

ERRATA

Estamos reproduzindo este artigo por ter sido publicado incompleto na Revista Q. N. Vol. 3 N^o de julho/1980.

A INTERAÇÃO DA UNIVERSIDADE COM A INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA

Walace A. de Oliveira

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
C.P. 1170, Campinas, SP - Brasil

O estabelecimento de uma indústria moderna requer considerável volume de tecnologia. A manutenção e a expansão de parques industriais também exigem um aperfeiçoamento constante dos processos industriais, para assegurar a capacidade de competição no mercado. Os conhecimentos tecnológicos necessários são adquiridos por meio da investigação técnico-científica. O valor da pesquisa pode ser avaliado considerando-se a importância e os grandes investimentos que os países industrializados fazem neste setor. Somente seis países (Estados Unidos, União soviética, Japão, Alemanha Ocidental, França e Inglaterra) empregam cerca de 70% da força-científica de trabalho e gastam 85% do que é gasto no mundo nesta área¹.

Neste esforço desenvolvimentista a universidade precisa participar ativamente, uma vez que nela se encontram cientistas potencialmente capazes de produzir tecnologia de alto nível. O papel da universidade é ainda maior em países em vias de desenvolvimento onde os recursos são escassos e, portanto, não se pode prescindir da contribuição da universidade.

1. OBSTÁCULOS

Neste esforço desenvolvimentista com a indústria química brasileira, verifica-se ser ele bastante diminuto. As causas desta pequena interação são várias e provavelmente poderão ser encontradas tanto do lado da indústria como da parte da universidade.

As indústrias que importam tecnologia de suas matrizes localizadas no exterior, na verdade não têm interesse no desenvolvimento de tecnologia aqui. Além deste impedimento, existe também em alguns círculos empresariais o receio de que a universidade não seja capaz de desenvolver objetivamente a solução dos problemas que lhes interessam.

Um obstáculo, da parte da universidade, parece ser o fato de que um volume apreciável do esforço de pesquisa está desvinculado da realidade brasileira. Por exemplo, uma observação do conteúdo das Teses defendidas no Brasil,² nas várias áreas da química, revela que uma quantidade significativa desses trabalhos não possui ligação com os interesses brasileiros. Talvez a culpa não seja do cientista brasileiro mas do sistema presente de avaliação que relaciona o mérito do pesquisador predominantemente com publicações na literatura internacional. A tentativa de imitação das investigações realizadas em países industrializados resulta em trabalhos longínquos de quaisquer interesses nacionais.

2. CARACTERÍSTICAS DIFERENTES

O estudo do relacionamento entre a universidade e a indústria química precisa considerar as características e os objetivos de cada uma dessas instituições. A indústria se propõe à produção de bens para o consumo, com a finalidade do lucro. As motivações relevan-

tes para a indústria são sensibilizadas em termos econômicos e avaliadas em função de lucros e perdas.

A universidade tem como finalidade precípua o ensino e a pesquisa, mas não pode desvincular-se da realidade que lhe cerca. Como parte importante dos objetivos da universidade deve estar o propósito de estender à comunidade ao seu redor os conhecimentos e os resultados de suas pesquisas.

Como decorrência de objetivos distintos, a indústria e a universidade possuem características diferentes, que precisam ser consideradas quando se estuda a interação entre estas duas instituições. Por exemplo, enquanto as atividades da indústria possuem cronogramas de execução mais rígidos, na universidade a metodologia de trabalho possui maior flexibilidade.

3. COMO INCREMENTAR O RELACIONAMENTO

Uma interação salutar entre a universidade e a indústria química brasileira não acontecerá casualmente. O relacionamento somente poderá ser relevante se as altas autoridades brasileiras responsáveis pela ciência e tecnologia desejarem incrementá-lo.

É necessário haver, do lado da indústria, uma legislação capaz de motivar os empresários a investir no desenvolvimento de tecnologia. Incentivos fiscais deverão ser criados no sentido de favorecer os projetos de pesquisa e desenvolvimento. A absorção de tecnologia eventualmente importada deve ser rigorosamente observada, podendo os planos de assimilação envolver cientistas de universidades brasileiras.

No âmbito da universidade é preciso existir, da parte de sua administração, um desejo explícito de contribuir para o desenvolvimento brasileiro e uma valorização dos trabalhos realizados neste sentido. Não nos referimos à realização de pesquisa simplesmente aplicada, mas sim em investigações, de bom nível científico, que tenham vínculo com as necessidades brasileiras. Os trabalhos de Teses dos programas de pós-graduação, por exemplo, deverão abranger, tanto quanto possível, assuntos de interesse nacional.

O nível científico do pesquisador brasileiro, no campo da química, está hoje comparável aos padrões encontrados nas boas universidades estrangeiras. A mesma linguagem técnica que é falada nas melhores universidades da Europa e da América do Norte é também entendida e exercitada nos departamentos e institutos de química de muitas universidades brasileiras. Portanto, parece ser esta a ocasião oportuna para enriquecermos nosso esforço de pesquisa, vinculando-o a temas relevantes para o contexto brasileiro — buscando também no setor produtivo a motivação e a inspiração para a criatividade científica.

1. *Nature*, vol. 280, p. 262.

2. Catálogo do Banco de Teses, Vols. 1-3, Ministério da Educação e Cultura, Secretaria Geral, Brasília, 1976-78.

NOTAS SOCIAIS

Foi aprovado o Projeto "Estudos em Biorquímica: Atividades de Enzimas e seus Modelos Químicos", pelos Órgãos de Decisão da Organização dos Estados Americanos

pelo Biênio 1982/1983. Neste Projeto Binacional participam universidades do Brasil: UNICAMP e USP, e as universidades chilenas: Universidad Catolica de Valparaíso

(UCV) e a Universidad de Concepción (UC). Os Professores envolvidos neste Projeto são os Drs. Jaime Baeza (Físico-Químico Orgânico, UC), Juanita Freer (Físico-Química, UC), Carlos Brunh (Analítico, UC), Edmundo Garces (Bioquímico, UC), e Guillermo Contreras (Inorgânico, UC), Sonia M. De Toledo (Bioquímica, UNICAMP), Hiroshi Aoyama (Bioquímico, UNICAMP), Nelson Durán (Físico-Químico Orgânico, UNICAMP), Giuseppe Cilento (Bioquímico, USP), Etelvino J. H. Bechara (Bioquímico, USP) e Adelaide Faljoni-Alário (Bioquímica, USP). Este Projeto que está sob a Coordenação do Dr. Nelson Durán do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, envolve além dos aspectos de pesquisa, intercâmbio de Professores entre os dois países através de reuniões conjuntas e cursos.

Visitarão o Instituto de Química da UNICAMP, patrocinado pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD), durante o 1º semestre de 1982, os seguintes professores:

Jon C. Van Loon (Espectroscopia de absorção atômica)
Department of Geology
University of Toronto

Irving S. Goldstein (Biomassa)
Department of Wood and Paper Science
North Carolina State University

Peter C. Uden (Cromatografia)
Department of Chemistry
University of Massachusetts

John Overend (Espectroscopia no infravermelho)
Department of Chemistry
University of Minnesota

P. Somasundaran (Química Aplicada de Superfícies)
Columbia University
New York

Ralph King (Alcoolquímica)
United Nations Industrial Development Organization
India

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

Regional Araraquara - Ribeirão Preto - São Carlos

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo

"3º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA"

LIVRO DE RESUMOS

28, 29 e 30 de outubro - Ribeirão Preto - SP - 1981

COMISSÃO ORGANIZADORA

Coordenador:

Elia Tfouni (Depto. de Química - FFCLRP-USP)

Programa:

Francisco de Assis Leone (Depto. de Química - FFCLRP - USP)

Lewis Joel Greene (FMRP - USP)

Nelson Ramos Stradiotto (Depto. de Química - FFCLRP - USP)

Walter Vichnewski (Depto. Química - FFORP - USP)

Livro de Resumos:

Willie Alves Bueno (Depto. de Química - FFCLRP - USP)

Tesouraria:

Julien Françoise Coleta Boodts (Depto. de Química - FFCLRP - USP)

Secretaria Executiva:

Cleusa de Jesus Santos Godoi

Maria Nazaré Jucatelli Úbida

Zuleika Rothschild (Depto. Bioquímica - FFORP - USP)

Propaganda:

José Fernando de Andrade (Depto. de Química - FFCLRP - USP)

Recepção:

Alice Miranda Teno (Depto. de Química - FFCLRP-USP)

Natalina A. Laguna Sicca (Depto. Psic. Educação - FFCLRP - USP)

Recursos Audio Visuais e Locação:

João Luis Callegari Lopes (Depto. de Química - FFCLRP - USP).

