupo -NH₂, uma característica dos derivados AMS é a falta de hipercristalinidade, em contraste com os sais de sódio dos ícticos sulfônicos comuns.

Demonstramos que a molécula de água de cristalização está acentuadamente envolvida em uma ligação de Hidrogênio Intermolecular. A designação correta das absorções para a série dos derivados AMS são as seguintes: (NH) "livre" a.c.a. 3500 cm⁻¹; (NH) a.c.a. 3400 cm⁻¹; (NH) "ligado" a.c.a. 3300 cm⁻¹.

O presente estudo foi realizado pela comparação na região do infravermelho dos comportamentos com seus derivados característicos sulfônicos (AMS-S) e paracetolídico (AMS-D); bem como através do estudo da mudança do espectro dos derivados com um aumento de temperatura.

FAPESP - Proc. nº 79/0276.

S.C. 48-4 ESTUDO DA COORDENAÇÃO DO ION PENTACIOPHTERATO (11) COM A B-ALUMINA. ALDIR A. BARILHO (Departamento de Química - UFSCar), RENEILSON S. TOME (I.Q. - USP).

Dando continuidade aos estudos de interação do íon mono-coordenativo pentaciopterato (11) com aminoácidos, o complexo com a B-alumina (γ-Fe-OH-CO₃-OH) foi sintetizado. A frequência do estiramento assimétrico do CO₃ apresenta no espectro de absorção de raios de infravermelho do complexo, ao 1370 cm⁻¹ e indicativa de que o grupo carbonílico encontra-se na forma íônica e 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 = 4,35x10⁴ M⁻¹cm⁻¹), característica de transições d-d ou ligalmente permitidas nos complexos de pentaciopterato (11). Em 230 nm (ε = 1,0x10⁵ M⁻¹cm⁻¹) é observada forte absorção atribuída à transferência de carga, ε(Fe) = 7x10⁴ M⁻¹cm⁻¹. O espectro de ressonância baseado na posição de banda de 474 cm⁻¹ confirma a coordenação através de nitrogênio. A formação do complexo foi estudada pela técnica stopped-flow, a 25°C, com força iônica 0,10 M (LiClO₄), em meio alcalino (LiOH), apresentando constante de formação igual a 6,0x10⁵ M⁻¹s⁻¹. A reação de dissociação foi estudada nas mesmas condições que a 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 um banda de absorção em 392 nm (ε = 7,42x10⁴ M⁻¹cm⁻¹), atribuída à transferência de carga, ε(Cr) = 4(Fe). Outra banda é encontrada em 375 nm (ε = 7,17x10⁴ M⁻¹cm⁻¹) atribuída à transferência de carga (Cr) = 4(Fe), a qual é mais sensível à natureza do ligante. (CFPq)

S.C. 48-3 ELECTRODEPOSIÇÃO DE TUNGSTÊNIO - Agra Atsushi Tanaka (Universidade Federal de Uberlândia) e Ernesto Rafael Gonçalves e Luis Alberto Ayres (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

Uma camada satisfatória de tungstênio eletrodepositado é comumente descrita como proteção para outros metais base devido às suas propriedades refratárias e sua natural resistência a ácidos oxidantes e outros reagentes oxidantes. Métodos convencionais de deposição de tungstênio são: deposição a partir de um sódio fundido no passado, mostrando uma variedade de produtos formados, tais como o óxido azul WO₃, o óxido marrom WO₂, o óxido preto WO₃, o metal produzido e o tungstênio-brônze, ou seja combinação destes óxidos ou da mistura alcalina e óxido de tungstênio que são produtos de coloração púrpura, verde e azul. Os métodos utilizados podem ser divididos, convenientemente, em três classes: banhos aquecidos, banhos não aquecidos e banhos de sais fundidos. Dentre estes, foram pesquisados o banho aquecido ácido (Trotter), os banhos alcalinos (Fok e Jönsson e Lehmann) e o banho não aquecido (Levinson). Após vários testes, eletrodeposições com tungstênio foram obtidas com um banho de composição semelhante ao de NiCl₂ e ZnCl₂. Diferentes condições foram utilizadas, sendo que a mais adequada foi: 75g de Ni₂SO₄ · 6H₂O e 10g de Ni₂SO₄ em volume total de solução aquecida de 100 ml. Os eletrólitos foram empregados sobre catodos de cobre e de latão, utilizando-se um modo de platinagem. Os catodos foram ligados com fitas de granulação decrescente e polidos numa polidura com fitas de coroa e, finalmente, com alúmina. Após o polimento, estas células eram lavadas com água bidestilada e álcool, e secadas. As melhores condições experimentais encontradas foram: densidade de corrente de 100 mA/cm² aplicada durante 3 horas, numa temperatura de 90°C e com agitação mecânica. Os eletrodeposições obtidas sob estas condições tinham aspecto metálico prateado, e eram uniformes e muito finas segundo mostraram os exames microscópicos. As tentativas para produzir eletrodeposições metálicas com banhos aquecidos e não aquecidos ou produtos depósitos metálicos finos, pequenas quantidades de metal-óxido, depósitos não uniformes com pontos do metal base expostos ou não produzidos eletrodeposições sob qualquer condição. Isto é conseqüência das características particulares do processo de eletrodeposição de tungstênio, ou seja: 1) 60% de 99% de corrente aplicada é consumida na formação de hidrogênio e somente 40% 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 é depositado; alternativamente, os metais são produzidos como óxidos ou porque o componente eletrolítico na solução é um complexo iônico que o metal depositado rapidamente 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 rigidamente controlados. Além desses fatores, verificamos que, uma vez que 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.