Silvio José Sarti (Depto. Cien. Farmacêuticas - FFORP - USP)

1-A MÉTODOS PARA DETECÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADADOS: TRIAGEM. Canavarolo, R. T., Del'Acqua, A., Trevisan, L.H.V. e Ribeiro, M.L. O objetivo principal de nosso trabalho tem sido estabelecer métodos rápidos e econômicos para detectar resíduos de pesticidas em alimentos, quando presentes em concentrações acima dos valores permitidos. Estes métodos podem ser usados em triagem de amostras nitidamente contaminadas e portanto impróprias para consumo. Nesse sentido, foi estabelecido método para detecção de "carbaril" em vegetais baseado em análise de toque (1) e para dietil ditiofosfatos para os mesmos tipos de amostras (2). Os pesticidas organoclorados não apresentam reatividade química como os anteriores o que torna difícil sua detecção por análise de toque, assim optamos pela utilização de cromatografia em camada delgada (CCD). A aplicação desta técnica é amplamente divulgada na literatura; há métodos extremamente simples nas que apresentam alguns inconvenientes ao lado de outros bastante complexos e dificilmente reproduzíveis, sobretudo em laboratórios de instalação modesta. A separação de pesticidas organoclorados pode ser realizada em placas de Silicagel H impregnadas com AgNO_3 , usando-se como eluente n-hexano e n-hexano/acetona 98:2 (v/v) e como revelador luz U.V. de 254 nm (3). As concentrações mínimas de organoclorados e os valores de R.F. obtidos em n-hexano foram: Aldrin (0,5ug), Heptacloro (0,5ug) 0,53, Dieldrin (0,5ug) 0,09, Dieldrin (0,5ug) 0,07, p,p'-DDT (0,05ug) 0,46, p,p'-DDE (0,05ug) 0,60. Este método tem sido empregado em nosso laboratório para determinação de pesticidas clorados em amostras de cereais e óleos vegetais. (1) *Scienc. 24*, 68 (1977); (2) *ciência e Cultura*, sup. 30, 7, 265 (1978); (3) *JACAC*, 29, 795 (1966).

2-A ESTUDO POTENCIOMÉTRICO SOBRE A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS NO SISTEMA NI(II)/PIRIDINA EM SOLUÇÕES ETANOLICAS.
Rosane Pinhatti, Eduardo de Almeida Neves e Luis Otávio de Sousa Bulhões (Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos).
Dentro de um estudo sistemático da corrosão de metais em presença de etanol estão sendo estudados: a) ação inibidora da piridina e seus derivados; b) o comportamento eletrolítico de íons metálicos em sistemas etanol/piridina/eletrolitos. Com o objetivo de interpretar a cinética de redução do níquel (II) neste meio obtiveram-se, por medidas potenciométricas com eletrodo de vidro, as seguintes constantes de formação globais de complexos de Ni^{2+} com piridina, em 98% de etanol, com NaClO_4 , 0,20M como eletrólito de suporte: $\beta_1 = 498$, $\beta_2 = 38070$, $\beta_3 = 1,35 \times 10^4$, $\beta_4 = 8,6 \times 10^4$. Medidas polarográficas permitiram concluir que a formação desses complexos reduz ligeiramente a sobretensão do níquel (II) com relação a um eletrodo de mercúrio até 0,3V.

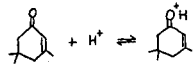
3-A POTENCIALIDADES DO NÍQUEL DE CINCO COMO ELETRODO INDICADOR. Milton Daffies Capelato, Departamento de Química-Universidade Federal de São Carlos, SP.
O eletrodo de dióxido de chumbo, PbO_2 , vem sendo estudado sob diversos aspectos, principalmente aqueles ligados à conversão eletroquímica de energia, uma vez que o mesmo é o material ativo das placas positivas das baterias de chumbo-ácido. Tendo em vista que praticamente ainda não foram desenvolvidos eletrodos sistemáticos sobre as possíveis aplicações do PbO_2 como eletrodo indicador em titulações potenciométricas, o presente trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade de tais aplicações. O eletrodo de PbO_2 empregado, foi preparado por eletrodeposição galvanostática sobre um fio de platina a partir de uma solução ácida contendo um sal de Pb (II) e um ácido orgânico. O depósito assim obtido possui uma superfície lisa, brilhante, livre de buracos e bastante aderente. Os potenciais do eletrodo de PbO_2 , foram medidos com relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl (s) em NaCl saturado com um multímetro digital SIMPSON modelo 462-A. O pH das soluções de trabalho foi obtido com um potenciômetro IBERNACON modelo 600. Todas as medidas foram feitas em soluções ácidas mantidas a 25°C com um termômetro. Uma vez que um série de fatores influenciaram o potencial de eletrodo, previamente as titulações potenciométricas, foram feitas estudos da influência dos parâmetros, tais como: condições de deposição do óxido, pH, natureza dos ânions presentes, sobre a resposta potenciométrica dos eletrodos do PbO_2 . O alto grau de reprodutibilidade e estabilidade, permitiu a utilização do PbO_2 em titulações de Fe^{2+} com Ce^{4+} e de oxidação-redução onde saltos potenciométricos bem definidos da ordem de 300mV foram observados. Através da comparação das curvas de titulação do eletrodo de PbO_2 com os eletrodos de vidro e platina evidenciaram que o PbO_2 pode ser empregado como eletrodo indicador para detecção de pontos de equivalência.

4-A CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE CINCO LAGOS DO VALE DO RIO DOCE, MG. Eduardo Santini, José Armando de Vitta e Adalberto P.P. de Toledo - Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
As substâncias húmicas, resultantes da polimerização e condensação de produtos de decomposição de organismos vegetais e animais, sofrem a influência da microfiora e microfauna do ambiente bem como de outros fatores tais como temperatura, umidade etc., originando diferenças estruturais e de massa molecular em função da origem do material. Neste trabalho é feita a caracterização química de ácido húmico e fulvico extraídos de cinco lagos do vale do Rio Doce (D. Helvecio, Lagoa 33, Lagoa Bonita, Lagoa Carlosa e Lagoa Belgo Mineira), para comparar com o estagio de eutrofização dos mesmos. Assim, do sedimento de fundo de cada um dos cinco lagos foram extraídos ácido húmico e fulvico pelos procedimentos usuais (extração com NaOH e precipitação com HCl a pH 2). Esse material após purificação (dialise, resina de troca iônica, centrifugação etc) foram caracterizados através de absorção de infravermelho, análise termogravimétrica, determinação de acidez devido a grupos funcionais e distribuição de massa molecular por cromatografia gelica. Os resultados mostram predominância da fração de massa molecular maior que 5000, no ácido húmico extraído da Lagoa Carlosa e Bonita, e menor que 1500 para a Lagoa 33 e menor que 700 para o D. Helvecio. Para o ácido fulvico predomina massa molecular acima de 1500 para todos os lagos exceto Lagoa 33 para a qual predomina a fração entre 700 e 1500. Também foram constatadas diferenças nas acidez carboxílica e fenólica bem como na cinética de termodecomposição.
CNPq - processo 10.343/80/QUI