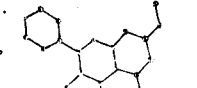
S.C. 48-1 NATUREZA DO MOMENTO DIPOLAR DE SISTEMAS AN₂

Luci Takahashi (Instituto de Química, UNICAMP) e José Márcio Vilas (Instituto de Química, UNICAMP)

O momento dipolar de moléculas do tipo AN₂ depende de vários fatores. Quando o ângulo de ligação é fixado, só por exemplo 105°, o momento dipolar vai depender grandemente do tipo do átomo pesado central. A se a molécula for ionizada na forma AN₂⁺ ou AN₂⁻, o íon AN₂⁺ está sujeito a ser momento dipolar diferente da molécula neutra. O objetivo deste trabalho é estudar a dependência do momento dipolar em sistemas AN₂ em relação ao íon pesado A quando a molécula é ionizada. Usando o semi-empírico CNDO/2, foram calculados os momentos dipolares das moléculas de interesse. Os íons pesados foram tratados não os elementos da primeira linha da tabela periódica: A = Be, B, C, N, O, F. Os cálculos de ligação são fixados em seus valores experimentais. O gráfico do momento dipolar calculado contra o número atômico de A, mostra um máximo próximo ao íon de carbono. Isto pode ser explicado como uma conseqüência do comportamento oposto de dois componentes do momento dipolar: um, causado a partir da densidade de carga livre, μ₀, o outro causado a partir da hibridização, μ₁. A ionização efetua grandes trocas no momento dipolar de A: μ₀ = AN₂⁺ - AN₂⁻. No caso da água, por exemplo, o momento dipolar varia de forma: 1,14 D (H₂O) - 3,26 (H₂O⁺) = 4,40 (H₂O⁻). Isto mostra que a polarização de H₂O 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 (GAPES, FAPESP).

S.C. 48-2 ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DA TRI-METOXI-BALANINA (5,8,7-TRI-METOXI-FLAVANONA) N. Hebeil M.M. Rodrigues (Instituto de Física e Química de São Carlos)

A tri-metoxi-balanina (C₁₅H₁₀O₅) é um composto cristalino encontrado no extrato de *Andira limicola* de família das Leguminosae por Otto A. Sattler e col. que é isolado e a estrutura e a determinação sua estrutura química. A estrutura estereoisômeros e cristalina foi obtida pela aplicação do método de difração de Raios X, utilizando-se um difratômetro CAD-4 Enraf-Nonius e radiação monocromatizada Kα de cobre. Dados cristalográficos: a = 11,463(1) Å; b = 8,901(2) Å; c = 14,792(3) Å; V = 1,418(1) Å³; D_x = 1,379 g cm⁻³; D_m = 1,314 g cm⁻³; Z = 4. Sistema: monoclinico Grupo espacial: P 2₁/c. Foram medidas 3588 reflexões independentes, das quais 2812 com I ≥ 3σ(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 por um software original. Os hidrogênios foram localizados através do sistema de Fourier - diferença e refinados por métodos de temperatura isotrópica igual a zero atômica com quais estão ligados. O valor final de fator convencional R foi de 0,058 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 estereoisômeros e cristalina difere totalmente da de seu isômero 5,8,7-tri-metoxi-flavanona descrita por Rastbach-Cureña (Acta Cryst. B36, 2322-2324(1978)) e extraída por Kaufman e Lee de Dahlia Lehmann.



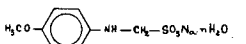
FAPESP, CNPq, BID-FINEP

S.C. 48-3 ESTABILIDADE ELÉTRICA DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO. Leo N. M. Duarte (UFSCar), José Luis (UFSCar) e José Carlos Moreira (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 em uma soma de funções base, $\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}(\mathbf{r})$, onde o índice α se refere ao elétron do alvo e o índice α ao elétron espalhado. Os coeficientes foram determinados variacionalmente, minimizando para cada posição do elétron espalhado a energia do alvo. As funções hidrogênicas foram o conjunto base (1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d), e a minimização foi feita entre 0-20 Å. O potencial de espalhamento $V(\mathbf{r}, t)$ foi obtido como: $V(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{r} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}, t) E_{\alpha}$, onde E_{α} é a energia do estado fundamental do alvo. A função de onda espalhada foi expandida em 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 $k=8, 9, 10$ e a seção de Choque Elástica Integrada foram comparadas com outros autores. A seção de Choque Elástica 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 aplicada para intervalos de energia maiores.

S.C. 48-4 DADOS CRISTALÓGRAFICOS PARA METOXI ANILINOMETOXISULFONATO DE SÓDIO. S. Gerlardi e J.R. Lechat (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

Os monocristais de para metoxi anilinetoxissulfonato de sódio, de coloração cinza, foram sintetizados pelo grupo de Física-Química Óptica do Instituto de Física e Química de São Carlos, sob a responsabilidade de S.R.M. De Orla. 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 estrutura de fotografias 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: h0l: l=2n; k0l: l=2n; hkl: h=2n, k=2n; hkl: h=2n, k=2n; 00l: l=2n. e o fato de não ocorrer ausência sistemáticas sobre a reflexão geral hk0, permitem concluir que a célula é primitiva e que o grupo espacial é Pbc. Os parâmetros cristalográficos são: a = 5,73(5) Å; b = 10,3(1) Å; c = 17,1(1) Å³ com V = 2169(46) Å³ e densidade calculada com 8 moléculas por célula de 1,56(3) g/cm³. A continuação deste trabalho consta de utilização do difratômetro automático (CAD-4) da Enraf Nonius para a coleta das intensidades das reflexões, para determinar a estrutura.



FAPESP, CNPq, BID-FINEP.

S.C. 48-5 OS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR DO ALENOL. M.N. Ramos e S.B. Neto (Instituto de Química - UNICAMP)

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 esta banda: $A_{\nu} \propto \left(\frac{d\mu}{dq} \right)^2$, onde A_{ν} é a intensidade da i-ésima banda, d_{ν} sua degenerescência e $1/2q_0$ a derivada do momento dipolar em relação à i-ésima coordenada normal; q e c têm os significados habituais. Medindo a intensidade da banda podemos calcular através de eq. (1) o módulo de $1/2q_0$ mas não o seu sinal. Para determinar o sinal de $1/2q_0$, têm sido usados dois métodos: 1) a comparação com os derivados calculados através de métodos quânticos e 2) a comparação de cargas efetivas para moléculas relacionadas isotopicamente. Nesta comunicação relatamos o emprego desses dois métodos para o aleol no o sistema. O método quântico utilizado no cálculo das derivadas foi o CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) e as intensidades experimentais foram aquelas obtidas por Overman¹. Os sinais indicados pelos dois métodos foram os mesmos. Os sinais determinados por Mills², com base nas interações de Coriolis, para as derivadas no bloco de simetria E serão comparados com os que obtivemos para as mesmas derivadas (CNPq-UFSCar). Endereço permanente: Departamento de Química - UFPA.

REFERÊNCIAS:
1. R.E. Bruns e M.B. Person, J. Chem. Phys. 53, 1413 (1970).
2. R.E. Bruns e S.B. Neto, J. Chem. Phys. 58, 847 (1978).
3. M.J. Youngquist, B. Crawford, Jr. e J. Overman, J. Phys. Chem., no prelo.
4. J.W. Mills, M.L. Smith e J.L. Duncan, J. Mol. Spectro. 19, 349 (1955).