5-A SISTEMAS BINÁRIOS DO PERCLORATO DE COBRE(II) COM 4-DIMETILAMINOPIRIDINA E 3,5-DIMETILPIRIDINA. Vato E. Z.-Cloro - 4-DIMETILAMINOPIRIDINA. EQUILÍBRIO EM SOLUÇÃO AQUOSA. Crispiano B. Melios, Vera B. Torres*, Hércia B. A. Nogueira*, José G. Tognoli, Antonio M. Delgado e Manuel Molina (Instituto de Química - UNESP, Araraquara, SP).
Estudou-se espectrofotometricamente a estabilidade dos supra referidos sistemas, a 25°C e força iônica (I) 0,500 M (NaClO_4). As constantes de estabilidade das espécies 1:1 (b) e respectivas absorvidades molares (c), foram obtidas aplicando-se um método recomendado por Kuznetsov e Rosotti ("The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, N. York, 1961, pp. 276-7) adaptado de modo a operar com soluções de pH variável (Senz e Godinho, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 364, 1970). Para o sistema $\text{Cu(II)}-4\text{-dimetilaminopiridinato}$ (DMP) ($c_0 = 0,025 \text{ M}$ e $c_{\text{Cu}} = 0,746 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) as constantes foram determinadas na faixa espectral 320-580 nm, obtendo-se $\log \beta_1 = 2,209 \pm 0,002$ com ϵ variando de $5,68 \times 10^4$ (540 nm) a $2,96 \times 10^4$ (580 nm). Para o sistema $\text{Cu(II)}-3,5\text{-dimetilpiridinato}$ (3,5-DMP) ($c_0 = 0,025 \text{ M}$ e $c_{\text{Cu}} = 0,375 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) as constantes foram determinadas no intervalo 320-565 nm, obtendo-se $\log \beta_1 = 1,941 \pm 0,005$ com ϵ variando de $4,47 \times 10^4$ (535 nm) a $3,42 \times 10^4$ (565 nm). As constantes de protonação (K_1) desses ligantes foram também determinadas a força iônica e temperatura acima citadas ($\log K_1 = 3,79 \pm 0,02$ e $\log K_2 = 3,08 \pm 0,02$ para DMP e 2,61 \pm 0,02 para 3,5-DMP, respectivamente). Os resultados indicam que a estabilidade dos complexos de Cu(II) com os ligantes em estudo é governada, pelo menos em parte, pela basicidade desses ligantes. O valor de β_1 determinado para o sistema $\text{Cu(II)}-4\text{-DMP}$ é consistente com o anteriormente reportado para o mesmo sistema a mesma temperatura (110, 1975). FAPESP (79/1492) e CAPA (30532/78).
a - bolsista do CNPq. * - bolsista da FAPESP

6-A A UTILIZAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA MORTA COMO ABSORVENTE PARA METAIS PESADOS. Porfírio Jesus das Neves e Angela de Luca Rebello, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
Foi estudado o comportamento do bisco de cana como adsorvente para metais pesados. O bisco foi submetido à fermentação tanto anaeróbica quanto aeróbica, a fim de otimizar a etapa de fermentação e obter melhor material adsorvente, parâmetros como temperatura, meio e tempo foram cuidadosamente estudados. O material proveniente da fermentação foi exposto a sua dose num contêiner em batelada de maneira a testar a sua eficiência como adsorvente para urânio. O fator de enriquecimento obtido foi da ordem de 104 e o tempo de relaxação foi estimado em cerca de 1 hora. Neste caso o pH tem importante influência devido à competição e interferência dos íons carbonato. O material foi também testado em relação à absorção de zinco a partir de água destilada contendo acetato. O fator de enriquecimento e o tempo de relaxação encontrados foram de 10^5 e 1 hora respectivamente. Testes semi-quantitativos indicaram que íons de metais pesados podem também ser removidos do meio aquoso pelo material fermentado quando os micróbios ativos hidroxil-solúveis são adsorvidos sobre resina. CNPq, FINEP.

7-A DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE PROTONAÇÃO DA CETONA DA ISOFORONA. Julien F.C. Booda* e Uelases Gonçalves da Costa (Depto. de Química, Fac. Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP, São Paulo).
Determinou-se a constante de protonação do grupo $>\text{C}=\text{O}$ da isoforona pelo método espectrofotométrico usando-se a função de Hammett, H_0 , publicada por Paul e Long (Chen. Rev. 57, 1 (1957)), para H^+ a partir de ácidos de meio. A forma protonada absorve em 279 nm e possui um $\epsilon = 1418$ enquanto que a forma não protonada absorve em 243 nm possuindo um $\epsilon = 12715$. Os dados espectrofotométricos foram tratados lançando-se em gráfico $\log \epsilon$ vs. H_0 . Encontrou-se um valor de $H_0 = +0,01$ para o equilíbrio:



* FAPESP

8-A INFLUÊNCIA DE ÂNIONS NAS CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO DO ION Fe^{3+} . Ruth Leme de Oliveira e Elizabeth de Oliveira. (Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
Usando-se a técnica espectrográfica de "placa móvel", estudou-se a influência dos ânions: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- e I^- nas curvas de volatilização dos respectivos sais de Fe^{3+} , tendo-se usado a linha do espectro 3059,09 Å.
Os resultados obtidos, indicaram para o cloreto, brometo e iodeto de ferro (III) um máximo de volatilização após 10 seg e para o nitrito após 20 seg. Quanto ao sulfato, os resultados não foram reproduzíveis, os estudos prosseguem a fim de se chegar a dados conclusivos.

9-A ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO SOBRE A OXIDABILIDADE E ESTABILIZAÇÃO DO SISTEMA COBALTO(II)/AZOTETO. Eduardo Almeida Neves e Thaís Vitória da Silva (Instituto de Química da USP).
Foram realizados estudos espectrofotométricos do sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ frente a ação de diferentes oxidantes e sua consequente estabilização. Partiu-se de uma concentração de $0,5 \text{ M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, chegando-se a atingir $3,0 \text{ M}$ do mesmo.
Sobre a ação do oxigênio do ar atmosférico, começaram a se definir duas novas bandas em 550 e 590 nm aproximadamente ($0,5 \text{ M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $0,01 \text{ M}$ de HClO_4), embora as mesmas não se mantivessem estáveis com o decorrer do tempo.
Novas medidas revelaram que a $3,0 \text{ M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $0,01 \text{ M}$ de HClO_4 , já sobre a ação de 10 M de H_2O_2 , definiu-se uma única banda, característica do produto de oxidação, aos 565 nm, cuja absorvidade molar média foi de $2,1625 \times 10^4 \text{ (l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ onde se pode trabalhar com concentrações de ordem de 10^{-5} a 10^{-4} M do íon metálico. A coloração se manteve estável por 24 horas, tempo que foi considerado suficiente como critério de estabilidade. Foram ainda tentadas oxidações com $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ e PbO_2 .
A estudo similar foi submetido o sistema níquel (II)/azoteto embora o níquel (III)/azoteto ao contrário do cobalto é de difícil estabilização. CAPES.

10-A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA SIMULTÂNEA DE IONS URÂNIO, COBRE(II) E FERRO(III) EM MEIO AZOTETO/ÁCIDO AZOTÉDRICO. Eduardo Almeida Neves (Instituto de Química da USP), Thaís Vitória da Silva (Instituto de Química da USP) e José Fernando de Andrade (F.F.C.L.R.P.).
Estudos das características espectrais dos sistemas $\text{Cu(II)}/\text{N}_3^-$ e $\text{Fe(III)}/\text{N}_3^-$ mostram que os mesmos constituem interferência ao sistema $\text{UO}_2^{2+}/\text{N}_3^-$. Contudo por estes complexos serem altamente estáveis, possuem uma absorvidade molar média elevada e apresentam espectros de absorção distintos, tornou-se possível, através de suas bandas de absorção, nas regiões do visível e ultra violeta, uma determinação simultânea dos mesmos.
Respeitadas as faixas de trabalho analíticas, consideradas ideais, foi possível se linearizar, em meio a $0,5 \text{ M}$ de HClO_4 e $\mu = 1,00$ (meia constante com perclorato de sódio) a ϵ ($25,0 \pm 0,1$), nove complexos de onda, comuns aos três complexos.
Após verificação da obediência à Lei de Lambert-Beer, nestes comprimentos de onda, preparou-se sistema de três equações lineares, com três incógnitas, para os três íons metálicos estudados, que originou uma matriz 3×3 . Cabe destacar que os nove comprimentos de onda variaram de 305 a 480 nm, nos quais foram incluídos os máximos de absorção do $\text{Fe(III)}/\text{N}_3^-$ em 345 e 460 nm com $\epsilon_{\text{max}} = 1,028 \times 10^4 \text{ (l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ e $7,906 \times 10^3 \text{ (l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ respectivamente, do $\text{Cu(II)}/\text{N}_3^-$ em 410 nm com $\epsilon_{\text{max}} = 5,760 \times 10^3 \text{ (l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ e do $\text{UO}_2^{2+}/\text{N}_3^-$ em 305 nm com $\epsilon_{\text{max}} = 5,697 \times 10^3 \text{ (l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$. CAPES.

11-A EQUILÍBRIO EM SOLUÇÃO ACETÔNICA. SISTEMA BINÁRIO DO CLORETO DE COBALTO(II) COM 3,5-DIMETILPIRIDINA. Mercedes da Moraes, Manuel Molina, Crispiano B. Melios e João Inácio Tognoli (Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP).
O sistema $\text{CoCl}_2 \cdot 3,5\text{-dimetilpiridina}$ (3,5-dimetilpiridina) foi investigado através de medidas condutométricas e espectrofotométricas, em meio acetônico anidro, a 25,00 \pm 0,05°C. Esses dados permitiram concluir que os equilíbrios relevantes são do tipo $\text{CoCl}_2 + 3,5\text{-dimetilpiridina} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot (3,5\text{-dimetilpiridina})_2$, sendo portanto as constantes de estabilidade definidas por $\beta_1 = [\text{CoCl}_2 \cdot (3,5\text{-dimetilpiridina})_2] / [\text{CoCl}_2] \cdot [3,5\text{-dimetilpiridina}]^2$. Constatou-se que o referido sistema apresenta pelo menos três espécies complexas em solução, cujas constantes ($\log \beta_1 = 3,49$, $\log \beta_2 = 9,84$, $\log \beta_3 = 13,21$) foram determinadas aplicando-se procedimento anteriormente descrito (Molina e Tese de Livre-Docência, IQAR, 1980; Molina et al., J. Coord. Chem., 7, 133 (1978)). A comparação desses resultados com os obtidos para o sistema $\text{CoCl}_2 \cdot 3,4\text{-dimetilpiridina}$ (3,4-dimetilpiridina) (Molina et al., Cienc. e Cult. (supl.), 32(7), 326 (1981)) para o qual apenas duas espécies complexas foram detectadas ($\log \beta_1 = 4,77$, $\log \beta_2 = 8,32$) revela que as ordens de estabilidade para as duas primeiras espécies são: $3,5\text{-dimetilpiridina} > 3,4\text{-dimetilpiridina}$, que corresponde à ordem inversa dos pK_a em água dos respectivos ligantes. Esses resultados sugerem que o efeito de retroação π parece preponderar sobre o efeito de basicidade dos ligantes dimetilador, na estabilidade das espécies complexas. FAPESP.

12-A ESTUDOS SOBRE A INTERAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO COM O SISTEMA DE CARBONATOS NA ÁGUA DO MAR. Isabel Maria Neto da Silva Moreira e Angela de Luca Re - Instituto de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
Verificou-se em estudos anteriores, usando água do mar sintética de diferentes composições, que a formação de pares iônicos de cálcio e magnésio com carbonatos e bicarbonatos, tinha função preponderante na capacidade tampão da água do mar para CO_2 . Observou-se por exemplo, que quando se adiciona magnésio a uma solução aquosa de NaHCO_3 e NaCl a capacidade tampão aumenta de 103%. Por essa razão achou-se interessante determinar a percentagem de íons carbonato e bicarbonato que estão associados com esses metais, nas referidas amostras. Foi determinada a alcalinidade das amostras por potenciometria e a pressão parcial de CO_2 por espectrometria de infravermelho. Foi também feita a medida de pH. Com os dados experimentais obtidos foram determinadas as constantes aparentes e K_1 para cada sistema, a partir dessas constantes foram determinadas as concentrações de carbonatos e bicarbonatos que estão ligados com os metais cálcio e magnésio em cada amostra. Como era de esperar a percentagem de CO_3^{2-} associado é bem maior do que a de HCO_3^- . Enquanto que no 19 caso a percentagem varia entre 70% e 80% no caso dos carbonatos ela se situa entre 18% e 29%. Verificou-se experimentalmente que o magnésio tem maior capacidade de associar-se do que o cálcio o que está de acordo com a teoria visto que as constantes de associação para o cálcio são menores do que para o magnésio. CNPq, FINEP.

13-A ELIMINAÇÃO DAS INTERFERÊNCIAS EM ANÁLISE QUÍMICA MULTIELEMENTAR DOS MINERAIS PELA APLICAÇÃO DO GSAM EM SISTEMAS AUTOMATIZADOS. H.C. Brulino de Araújo e Roy E. Bruns (Instituto de Química, UNICAMP); E.A.G. Zagatto e A.O. Jacinto (CENA-USP).

A exatidão da análise química multielementar para solos e minerais está limitada por efeitos de interferência. Para superar estas dificuldades o método generalizado de adição padrão (GSAM) foi aplicado às análises de um padrão analítico preparado no laboratório que se assemelha às interferências comumente encontradas nos solos. O GSAM é um método de análise multielementar que fornece um meio de detectar os efeitos de interferências (químicas, físicas e espectrais), quantificando a magnitude destas e simultaneamente determinando as concentrações dos analitos. Neste trabalho foi realizada a automatização deste método empregando o sistema por injeção em fluxo (FIA) acoplado a um espectrômetro de emissão atômica com um plasma de argônio (ICP-AES) para análise simultânea de ferro, titânio e cobalto em solos. Anteriormente foi verificado que estes elementos apresentam interferências mútuas. Assim o método GSAM-FIA-ICP-AES foi aplicado a uma amostra padrão com 200,0, 20,00 e 0,30 ppm de Fe, Ti e Co, respectivamente, e uma amostra de solo certificada (SDS-3). A precisão da ordem de 99% e erros relativos inferiores a 5% foram sempre verificados. No estágio atual aproximadamente 60 medidas/hora podem ser realizadas.

Em conclusão, as principais vantagens do sistema GSAM-FIA-ICP-AES são: 1) maior precisão, exatidão e velocidade analítica com menor preço; 2) maior flexibilidade operacional com um mínimo de preparação de soluções; 3) menor possibilidade de contaminação de amostra; e 4) menor suscetibilidade de erros humanos.

Auxílio: CNPq e FINEP.

1) C. Joseph; F. Jochims; B.R. Kowalski, Anal. Chem., 1981, 53, 85.
2) A.O. Jacinto; E.A.G. Zagatto; H. Bergamin F.V.; F.J. Krug; R.E. Reis; R.E. Bruns; B.R. Kowalski, Injection Systems with ICP-AES, Anal. Chim. Acta, in Press.