S.C. 48-1 ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES Cr(CNS)₃(H₂O)₃³⁻ (no 4º E) EM SOLUÇÃO AQUOSA, USANDO ⁵¹Cr COMO TRACADOR. FERNANDO MAURO LANCHAS (IFQSC, Departamento de Física e Química Molecular, USP-São Carlos) e CAROL M. COLLINGS (Instituto de Química da UNICAMP).

Encontra-se descritos na literatura inúmeros sistemas iônicos do tipo metal-ligante, nos quais são conhecidos os diversos complexos tais como Mⁿ⁺, MAⁿ⁻, MAⁿ⁻¹, MAⁿ⁻², etc. Em geral as constantes de equilíbrio para a formação dos diferentes complexos são do 1º ordem que torna-se difícil (ou mesmo impossível) dar-se presente em 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 cronometragem de traço iônica torna-se um importante método de separação desses equilíbrios. N. Bjerrum estudou analiticamente um sistema de íons complexos contendo zoro e tiosulfato, em solução aquosa, havendo demonstrado a existência dos complexos Cr(CNS)₃(H₂O)₃³⁻ (n=3, inclusivo), postulando que os equilíbrios são atingidos muito vagarosamente. A partir deste trabalho, inúmeros outros têm operado na literatura, dando ênfase a ser com uma reação estequiométrica e a natureza destas complexos no temperatura ambiente. Neste trabalho, retomamos este problema no tentativo de determinar as constantes de equilíbrio por métodos analíticos (inclusive radioanalíticos), a fim de investigar-se a alta estabilidade cinética suposta para este sistema. Foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações das espécies e suas porcentagens relativas foram determinadas em função do tempo - por métodos cronométricos. A identificação das espécies foi feita por espectrometria γ, usando-se ⁵¹Cr como traçador, para a determinação quantitativa de radioatividade das espécies aludidas obtidas a porcentagem relativa de cada espécie na mistura. Afim de confirmar-se a estabilidade cinética do sistema, se realizou-se por titulação potenciométrica, a variação de concentração de tiosulfato livre, em função do tempo, quando o complexo Cr(CNS)₃(H₂O)₃³⁻ é dissolvido em água.

S.C. 48-2 CONVERSÃO E ANÁLISES ELÉTRICAS DE ENERGIA: I. A ELETRÓLISE DE CO₂ - ESTERIO G. COMÉLIS e Luis A. Ayres (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 hidroeletétrico no Brasil, permitem no futuro a existência de quantidades consideráveis de energia elétrica que deverá ser armazenada para ser utilizada na forma e no momento adequados. Dentre as diversas formas de armazenamento de energia elétrica destacamos a síntese ou produção eletrolítica de materiais combustíveis, tais como hidrogênio e ácidos orgânicos, entre outros produtos pela redução eletrolítica do dióxido de carbono (CO₂). A energia contida nessas moléculas pode ser liberada por combustão direta ou por oxidação eletrolítica numa célula de combustível apropriada. Em particular, no caso do ácido fórmico existem ainda outras formas de aproveitamento energético: como intermediário na síntese do metano por via microbiana e como intermediário hidrotérmico para a armazenagem de hidrogênio o qual pode ser liberado através de uma reação catalítica de decomposição de ácido. A redução eletrolítica de CO₂ para formar ácido fórmico 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 eletrolítica de CO₂. Em particular, foram observadas as características do processo em meios práticos, condições e intermediários. Os meios práticos, o produto principal de 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 redução de hidrogênio não se encontra impedida com a redução de CO₂. Por outro lado, antes de se fazer a referência a descrição do meio prático inicialmente formado produzindo ácido de C₁ de tipo dos ácidos orgânicos. Estes ácidos, podem, por sua vez, sofrer o processo de hidroeletrolítica oxidação e produtos de C₂ tal como ácido málico, ácido tartárico, etc. Sua utilização intermediária se apresenta na redução de CO₂ em solução aquosa fortemente alcalina e contendo sais de tetraamônio. Este tipo de solução gera na superfície eletrolítica uma região essencialmente específica para o mecanismo de reação de um meio prático no qual se verificam os processos de produção necessários. Existem na literatura algumas evidências da possibilidade de produção de ácido málico a partir de CO₂ em soluções. A variação deste ácido é que se trata de um ácido leve, não tóxico e com um alto conteúdo energético.

Agradecemos à Z.N. Palhares Silva, A.C. Ferreira e R. Bioka pela colaboração nos aspectos experimentais e à S.C.T. do Set. de São Paulo pelo apoio financeiro.

S.C. 5A-3 | **CATALISE DE PROCESSOS DE TRANSPORTE.** F. Galambek, P. R. Robilotta, A. Fineloro e J. Joubert (Instituto de Física - UNICAMP), F.P. Assunção (Departamento de Química - UFPA).

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 sua aceleração pode ser feita através de um catalisador. A catálise de eventos de transporte de massa é um problema de difícil solução. Soluções utilizadas são do tipo "força balsa". Consideramos, por exemplo, uma solução macromolecular ou um sólido particulado, coloidal, de um determinado recipiente se repousa em um laboratório. De tal sistema não há um estado de equilíbrio e a energia livre, F e T constantes, não é mínima, mas poderá diminuir caso o sólido sedimente (ou flutue, se for menos denso que o líquido). A sedimentação do sólido ocorrerá até que dela resulte um gradiente vertical de concentração conforme a equação barométrica. A sedimentação de partículas não ocorre, exceto para partículas dispersas cujos diâmetros sejam da ordem de μ metros ou maiores. O fenômeno da sedimentação sob gravidade, embora espontâneo, é muito lento, devido ao elevado coeficiente de atrito das partículas dispersas ou dispersas em qualquer líquido. Se é possível usar técnicas de sedimentação, com sólidos coloidais ou colóides, em recipientes com paredes muito rugosas, se comparada ao seu verdadeiro potencial de uso. O mesmo é verdade para separações eletroforéticas.

O mesmo catalisador deste problema pode ser feito usando um formalismo de termodinâmica de processos irreversíveis. De um sistema a P e T constantes, o trabalho ao estado de equilíbrio tem uma velocidade dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i,j} A_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \quad (1)$$

onde \sum qualquer componente do sistema, ou \sum qualquer elemento do sistema e A_{ij} é uma corrente de massa de um dado componente através de uma dada interface. De 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 contato com o solvente através de membranas semi-permeáveis e de elevada permeabilidade ao solvente. Isto é, membranas "rígidas" e seletivas.