14-A ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE ÁGUAS MINERAIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES POR MEIO DE RECONHECIMENTO DE PADRÃO. Ieda S. Scaravini e Roy E. Bruns, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, e Elias A.N. Zagatto, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Com a finalidade de se identificar fontes de amostras de água mineral, baseando-se nas suas composições químicas, foram estudadas cerca de 120 amostras de água mineral, colhidas de fontes dos municípios de Serra Negra, Lindóia e Valinhos. As amostras foram analisadas usando o espectrômetro de emissão atômica com uma fonte de plasma induzido no argônio (Jarell-Ash 96-750) e um espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin-Elmer 306). Os elementos mais importantes na determinação de regras de classificação destas águas clorídicas, sódicas, cálcicas e sulfônicas, foram potássio e sódio são suficientes para discriminar entre amostras de Serra Negra e Valinhos, entre tanto uma transformação de Karhunen-Löve foi necessária para mostrar uma separação para as três categorias. Para as amostras obtidas diretamente das fontes, o uso da regra do vizinho mais próximo possibilitou uma classificação correta com índice maior que 95%. Além disso, amostras obtidas dos aquíferos e distribuidoras também foram corretamente classificadas pela mesma regra.

Apoio financeiro de FINEP e CNPq.

15-A "DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE DOPAGEM DE K_2SO_4 COM ^{51}Cr (III) PARA ESTUDOS DE TRANSFERÊNCIA EM SÓLIDOS". José Felix Manfredi, Carol Hollingsworth Collins e Kenneth Elmer Collins (Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas).

Com o objetivo de estudar o comportamento de cristais de sulfato de potássio dopados com cloreto de radiocromo (III), foi desenvolvido método cromatográfico para separar e identificar as espécies originais durante e após irradiação gama e que os mesmos serão submetidos. A mistura íônica do sulfato com o radiocromo foi feita por diversos métodos, citados a seguir:

- co-cristalização: uma solução saturada a quente com sulfato de potássio recebeu algumas gotas de solução de cloreto de radiocromo, sob agitação contínua. As condições posteriormente resfriada, com precipitação de cristais dopados do sal. Este procedimento foi executado duas vezes, sendo uma com resfriamento rápido, em gelo moído, e outra com resfriamento lento, ao ar.
- evaporação do solvente: uma solução diluída de sulfato de potássio, contendo algumas gotas de solução clorídica de radiocromo, foi evaporada a quente e sob vácuo, até formação de cristais, que foram renovados por filtração em placa porosa.
- co-precipitação: soluções diluídas de hospedeiro e de radiocromo foram precipitadas em sistemas aquosos e orgânicos, pelo método da diminuição da solubilidade por um agente precipitante, no caso, solventes orgânicos.

Observou-se que o radiocromo incorporou-se ao sulfato em quantidade suficiente para acompanhamento com as irradiações, sendo observado-se sempre na forma trivalente, com pequena participação da forma hexavalente.

Supporto: Universidade Estadual de Campinas

16-A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TRAÇOS DE FÓSFORO COM O REAGENTE MODIFICADO DE O-DIANISIDINA. Nelson de Araújo e Leopoldo Hainberger (Depto. de Química da PUC/RJ).

Num balão aferido de 10 ml colocam-se 1-8 ml de solução problema, podendo conter 0,9 até 11,4 µg de fósforo em forma de fosfato. Acrescentam-se 0,5 ml de solução de molibdato de o-dianisidina e 1 ml de ácido ascórbico a 0,5%. Completa-se o volume com água deionizada. Depois de 10 minutos, mede-se a absorbância a 720nm. Nas quantidades indicadas a lei de Lambert-Beer é seguida. A solução de molibdato de o-dianisidina é preparada dissolvendo-se 0,25g de o-dianisidina em 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, acrescentando-se gota por gota, com agitação, a uma solução de 2,5g de molibdato de sódio em 20 ml de ácido sulfúrico a 7,5%. Deixa-se em repouso durante 12 horas e filtra-se. Desta solução são retirados 16 ml, juntam-se 24 ml de ácido sulfúrico concentrado, 0,4g de sub-carbonato de bismuto e completa-se o volume a 200 ml com água deionizada. O reagente assim preparado é estável indefinidamente. Foram estudados 31 cátions e 18 ânions quanto a sua interferência, em presença de 0,615 ppm de fósforo. Dos cátions, apenas o As^{3+} interfere em quantidades inferiores a 0,615 ppm. Ag^+ , Pd^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} não interferem até essa quantidade. Os outros podem estar presentes em concentrações 10, 50, 100, 250, 500 ou 1000 vezes maiores. Dos ânions apenas o sulfeto interfere seriamente. (FINEP, CNPq, UNESP/ISA).

17-A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DE ÁCIDOS MÍNIMO E DICARBOXÍLICOS, ALDEÍDOS E ÁLCOOIS COM C, C, e EM RESINA DE TROCA IÔNICA. Olimia Aina Estrazulans Yoshikawa e Carol Hollingsworth Collins (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Com o objetivo de obter as melhores condições experimentais para separar os possíveis produtos orgânicos marcados com trítio, encontrados após a dissolução aquecida dos compostos de lítio irradiados com raios gama, desenvolveu-se o método de Cromatografia Líquida de Exclusão/Partição.

As experiências foram realizadas utilizando-se o sistema de Cromatografia Líquida de Alta Pressão e este sistema acoplado a um detector de Refratometria Diferencial. A resina catiônica fortemente ácida utilizada foi a AG 50W-X8, que foi empacotada em duas colunas de vidro ligadas em série, cujas dimensões foram: 1050 x 5,5 mm de diâmetro interno. Como eluente utilizou-se água deionizada com fluxo de 20 ml/h.

Determinou-se o tempo de retenção de 40 compostos orgânicos, sendo que 30 foram ácidos carboxílicos. A partir destes resultados pode-se fazer algumas generalizações com relação a características dos compostos estudados.

(CNPq, UNICAMP).

18-A MÉTODO DE SEPARAÇÃO DAS POSSÍVEIS ESPÉCIES FORMADAS NO RECUBO DO TRIFLUOROACETILATO-NO RECUBO DE CROMO (III). Maria Cristina A. de Sousa e Carol H. Collins (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Já se encontra desenvolvido um método que envolve cromatografia de placa para a separação das espécies formadas no recubo, devido à irradiação de ^{60}Co no composto $Cr(CF_3)_3$, conseguindo a separação de 2 espécies: a espécie pai e o ^{60}Cr . Cromatografia de camada delgada, tendo como adsorvente sílica, foi utilizada na separação dos 2 isômeros ^{60}Co e ^{60}Cr . Em nosso trabalho o objetivo é desenvolver um método para separar todas as possíveis espécies formadas no recubo, fazendo uso de cromatografia líquida em coluna, usando como fase estacionária alumina ácida e fase móvel, uma sequência do eluente, conseguindo a separação de 5 espécies: $Cr(CF_3)_3$, $Cr(CF_3)_2$, $Cr(CF_3)$ e Cr (monômero e polímero), visto que espécies similares são encontradas no estudo do hexafluoracetato de cromo (III) e acetilacetato de cromo (III). Para a separação dos isômeros utiliza-se cromatografia em coluna, tendo como fase estacionária sílica, usando um gradiente de eluição.

(CAPES, FAPESP, UNICAMP).

19-A OBTENÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS ATRAVÉS DA EXTRAÇÃO DE FLUOROANILINAS IRRADIADAS. Isabel C. S. Jardim, Carol H. Collins e Kenneth E. Collins (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Um dos métodos aplicados na obtenção de radionuclídeos é o da extração do composto a ser irradiado, com solventes tais como CCl_4 , tolueno, n-butilamina, água ou ácido perclórico. Usando este procedimento obtiveram-se altas porcentagens dos nucleídeos ^{60}Co e ^{60}Ni , extraídos de suas respectivas fluorocianinas, na forma o, após irradiação com raios gama. Contudo a extração da forma cristalina ^{60}Co não havia sido observada. Recentemente conseguiu-se altos rendimentos dos radionuclídeos ^{60}Co e ^{60}Ni , ao triturar as suas respectivas ^{60}Co ou ^{60}Ni fluorocianinas com NaCl, na presença de CCl_4 . Os tratamentos foram aplicados a misturas trituradas a extração com ácidos diluídos ou com mistura de ácidos diluídos e solventes cristalizantes ou simplesmente lavagens sucessivas utilizando H_2O ou $NaCl$, diluído, até eliminar, se possível, todos os cristais que ajudaram na trituração das fluorocianinas. Adotando-se este último método fez-se um estudo da variação do tempo e dos cristais de trituração. Vinte minutos foi o melhor tempo usado e o ^{60}Co com o melhor cristal para a trituração. As atividades específicas das soluções extraídas por este método foram determinadas. Os resultados obtidos demonstraram que encontramos um método eficiente, simples e rápido para obtenção de radionuclídeos.

(FAPESP, UNICAMP).

20-A COMPORTAMENTO DE CRISTAIS DE PERCLORATO DE TRIS(DIPRILID)CROMATO (III) TRITURADO EM ALGUNS SOLVENTES AQUOSOS E NÃO-AQUOSOS. Maria Isabel L. Marretti e Carol Hollingsworth Collins (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Estudos de reconhecimento de complexo Co(dppr) $_3$ (ClO $_4$) $_3$ 3H $_2$ O, descritos na literatura, envolvem análise química que implica na dissolução do composto sólido em HCl 9,0 M, com o qual muito forte supõe-se então que reações de incorporação ou decomposição podem estar ocorrendo em solução, antes que a análise seja realizada. Assim, estamos buscando outro método de análise com outro solvente. Foram realizados vários testes de solubilidade, entre os quais os solventes considerados mais eficientes foram DMF (140,48 g/l) e DMSO (76,28 g/l) e algumas soluções ácidas. Para testarmos se houve reações de incorporação, analisamos a solução usando-se espectrômetro visível e ultravioleta, passamos então a solução por colunas cromatográficas anônicas e catiônicas (AG 1XB e AG 50WB) e finalmente analisamos as soluções (passadas pelas colunas) novamente no UV-visível. Se houver diferença entre os espectros posteriores e anteriores a passagem da solução pelas colunas, podemos deduzir que o complexo foi rompido e apontar as espécies intermediárias que se formam devido ao rompimento do complexo pelo solvente. Podemos dizer desde já que os solventes DMSO e DMF são eficientes na dissolução do composto e os espectros (na faixa visível) anteriores e posteriores a passagem pela coluna AG 50WB não mostram quaisquer diferenças.

(CNPq, FAPESP, UNICAMP).

21-A EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA. SISTEMA ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO 3:6:2 COM 8-HIDROQUINOLINA. EFEITO DA ADIÇÃO DE EDTA NA EXTRAÇÃO DE AL, Fe, Cu e Zn. Lúcia Helena Seron e José Walter Martins (Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP).

Para estudar o efeito de um agente mascarante na extração dos íons Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela técnica de fase única, fez-se uma série de extrações com a adição de 1,0 ml de solução 0,10M de EDTA (incluídos na fase aquosa), variando-se o pH da solução. Na presença de EDTA, nenhuma extração dos metais estudados foi conseguida em pH 2,0 ou 4,0. Somente em pH 10,4 é que se conseguiu 50% de extração por dois procedimentos de diluição: adição de 1,3 ml de amostra em 50 ml de água (método I) e extração de AL, 80% de extração de Fe, 85% de extração de Cu e apenas 25% de extração de Zn. Podemos concluir que o EDTA funciona eficientemente como mascarante para os íons estudados, principalmente em soluções PU ácidas, sendo seu efeito mascarante pouco acentuado em pH 10,4. Em soluções PU ácidas, a Oxina se encontra predominantemente sob a forma $H_2Ox.H^+$ e muito pouco sob a forma Ox^- , portanto, o íon metálico complexado preferencialmente pelo EDTA. Em soluções com pH mais alto, a Oxina se encontra predominantemente sob a forma Ox^- e sob essa forma, formará facilmente quelato com o íon metálico. O EDTA apresenta problemas de solubilidade em solução fase única, não sendo correto afirmar que ele estaria predominantemente na forma Y^{4-} em pH 10,4, como ocorre em solução aquosa. Portanto, haverá competição entre as espécies Y^{4-} e as espécies Ox^- predominantes, diminuindo o efeito mascarante do EDTA. (CNPq, FINEP).

22-A DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS ÁGUA-ACETONA E ÁGUA-ÁCIDO CLORÍDRICO POR ETALPIOMETRIA DE INJEÇÃO DIRETA. Celso Eustáquio e Helene A. de Oliveira (Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP).

De sistemas água-acetona e água-HCl foram estudados quanto a possibilidade de se utilizar o calor de diluição como fonte de sinal analítico em suas determinações. O método empregado foi o de entalpia tria de injeção direta sendo utilizada uma aparelhagem constituída de um frasco de Dewar, agitador magnético, termistor, ponte de Wheatstone e registrador potenciométrico. O sistema água-acetona foi utilizado por dois procedimentos de diluição: adição de 1,3 ml de amostra em 50 ml de água (método I) e adição de 1,3 ml de água em 50 ml de amostra (método II). O sistema água-HCl, por razões práticas, foi estudado somente pelo método I. A dependência do sinal analítico em relação a composição dos sistemas é discutida segundo o procedimento empregado. Curvas de calibração obtidas pelos dois métodos e utilizadas nas determinações dos sistemas estudados mostraram a possibilidade de se determinar acetona pelo método I na faixa de 10 a 90% em massa com precisão absoluta de 0,2% no intervalo em que a curva de calibração se apresenta linear (40 a 80%). O método II fornece uma curva de calibração não linear restrita e determinações em altas concentrações de acetona com precisão absoluta de 0,001% na faixa de 99 a 100%. O método I aplicado ao sistema água-HCl permite a determinação do ácido com precisão absoluta de 0,042% em massa, na faixa de 35 a 36%. Os resultados obtidos se apresentam em concordância com o método potenciométrico para acetona e volumétrico para o HCl possibilitando a conclusão de que o calor de diluição pode ser utilizado em determinações de substâncias. Ambos os procedimentos permitem a análise, em média, 20 determinações por hora utilizando-se de aparelhagem simples e econômica. (CNPq).

23-A SISTEMA PARA PREPARO DE AMOSTRAS E CORREÇÃO DE RESULTADOS DE ANÁLISES QUANTITATIVAS. Ivano Gebhardt Rolf Guts e Paulo Celso Isolani. Instituto de Química. Universidade de São Paulo.

O elevado número de alunos em cursos básicos de Química provoca um grande consumo de tempo em correções de resultados e preparo de amostras; observa-se na literatura algumas tentativas de automatização do processo de correção, as quais porém não se aplicam às nossas condições, sem ainda levar em conta o preparo de amostras, o que ainda cumpre minimizar os erros.