Quando a equação 1 é usada para avaliar 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 ($M=10^5$) em água, a temperatura ambiente local, o acoplamento osmótico usando membranas de alta permeabilidade permite que a sedimentação sob gravidade ocorra 100 vezes mais rápido que no caso da sedimentação "normal", sem acoplamento.

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

Concluído, acoplamento osmótico é uma reação universal para a catálise de processos de transporte em sistemas a várias 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 e novos métodos analíticos aplicáveis ao estado de macromoléculas e colóides. Auxílio de FAPESP 78/1231; FEA e FAP são usados para o contrato da FINEP com o Oceanográfico da USP; LJ é bolsista de Geasy-Lever.

S.C. 5A-4 | **DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA TETRAMETILOUREIA POR MEDIDA DE PRESSÃO DE VAPOR.** C. Atoroli (Instituto de Física - UNICAMP), F.P. Assunção (Departamento de Química - UFPA).

Em nossa linha de pesquisa um importante parâmetro termodinâmico é a variação de entalpia da reação: $M_2(g) + nL(g) \rightarrow M_n(g)$, 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 de entalpia de vaporização ΔH_{vap} para obter o valor de ΔH_{vap} para o gás, com o ligante em fase gasosa, na reação acima, os efeitos de interação metal-ligante são melhor conhecidos. O método de vaporização de extração metálica (EM) que é um dos ligantes que utilizamos, foi obtido mediante o uso de pressão de vapor na faixa de 343 a 393 K, usando-se o método de Ramsay-Townsend modificado e um aparelho similar ao descrito por Tohey (S.M. Tohey, J. Chem. Ed. 35, 352 (1958)). Na faixa de temperatura supracitada, o gráfico de $\ln P$ versus $1/T$ foi linear e o coeficiente angular da curva foi obtido aplicando-se o método de mínimos quadrados. O valor de ΔH_{vap} = 51,12 \pm 0,73 kJ mol⁻¹ foi obtido pela expressão $\Delta H_{vap} = \text{coef. ang.} R \cdot 2.303$, onde o fator de compressibilidade (Z) foi estimado em 0,994 usando-se a equação de Barthelme (F. Daniels e outros, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill, 7a ed., 1970). As constantes críticas (T_c e P_c) necessárias ao cálculo de Z foram obtidas via equações de Matheson e Redding (L.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} se aproxima dos valores calculados pelas equações de Hildebrand ($\Delta H_{vap} = 49,12$ kJ mol⁻¹, J.H. Hildebrand e R.L. Scott, The Solubility of Non-Electrolytes, 1964), de Walkers ($\Delta H_{vap} = 52,51$ kJ mol⁻¹, E.E. Walkers, J. Appl. Chem., 2, 470 (1952)) e comparável com os valores de outras fontes, como o ΔH_{vap} de propileno ($\Delta H_{vap} = 54,34$ kJ mol⁻¹, R. Gopal e S.A. Rizvi, J. Ind. Chem. Soc., 65, 13 (1968)) e dimetilacetamida ($\Delta H_{vap} = 50,10$ 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 HEXAISOTIOLANIO TRIS(TETRAHILANILAMONIO)EUROPIO(III)** R.H. de Almeida Santos e J.R. Lachet (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

$Eu(NCS)_3 \cdot 3(C_6H_5)_3N$, $C_{18}H_{27}N_9O_3S_6$, triclínico, P_21 , $a = 12,415$ (2), $b = 12,893$ (2), $c = 22,783$ (2) Å, $V = 3291$ Å³, $Z = 4$, $d_{calc} = 1,46$ g cm⁻³, $d_{meas} = 1,46$ g cm⁻³, $\rho_{calc} = 1,46$ g cm⁻³, $\rho_{meas} = 1,46$ g cm⁻³, $\mu_{(CuK\alpha)} = 35$ cm⁻¹.

A estrutura foi resolvida pela combinação de métodos diretos com o método do bloco pesado (Patterson), que permitiram a localização dos átomos de európio e enxofre. Os demais átomos foram localizados por mapas de Fourier diferenciais. O refinamento foi processado pelo método de mínimos quadrados com matriz completa usando parâmetros térmicos anisotrópicos. O índice de discordância final é $R = 0,13$. O európio é octaédricamente coordenado por grupos tiolato ligados através do N. Os cationes tetraetilamônio estão localizados a distâncias superiores a 3,7 Å em relação aos S do anion $Eu(NCS)_3^{3-}$.

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

CPQ, Sid - FINEP.

S.C. 5B-1 | **LACTONAS SESQUITERPÊNICAS DA VENEZUELA** pedunculata, João Luis Callegari Lopes, Melocles S. Salazar e Dionécia C. Rodrigues. (Fac. Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto e Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais da FPO de Ribeirão Preto-USP).

A família Compositae constitui-se em uma das maiores do reino vegetal e sem dúvida alguma a maior da subdivisão Angiospermae. Quimicamente são muito interessantes pela ocorrência de lactonas sesqui- e diterpenicas entre seus metabólitos secundários.

Em continuação a nossos trabalhos com a *Venezuela* Scrib., de sejam relatar alguns resultados de nossa análise da *Venezuela* DC. Do extrato em hexano/acetato de etila, das partes aéreas do vegetal, isolamos duas lactonas sesquiterpênicas: 15-Deoxygoyanenolido e eremantolido C.

Essas substâncias foram isoladas através de cromatografia de adsorção em coluna e identificadas através de espectroscopia de infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética nuclear prótica e massa.

Essas duas substâncias foram analisadas biologicamente, visando avaliar a atividade "deterrent", sobre *Leucania nigripalpis* 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 incluem-se 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 propomos a estudar particularmente o relativo valor "deterrent" de 6- e 8-hidroxi-derivados do quercetina (3,5,7,3',4'-pentahidroxi-flavona), bem como de estruturas r-lactonadas. Foram analisadas as seguintes substâncias: patuletina, quercetina, quercetinol, quercetinol-3-galactosídeo, quercetinol-3-galactosídeo, quercetinol-3-galactosídeo, quercetinol-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 *Leucania nigripalpis* L., orthoptera, Acrididae.