Procurou-se resolver o problema de modo global. Projectou-se e construiu-se um dosador de alta precisão, capaz de fornecer rapidamente amostras com reprodutibilidade de 0,03% em volume, constituído de uma seringa hipodérmica de 50 ml, cujo êmbolo tem o curso rigorosamente delimitado por um de 16 parafusos reguláveis e pré-calibrados presos a um disco giratório montado sobre rolamento cônico. Elaborou-se um programa para computador de mesa HP-8835 que gera tabelas das amostras a serem distribuídas, guarda essas informações em fita, trata os resultados dos alunos estatisticamente, gera histogramas e imprime as correções. Este sistema foi usado com sucesso no preparo e correção de cerca de 2.000 análises durante o primeiro semestre letivo de 1981, no curso de Química Analítica Quantitativa deste Instituto. Exame dos histogramas permitiu tirar conclusões sobre os erros associados a cada método de análise.

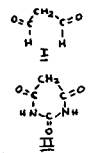
1-8 GERAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE NA DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO BARBITÚRICO. Juan E. Brunet (Inst. Química, Universidade Católica de Valparaíso-Chile) e Nelson Durán (Inst. Quím.-UNICAMP).

Os derivados diazotizados são muito importantes em sistemas biológicos. Por exemplo, malonaldeído (1) é formado em peroxidação lipídica e logo metabolizado em produtos eletronicamente excitados que são tóxicos para as células (Durán, em "Excited States in Chemical and Biological Systems" Academic Press, N.Y., no prelo).

Ácido barbitúrico (II), um hipotético derivado de malonaldeído que apresenta uma série de propriedades tóxicas e coléricas, tem a possibilidade de gerar espécies eletronicamente excitadas que podem explicar seus efeitos. De fato, na presença de íons Mn^{2+} e peróxidos, ele é metabolizado rapidamente a vários produtos não identificados e a oxigênio singlete. Estudos sistemáticos descritos (Durán e col. Photochem. Photobiol. submetido) através de supressores, de terminação de espectro de emissão, parâmetros cinéticos e vida média de espécies, determinaram que o valor de τ para esta espécie excitada é $2,7 \times 10^{-9}$ seg. (1 para esta espécie em água $2,0 \times 10^{-9}$ seg.). O valor de Φ (supressão de 50% do oxigênio singlete) para esse sistema é comparável ao observado para o mesmo supressor em fotofluorescência.

Na conclusão, este é outro sistema biológico importante na geração de oxigênio singlete e que pode estar implicado, nos efeitos secundários dos barbitúricos.

Auxílio: FAPESP, CNPq, FINEP, UNESCO/PIBUD, Direção Geral de Pesquisas de UC-V.



2-8 "ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA INTERAÇÃO IAA/NRP/O₂/t-RNA" Maricilda P. de Mello e Nelson Durán (Instituto de Química - UNICAMP)

A oxidação aeróbica do ácido indol-3-acético (IAA) catalizada por peroxidase (HRP) que é uma importante auxina, gera indol-3-aldeído (IA) em estado eletronicamente excitado através de um intermediário dioxetano. (De Mello e col., Arq. Biol. Tecnol., 25, 83(1981)). Foi demonstrado que o IAA é capaz de transferir energia para a base 4-tiouracila, tanto na forma livre como ligada ao t-RNA de E. Coli. Verificou-se também, a ligação do IAA eletronicamente excitado ao resíduo uridina do t-RNA (De Mello e col., Biochemistry, 19, 5270(1980)).

Na reação com IAA, o HRP sofre uma série de transformações na absorção na região de 400 nm (banda Soret). Estas modificações podem também ser acompanhadas na região de 420 nm, onde o composto II de HRP formado durante a reação, absorve. O espectro de Dicroísmo Circular da enzima, mostra alterações conformacionais do HRP depois da reação com IAA. Um estudo com 13,3 μ M de t-RNA presente no sistema IAA (13,3 μ M)/HRP (3,3 μ M), mostrou inibição da reação (Int. Plant Physiol., 55, 1012(1980)) ao passo que sob outras condições (IAA (12,5 μ M)/HRP (1 μ M)/O₂/t-RNA (40 μ M)) não foi observada nenhuma alteração na cinética da reação acompanhada em 400, 420 e 441 nm. Pode-se verificar que o t-RNA não altera o passo oxidativo da reação, nem interage com o intermediário indol-hidroperóxido, através do acompanhamento da cinética de oxidação com o oxigênio com os dados consecutivos de IAA. Estes resultados mostram que não há qualquer interação do t-RNA com HRP ou com os intermediários envolvidos na oxidação IAA/NRP/O₂. Logo, pode-se pensar que a interação IAA-t-RNA tenha significado importante no crescimento de plantas.

Auxílios: FAPESP, CNPq, FINEP e UNESCO/PIBUD.

3-8 "EFEITOS DE OXIGÊNIO SINGLETE E ACETONA TRIPLETE SOBRE t-RNA GERADOS FOTOQUIMICAMENTE". M. Cristiane Maruccci e Nelson Durán (Instituto de Química - UNICAMP)

Fotossensibilização, no homem, é um fenômeno comum, e resulta de contato ou ingestão de compostos fotossensibilizantes. Exemplos destes compostos são numerosas drogas usadas em medicina prática, como anti-hipertensivos, anestésicos, antibióticos e outros (Spikes e col., Ann. Rev. Physical Chem., 19, 409(1968)).

Foi comprovado os efeitos provocados pelo oxigênio singlete sobre o t-RNA, na presença de acridina orange (fotossensibilizador), descritos anteriormente (Anagass e col., Radiation Res., 63, 45(1970)). Em outro experimento, foi constatado o efeito da acetona triplete sobre o t-RNA (Churchill e col., JACS, 103, 7202(1981)). Em ambos os ensaios, utilizaram-se fotólises e comprovou-se que, para uma concentração crítica de oxigênio, o t-RNA é protegido. Estes resultados são comparados com sistemas bioenergizados, verificando-se, a ação de oxigênio singlete (Furtado e col., Arq. Biol. Tecnol., 23, 169(1980)) e o efeito da acetona triplete (Guillo e col., Arq. Biol. Tecnol., 25, 84(1981)), gerados enzimaticamente sobre t-RNA. Estas observações poderiam explicar mudanças espontâneas em ácidos ribonucleicos.

Auxílios: FAPESP, CNPq, FINEP e UNESCO/PIBUD.

4-8 ENSAIO FLUORIMÉTRICO PARA XANTINA-OXIDASE EM ESTUDOS DE FOTO-INATIVAÇÃO. Regina Gomes e Nelson Durán (Instituto de Química-UNICAMP).

É sabido que em condições normais, a concentração de Pterin-6-aldeído, (Pt-6-CHO) produzida da degradação do ácido fólico, é mínima, porém em casos de câncer, ela se apresenta bastante elevada. Na tentativa de se explicar o acúmulo desta espécie, estudamos o comportamento da enzima catalisadora da transformação de Pt-6-CHO em Pt-6-COOH, chamada xantina-oxidase. Um processo catabólico, esta enzima apresenta baixa atividade (Innocenti e col., IX Reunião An. Soc. Bras. Bioquím., Abstr. C-16(1980)), que pode estar relacionada com o acúmulo de Pt-6-CHO. Trabalhos anteriores (Innocenti e Durán, Arq. Biol. Tecnol., 23, 167(1980)) demonstraram que no processo de produção de Pt-6-CHO a geração de oxigênio singlete, espécie muito reativa frente a proteínas, estudamos portanto, o efeito de oxigênio singlete gerado através de processos fotodinâmicos usando azul de metileno como sensibilizador, na atividade catalítica da xantina-oxidase. O ensaio fluorimétrico (Mellale, A. Inc., Biochem., 10, 317(1979)) é baseado na oxidação de 2-amin-4-hidroxipteridina para o produto fluorescente 2-amin-4,7-di-hidroxipteridina. A xantina-oxidase foi irradiada a 694 nm em presença do sensibilizador azul de metileno e obtivemos em 10 min. de irradiação, um decréscimo de aproximadamente 50% em sua atividade catalítica. Estudos com guanoxina, hidradina, benzoato, manitol, formiato, catalase e superóxido dismutase, que são conhecidos supressores específicos para determinadas espécies ativas de oxigênio, demonstraram que na foto-inativação de xantina-oxidase sensibilizada por azul de metileno, temos a produção de oxigênio singlete, OH \cdot , O₂ \cdot^- , H₂O₂. (Auxílios do CNPq, FAPESP, FINEP e UNESCO/PIBUD).