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

S.C. 5B-3 | **ESTUDOS CINÉTICOS DE REAÇÕES DE BASES SCHIFF DO TIPO AR, CHNAR2, CONTEÚDO 4 e 4' SUBSTITUÍDAS COM A SEMICARBAZIDA.** J. Miller, M.G. Nascimento e P.J.S. Norm (Instituto de Física - UNICAMP).

Compostos orgânicos contendo a estrutura geral $Ar, CHNAR_2$, são chamados de bases Schiff. A ligação, $C=N$, em caso de CHN , é uma ligação instável heteropolar bastante nucleofílica e deve ser adicionada ao carbono eletrofílico do CHN .

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 2º ordem e a segunda de 1º ordem, sendo esta a limitante de velocidade (Química e Cultura, 20, Supl., 303 (1978)).

$$R_1CH=N-AR_2 + H_2O \rightleftharpoons R_1CH=N(OH)-AR_2 \rightleftharpoons R_1CH=N(OH)-CH_2-AR_2$$

A formação do aduto de adição (II) deve ser facilitada por substituintes de seguinte natureza: tanto no anel benzal, bem como no anel milífinico, a adição deve ser facilitada por aceptores e dificultada por doadores. A eliminação unimolecular do mal anilífinico (E₁), deve ser facilitada por doadores no anel benzal e aceptores no anel milífinico. Também prevê-se que aceptores no anel benzal e doadores no milífinico dificultem esta etapa. Prevemos maiores efeitos de substituintes no mal anilífinico.

Discutimos o efeito de vários grupos doadores e aceptores (OH, Me, Cl, Br, OMe, COOMe, OAc) nos dois meios 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 MAMONDEIROS ÍNDIA.** Elvira M. de Lencastre (Universidade Federal de São Carlos) e Toledo, A.P.F. de (Departamento de Química - UFPA).

Carboidratos e proteínas livres, são substâncias que normalmente ocorrem nos em quantidades relativamente grandes na colina de legumes nativos. Estas substâncias têm grande importância para a manutenção da vida nos mamíferos aquáticos devido suas características altamente energéticas, bem como atuando efetivamente na formação de substâncias húmicas, que por sua vez desenvolvem papel regulador e catalisador 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 de macrofitas *Hydrilla* Índia.

Este experimento contou com duas partes, uma de campo, onde seguindo o método sugerido por ODUM e HEYWOOD, obtinha-se a perda de massa de macrofitas em seu próprio ambiente. A outra parte, de laboratório, na qual acompanhava-se a liberação de proteínas na água (100/100/260) recolhendo-se alíquotas periodicamente durante 30 dias. Nesta fase de laboratório também foi acompanhada a liberação de carboidratos na água, pelo método da Antrona, durante o período de 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 decréscimo das concentrações de tais substâncias enquanto que a planta continuava a perder grande quantidade de massa.

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

FAPESP - processo nº 78/145

S.C. 5B-5 | **LACTONAS SESQUITERPÊNICAS DOS GÊNEROS EREMANTHUS E HETEKOOMA.** Walter Vichnevski e Maria Regina Adams (Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais da FPO Ribeirão Preto-USP) e Warner Herz (The Florida State University).

Em continuação aos estudos químicos de espécies de Compositae foram pesquisados os extratos clorofórmicos do *Eremanthus* (Lam.) Less. e do *Hetekooma* (Lam.) DC.

Do extrato do *E. zinzibari* foram isolados três gualonólidos: eremantolida, eremantolida e eremantolida e também três germacranólidos: eremantolida A, B e C, enquanto que do extrato do *H. zinzibari* isolou-se três somente a eremantolida.

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

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

S.C. 6A-1 | **CONSIDERAÇÕES SOBRE A INFLUÊNCIA TRANS DO DIETIL FOSFITO EM COMPLEXOS DE RUIII³⁺.** R.L. Serraglio (CNPq), T. Nakane (CNPq) e O.M. Franco (FAPESP).

Em seqüência a trabalhos anteriores (O.M. Franco e T. Nakane, Inorg. Chim. Acta., 12, 571 (1978); O.M. Franco, Inorg. Chim. Acta., 22, 273 (1977)) estudos de associação de $[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$ com isocitriofina (im) e pirazina (pz). O espectro eletrônico destes derivados apresenta bandas de transferência de carga metal-ligante ($\epsilon > 3 \times 10^4$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) na região característica de compostos do tipo $trans-[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$ (λ_{max} em nm).

Este fato reforça as suposições anteriores de ser o complexo $trans-[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$ o produto da reação entre dietil fosfito e isocitriofina (im) ou pirazina (pz). A alteração verificada na posição de bandas do espectro eletrônico, particularmente no sistema $trans-[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$, sugere que o $dppf$ ou o próton do dietil fosfito coordenado deve atuar na estrutura 3-5 e 4-5.

A influência trans do $dppf(II)$, assim como o estendido do back-bonding $Ru(II) \rightarrow P(III)$ neste complexo foi avaliada através da determinação de constantes de formação de espécies $trans-[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$ ($K_{eq} = 14,12$) a partir de reação entre $trans-[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$ e $trans-[Ru(II)(dppf)(Cl)_2]^{2+}$.

Para a série de monofosfito complexo está sendo estudada, a extensão do back-bonding" decrease segundo:

$$P(III)(Cl)_2 > P(OMe)_2 > P(OEt)_2 > P(OiPr)_2 > P(OtBu)_2$$

(CNPq, FAPESP)

S.C. 6A-1 | CINÉTICA DE ADIÇÃO DE ACETILINDOLAS AO ION METILOPORFIRATO.

Os autores da cinética de adição de acetilindolas ao íon metilporfirato...

A formação do intermediário envolve o ataque de acetilpiridina na forma anilica...

A lei de velocidade para o mecanismo proposto tem a seguinte expressão...

De valores de k2 e k3 são respectivamente 1,1 x 10^4 s^-1 e 1,93 x 10^10 M^-1 s^-1...

S.C. 6A-2 | ESTUDO DO ESPECTRO DE EMISSÃO FLUORESCENTE DO ION Cu(II) NO COMPOSTO [Cu(2pq)Cl]2.H2O.

O composto aqui estudado foi obtido a partir da mistura de solução metanólica...

Os espectros de absorção de comprimento de onda de 200-400 nm foram obtidos...

Os espectros de fluorescência foram obtidos através do espectrofotofluorímetro...

As características principais dos espectros de emissão obtidos são: 1 banda...

A análise dos espectros nos permite supor que o composto não deve ser centrosimétrico...

S.C. 6A-3 | ESTUDOS SOBRE A REATIVAÇÃO DE UMA ENZIMA PROTEOLÍTICA POR METALAS.

Julius e Molinari (Biochemistry and Biophysics, 1975) purificaram uma enzima proteolítica...

A enzima purificada é armazenada em EDTA e reativado no momento do uso...



S.C. 6A-3 | PONTES DE HÍDROGÊNIO EM COMPLEXOS DE COBRE COM TRIBENZILFOSFONÍDIO.

A.C. Massabi, durante a preparação de complexos de cobre com tribenzilfosfonídeo...

O complexo de cor amarelo cristaliza-se no sistema tetragonal...

Em ambas as estruturas, o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila do ligando...

Os dois casos a distância O...O é característica de pontes de hidrogênio fortes.

S.C. 6B-1 | BLOQUEIO DA EVOLUÇÃO EXTERNA DE ESTERÓIDES ANCIENOSIS.

Entre as helmintíases endêmicas produzidas por nematódeos que ocorrem no Brasil...

Embora existam agentes quimioterápicos eficazes para o tratamento de tais infestações...

Com o presente trabalho pretendemos relatar os resultados obtidos na pesquisa...

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

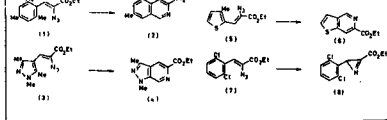
S.C. 6B-4 | SÍNTESE DE DERIVADOS PERIDÍNICOS

Intrometo e decomposição química de acetatos vinílicos, preparados pela condensação...

O metilalcoól condensa com acetato de etila em solução de ácido acético...

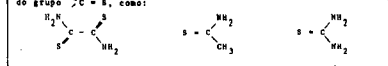
É esperado a perda nitrogenada na decomposição destes acetatos vinílicos...

Na decomposição de 2,6-dicloroacetato (7) em tolueno, obtivemos a aspirina...



S.C. 6A-4 | COORDENAÇÃO DA TIOCIANATO COM O ION PENTACIANOFERRATO(II).

Está sendo investigada a influência de interações de natureza ππ* em sistemas...



A coordenação da tiocianato com o íon pentacianoferrato(II) foi estudada em solução aquosa...

Reação entre o íon aquopentacianoferrato(II) e a tiocianato, abaixo esquematizada...

As reações de dissociação do pentacianotiocianato(II) e tetracianotiocianato(II)...

A formação de produtos relativamente estáveis, correspondentes às reações de formação...

S.C. 6B-2 | SÍNTESE DO 1-DINITROFENIL-4-HIDROXIMETILINDOLAZOL: PROBLEMAS DE SÍNTESE.

Foi demonstrado que apesar das semelhantes estruturas, os sistemas de síntese...

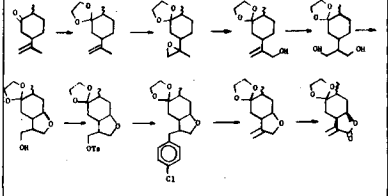
Os resultados acima nos levam a pensar que na realidade este método para síntese...

De resultados acima nos leva a pensar que na realidade este método para síntese...

S.C. 6B-3 | α-METILENO-β-LACTONAS-COMPOSTOS MODELOS.

Um grande número de sesquiterpenos contendo a função α-metileno-β-lactona...

Os lactonas naturais apresentam algumas propriedades biológicas interessantes...



A lactona final foi obtida com rendimento satisfatório e a estrutura foi confirmada...

S.C. 78-3 CINÉTICA QUÍMICA E ELETROQUÍMICA. **Carles V. P. Almeida** (Grupo de Eletroquímica - Departamento de Química - UFSCar).

Todos os tratamentos eletrolíticos (1,2,3) introduzem a dependência com o potencial na cinética eletrolítica através da teoria do complexo ativado. Na realidade fazem aparecer o potencial elétrico como influenciando o potencial eletrolítico dos reagentes e do complexo ativado. Entretanto, ao tratamento comum da cinética química, as equações cinéticas são uma foto espuriamente tal que somente depois encontra a aplicação na teoria das velocidades abstratas (4). Surpreendentemente, não se tomou o caminho experimental na eletroquímica, o que tem tradicionalmente complicado o significado dos parâmetros determinados. A formulação existente complica também a compreensão das ligações da cinética eletrolítica a suas particularidades, apesar de que a nova variável (o potencial) é mensurável e a velocidade da reação é diretamente determinável (a densidade de corrente).

No presente trabalho, a equação cinética eletrolítica (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. Em particular, o tratamento para o caso de um eletrólito inerte em solução que não contenha seus íons, caso típico dos problemas de corrosão.

Bibliografia

1. K. J. Vercor "Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects". Academic Press, N. Y. 1967.
2. B. E. Conway "Theory and Principles of Electrochemical Processes". Pergamon Press, Oxford, 1965.
3. P. Delahay "Double Layer and Electrode Kinetics". Interscience Publishers, J. Wiley & Sons Inc. N. Y. 1965.
4. H. Eyring, S. Glasstone, K. J. Laidler, J. Chem. Phys. 3, 1053 (1935).
5. T. Eyring-Gruis, M. Volmer, Z. Physik. Chem. 130a, 203 (1930).
6. T. Tafel, Z. Physik. Chem. 10, 641 (1905).

S.C. 84-1 DESVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ⁵⁷Co E ⁵⁹Co, NA FORMA "LIVRE DE CARRREGADOR", A PARTIR DE ALÍVOS DE NÍQUEL IRRADIADOS.

LUÍZ FERNANDO LOPES GUIMARÃES (FPOR-USP, Faculdade de Farmácia e Odontologia e Biblioteca Física - USP) e **RENATO S. COLLINS** (Instituto de Química de UNICAMP).

O ⁵⁷Co e ⁵⁹Co, na forma "livre de carregador", são usualmente obtidos a partir de alívos de níquel irradiados, respectivamente, no ciclotron e no reator nuclear.

Desenvolvemos um procedimento que além de obter estas duas radioisótopos na forma "livre de carregador" possibilitou a eliminação das impurezas metálicas às vezes presentes. Estas impurezas são provenientes do próprio alívio de níquel (tais como cobre, ferro e zinco) ou produzidas durante a irradiação (tais como ⁵⁵Fe e ⁶⁰Co). A separação do radioisótopo de níquel e de seus contaminantes foi realizada em uma coluna de vidro contendo resina de troca iônica. O sistema alívio contido de soluções de ácido clorídrico em várias concentrações. O radioisótopo na forma "livre de carregador" foi alívio em ácido clorídrico 4 N.

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 de metais. Portanto a concentração de ácido clorídrico utilizada no segundo alívio não se tem um menor. Isto evita a presença de impurezas, que provavelmente poderiam ser produzidas através de uma hidrólise ácida de resina.

S.C. 84-2 ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DA EUSIDERINA (C₂₂H₂₀O₂)

A. Rebel M.M. Rodrigues (Instituto de Física e Química de São Carlos)

A eusiderina (7-metil-3-trimetilfenil-3-metil-5-metil-1,4-benzodioxano(1,4)) constitui um raro exemplo estrutural de uma molécula com núcleos benzodioxano, sendo ainda isolada inicialmente por **W. H. C. Othman** e **W. H. C. Othman** (Lourdes) e mais recentemente por **Delisle** e **coll.** em extratos de *Andira sp.* e *Litsea sp.* (Lourdes).

Dados cristalográficos:
v = 5,388(1) Å, c = 109,16(1)°, V = 1012,4 Å³
a = 15,263(1) Å, β = 96,86(1)°, O = 1,286 g.cm⁻³
c = 15,143(1) Å, γ = 91,87(1)°, Z = 2
Sistema: triclinico; Grupo espacial: P1

A estrutura molecular e cristalina foi obtida pela aplicação do método de difração de raios-X. Usou-se difratômetro cristalino CAD4 e radiação monocromatizada Kα de cobre.

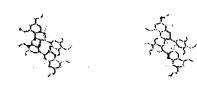
Foram medidas 4322 reflexões independentes das quais 2677 com I ≥ 3σ(I) foram utilizadas para a resolução da estrutura.

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 consiste em interações entre moléculas de cada unidade do grupo espacial P1, com duas moléculas independentes nas relações aproximadamente por um pseudo centro de simetria.

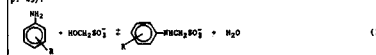
FAESP, CNPq, BID-FINCP



S.C. 84-3 DETERMINAÇÃO COMPUTACIONAL DOS PARÂMETROS CINÉTICO-TERMODINÂMICOS RELACIONADOS COM A SÍNTESE DE DERIVADOS ANILINOMETABOLIZÁVEIS SUBSTITUÍDOS.

Osvaldo Estrelado Filho e Romo Carlos Sanches Filho (Departamento de Química de Universidade Federal de São Carlos)

A síntese dos derivados anilinoacetossulfônicos substituídos (AMS) pode ser representada pela equação geral (C. CAPELLI e B.M.J. BIELSKI, Mechanism of Deacetylation of Chemical Kinetics in Solution, N.Y., Wiley & Sons, 1972, p. 43):



onde R = H, m = CH₃, p = CH₃, q = OCH₃, m = Cl e p = Cl. Estas reações, que foram estudadas para diferentes temperaturas na faixa de 5 a 80°C, apresentam cinética de segunda ordem e de pseudo-primeira ordem para os seus reagentes diretos e inversos, respectivamente, sendo que pode-se deduzir a seguinte expressão final para obtenção do constante de velocidade de formação, k_f:

$$\ln \frac{2(a-x)}{a^2 - (a-x)^2} = k_f t \quad (2)$$

onde x₀ é a concentração molar do derivado AMS no equilíbrio, e a sua concentração no tempo t e 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 determinadas, para a eq. (1), os valores da constante de equilíbrio, K_{eq}, os quais permitem a obtenção da entalpia de reação utilizando-se a lei de Van't Hoff:

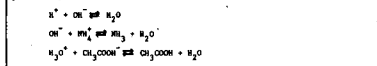
$$\ln K_{eq} = \text{cte.} - \Delta H / RT \quad (4)$$

As equações (2), (3) e (4) acima correspondem à equação de uma reta, f(x)=y+bx. 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 de UFSCar, que, além de determinar os valores de a e b, determina a variância dos dados base como os desvios padrões de a e b.

O programa será fornecido aos interessados mediante solicitação.

S.C. 84-4 APLICAÇÃO DE EQUAÇÕES DO EQUILIBRÍO DO PROBLEMA DA RELAXAÇÃO QUÍMICA. M.R. Ramos (Instituto de Química - UNICAMP)

A ideia 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 depende. 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 elétricos e reações do tipo



esse tempo é extremamente rápido.

Em nosso trabalho estamos interessados em aplicar equações de 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 obtidos, de forma que diversos tratamentos de sistemas homogêneos e isotrópicos, caracterizados por certas propriedades que independem do tempo, e que devem obedecer estritamente à lei de Ohm.

A aplicação dessas equações poderá nos fornecer informações sobre propriedades do meio, como a constante dielétrica e a susceptibilidade elétrica (CAPS-FCM).

* Endereço permanente: Departamento de Química - UFPE.

REFERÊNCIAS

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

S.C. 84-1 EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS DE PLANTAS AQUÁTICAS - UMA COMPARAÇÃO DE MÉTODOS. **Blanchini Jr., L.** (Univ. Universidade Federal de São Carlos), **Teodoro, A.P.R.** (DQ - Universidade Federal de São Carlos) e **Ramos, J.A.** (DQ - Universidade Federal de São Carlos).

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

Neste trabalho são avaliada a influência da extração por água, a 50 e 80°C, etanol 90% e acetato de amônio a 0,5 e 3% a 50 e 80°C, na determinação de carboidratos de seguintes macrófitas: Eichhornia sp (aquática) Najas silesuensis e Nymphaea alba. A extração foi realizada com os solventes acima indicados, por refluxo por 2 horas e a determinação efetuada pelo método de 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 ácido úrico. Na determinação de vários carboidratos a vários níveis de concentração, os resultados são comparados com os obtidos pelo método de fenol-ácido sulfúrico. Para este propósito foram extraídas soluções a várias concentrações dos seguintes carboidratos: glicose, frutose, lactose, sacarose, dextrose e maltose.

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

S.C. 88-2 ATIVIDADE NÚCLEAR MICELAR DO STERAPHINOL AUROPACIERS.

Caecília Lelusa, Sandra Regina P. Gouveia, Rubens Molinari e Alirio de Carvalho (Instituto de Química de Araraquara - UNRPP).

Foi estabelecido um meio que permite a obtenção de extrato micelar rico em atividade nuclear de RAD 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 análise indicadora na determinação da atividade de transaminase.

S.C. 88-3 FOTOLÍSE DE 1-ACILOL-1-PEPTÍDIL-5-BROMO-7-NITROINDOLINA: A REACÇÃO EM SÍNTESE DE PEPTÍDOS. **Angélica S. Tolanti e Silvestre Batista** (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

A procura de novos métodos de proteção para o carbamila de aminoácidos em síntese de peptídeos, e a necessidade de novos métodos para a obtenção de fragmentos proteolíticos de peptídeos na forma de ésteres, hidratos, ácidos ou ácidos livres nos levou a estudar a reação de fotólise de 1-acil e os peptídeos "peptídi" derivados de 5-bromo-7-nitroindolína (NB-PI). Estudos anteriores com "aminoácido", "peptídi" e "peptídi" derivados mostraram sofrer fotólise de modo rápido e eficiente no entanto alguns problemas foram observados quando o nucleólido não é água. Para todos os derivados estudados a reação de fotólise (Metanol ou álcool benzílico) mostrou reações quantitativas mas o produto final é formado por uma mistura de ácido livre e éster. A mesma reação com os "peptídi" derivados além da produção de produtos, apesar de liberação de H⁺ não ser quantitativa o rendimento total em dipeptídeo liberado está sempre ao redor de 80%. Devido a estes problemas resolvemos estudar alguns aspectos da reação na expectativa de poder nitroindolína para uma aplicação mais eficiente em síntese de peptídeos. Estes estudos foram feitos utilizando o 1-acil-1-PI, sintetizado como descrito na literatura, caracterizado por análise elemental, espectroscopia de UV, IR e RMN. Fotólises foram realizadas em um sistema de geometria fixa com uma lâmpada de iluminação de mercúrio com tubo em frascos de fotólise termostatizada. Toda a vidraria empregada foi de vidro. As reações fotolíticas foram feitas em CH₂Cl₂. O pH (5,10) e as concentrações de água variável (1,75 e 1,52x10⁻⁴M). Estudos do efeito da temperatura foram feitos no intervalo de 20 e 40°C com uma concentração de água de 1,75M. As cinéticas foram medidas tanto pelo desapearamento de 1-acil-1-PI em 343 nm ou apraqueamento de H⁺ em 438 nm. Análises dos peptídeos e hidrólises dos íons foram feitas em um analisador Beckman modelo 120-B.

O estudo do efeito de temperatura mostrou que praticamente não há na mesma dependência da constante cinética neste intervalo de temperatura estudado sendo a energia de ativação do processo bastante pequena (5 kcal.) e a dependência da reação em função de concentração de nucleólido (K₁) entre 1,75 e 1,52x10⁻⁴M não foi muito significativa visto que uma diminuição de 70% na concentração do nucleólido levou a um decréscimo de constante observada apenas por um fator de 1,6. Adição de ácido trifluoroacético nas reações realizadas em pequenas concentrações de nucleólido (1,3x10⁻⁴M) levou a um aumento na constante observada por um fator de 2 quando comparada com a mesma reação na ausência de ácido. Hidrólises e análises de nucleólidos do produto de fotólise dos "peptídi" derivados mostrou que o dipeptídeo (K₁) observada quantitativamente, sendo 80% na forma de ácido livre mais éster e o restante 20% sob a forma de um produto negativo para antrona que por hidrólise com HCl 6 N dá origem aos aminoácidos livres.

Estes resultados descritas acima, mais o fato de que 1-acil-1-PI sem formação de produtos de solólise indicam que o nitro grupo na posição orto não faz parte apenas do cromóforo fotolítico, 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 decarboxilação do estado fotolítico com transferência do grupo acila de indolína para um dos oxigênios do nitro grupo formando uma espécie de éster ativado que subsequente sofre o processo de solólise. Esta intermediária também explica o 20% de produto negativo para antrona, que provavelmente é o dipeptídeo, encontrada com certa frequência como produto secundário em síntese de peptídeos.

S.C. 88-4 FORMAÇÃO FOTOQUÍMICA DE LIGAÇÕES CRUZADAS EM POLIURETANO NA PRESENÇA DE ACETONA. **Blanchini Jr., L.** (Univ. Universidade Federal de São Carlos), **Teodoro, A.P.R.** (DQ - Universidade Federal de São Carlos) e **Ramos, J.A.** (DQ - Universidade Federal de São Carlos).

Nos últimos anos o interesse em estudar processos fotoquímicos em polímeros tem aumentado. Particularmente, muitos trabalhos foram feitos na área de fotodegradação e fotossensibilização de polímeros; atualmente, reações fotoquímicas tem sido utilizadas com muita frequência para induzir modificações em polímeros por meio de antrona (crosslinking) 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 de formação fotoquímica de ligações cruzadas usando fotossensibilizadores tem aparecido nos últimos anos. Na verdade nestes trabalhos o termo fotossensibilizador tem sido usado impropriamente pois a maioria dos sensibilizadores usados atua como iniciadores de reações, através de radicais livres, e deviam ser chamados de fotoiniciadores. O uso do método fotoquímico se prende não só a consecução 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 polímero (PB) é usado em larga escala tanto na forma pura, como copolimerizada de diversas formas, tais como SB, ABS, etc. O processo primário de dissociação de acetona quando irradiada produz os radicais $\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{COCH}_3$. Nessas condições utiliza-se a acetona como fonte de radicais livres para, através de fótilias, iniciar a formação de ligações cruzadas no PB. Uma solução de PB em CHCl₃ contendo acetona foi irradiada com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (PHILIPS MLP-11250), adaptada de acordo com M.A. De Paoli e C.P. Rodrigues (Química Nova, 11, 11 (1978)). O gel formado é precipitado em etanol e filtrado. O solvente é evaporado e a rede para verificação da ramificação de PB não reagido o tempo de irradiação para a formação do gel é de ordem de 10 minutos.

Observa-se no IR uma redução na intensidade da banda de estiramento C=O com o aumento da redução aproximadamente 25% de insaturação no polímero. Utilizando-se diferentes reações molares cloroformol/acetona observou-se um consumo maior de acetona quanto menor a razão e maior consumo de cloroformol, no caso de maior razão de acetona.

A fótilia de PB durante 120 minutos, em solução de cloroformol, sem acetona, não leva à formação do gel. O método apresentado constitui um novo método de gelificação cruzada por meio de fótilias de polímeros insaturados. CNPq-CAPES/FCM.