5-8 ALTERAÇÕES EM DNA. DETECÇÃO POR FLUORESCÊNCIA. Lidia A. Guillo e Nelson Durán (Instituto de Química-UNICAMP)

As modificações no DNA ocasionadas por produtos excitados gerados enzimaticamente ou seja, quebras de fitas simples (On-ugini e col., B.R.A., 518, 177 (1978)) e dimerização de Timina (Paljont e col., não publicado), têm sido estudadas através da interação de Acridina Orange (AO), Proflavina (PF) e Tórbio III, com DNA. A utilização destas compostos é devida à especificidade desses compostos por determinadas bases de DNA, além de serem fluorescentes, e que facilitar a detecção de tais modificações.

Nossos estudos com AO e PF mostram que positivamente as alterações ocorrem no nível dos pares Guanoxina-Citidina, e que pode ser melhor observado com o uso de Ag (Guillo e col., Arq. Biol. Tecnol., 24, 84 (1981)) e Th.

Os resultados com tais compostos fluorescentes, confirmam observações anteriores de que o sistema Isobutiraldeído/Peróxido/HRP, gerador de acetona triplete provoca modificações no DNA, mas demonstram no mesmo tempo que tais modificações não seriam tão drásticas, ao ponto de serem facilmente detectadas por tal método de fluorescência.

Auxílios: FAPESP, CNPq, FINEP, UNESCO.

6-8 AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE GERADO ENZIMATICAMENTE SOBRE DNA. S.T. Farias-Furtado e Nelson Durán (Instituto de Química-UNICAMP)

Malonaldeído (M.A.), um dos produtos formados na liperoxidação e logo metabolizado (Plocher, et al., Experientia, 21, 19 (1965)), é oxidado enzimaticamente por peroxidase do rato (HRP).

A emissão fotônica do sistema Mn/H₂O₂/HRP/O₂, observada primeiramente por Vidigal e col. FEBS LETT, 106, 266 (1979), foi estudada cineticamente, concluindo-se que a espécie excitada gerada pelo sistema é oxigênio singlete, provavelmente O₂ \cdot^- . Os cálculos dos valores de Φ para guanoxina, hidradina e bilirrubina, valores que coincidem com os encontrados em sistemas fotofluorescentes ($2,9 \times 10^{-9}$ M; $1,1 \times 10^{-9}$ M; $7,3 \times 10^{-9}$ M, respectivamente).

Modificações no DNA de E. Coli, foram estudadas por supressão de fotons e técnica de UV-V. Por esta última foi possível observar-se dois efeitos: oxigênio singlete sobre DNA, que provoca o deslocamento do pico máximo de 257,2 nm para 260 nm e crosslinking de aminoácidos por M.A. com a formação da estrutura amino-iminopropeno (Reiss e col., Biochem. Biophys. Res. Commun., 48 (4), 921 (1972)), deslocando o pico máximo de 257,2 nm para 254 nm.

Auxílios: FAPESP, CNPq, FINEP e UNESCO.

7-8 INTERAÇÃO ENTRE O HORMÔNIO PEPTÍDICO GLUCAGON E DICAPRIL FOSFATÍDIL COLINA-ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO LIPOPROTEÍDICO. Jose Roberto ERNANDES (INSTITUTO DE QUÍMICA-USP, ARARAQUARA), Shirley SCHREIER (Instituto de Química-USP, SÃO PAULO), Richard M. EPAND (McMaster University, HAMILTON, CANADA).

Fluorescência, dicroísmo circular (DC), ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ³¹P, foram utilizadas no estudo de interação entre glucagon e dicapril fosfatidil colina (DCPC). A caracterização do complexo formado foi feita através de filtração em gel e ultracentrifugação. Foi observado que na presença da DCPC o λ_{max} de emissão de fluorescência do glucagon é deslocado para regiões das menores comprimentos de onda, sugerindo que os grupos fluoróforos estão num meio mais hidrofóbico. As alterações causadas pelo DCPC nos espectros de DC do glucagon nas regiões afetadas e próximas do ultravioleta refletem, respectivamente, aumento de quantidade de estrutura α -helicoidal e que os grupos cromóforos estão num meio mais organizado.

Os espectros de RMN de ¹H mostraram que o DCPC alarga as linhas de ressonância do grupo metílico de metionina-27 e o envelope aromático do anel do glucagon, indicados de que a região C-terminal e os grupos aromáticos do hormônio estão envolvidos na interação com o DCPC. Espectros de RMN de ³¹P do fosfolípido no complexo lipoproteico apresentam linhas mais estreitas do que aquelas obtidas para soluções subquidas e ultracentrifugadas, e a observação do acoplamento ¹H-³¹P sugere que o complexo lipoproteico formado tem menor peso molecular que os agregados de fosfolípidos resultantes do tratamento com ultra-som. Experimentos de filtração em gel corroboram os resultados de RMN de ³¹P.

O estudo de agregação do glucagon no complexo e a quantidade aproximada do fosfolípido ligada ao hormônio foram determinadas através de equilíbrio de sedimentação por perturbação de densidade. Os resultados indicam que o complexo é monodisperso e contém, aproximadamente, 7,1 moléculas de glucagon e 20,7 moléculas de DCPC.

8-8 DOSEAMENTO DE α -E E β ECDISONAS POR RADIOIMUNOENSAYO DURANTE O DESENVOLVIMENTO LARVAL DO DIPTERO R. AMERICANA. M. TROYANO PUEYO, S. DAFRE PEREIRA, A.G. DE BINCHI e P.J.S. LAPA. Departamento de Bioquímica. Instituto de Química-USP.

Existem indicações de que em larvas de R. americana a amfiliação observada nos ecdisonas de DNA em cromossomos de glândulas salivares é determinada por ecdisonas. Além disso, outros eventos fisiológicos importantes que ocorrem durante a vida larval, devem estar sob controle dessas hormônios. O estudo do papel do α -e β -ecdisonas em tais processos exige o conhecimento dos níveis fisiológicos dessas substâncias. Essas foram extraídas de hemolinhas, glândulas salivares e ovários e a seguir purificadas por cromatografia em camada delgada. Seu doseamento foi executado por radioimunoensaio com equilíbrio de difusão. Os resultados permitem concluir que: os pufes de DNA ocorrem quando existe um aumento na concentração de ecdisona e presença de ecdisona em concentração 10 vezes menor. A concentração de ecdisona coletivas está correlacionada com o aumento na concentração de ecdisona. No final da vida larval, ocorre um súbito aumento na concentração dos dois hormônios, o que conduz a alteração da relação entre eles observada em épocas anteriores à pupa.

Subvencionado pelo CNPq e FAPESP.

9-8 ATIVIDADE DA ÁCIDO FÓLICO OXIDASE EM DIVERSOS CASOS NORMAIS E PATOLÓGICOS. Gastão Cruz Gisler e Nelson Durán (Instituto de Química - UNICAMP).

Uma proteína extraída de eritrócitos, tem demonstrado maior atividade efetiva em pacientes portadores de carcinomas (Gisler e col. Arq. Biol. Tecnol., 24, 1 (1981)). O método consiste em detectar oxigênio singlete produzido pela proteína frente a seu substrato (De Toledo e col., Anal. Biochem., 105, 36(1980)).

Estamos verificando a atividade dessa proteína em diversos casos patológicos e de grávidas, para verificar a especificidade do método nos casos de câncer, nos quais poderia ser empregado, como método de diagnóstico precoce.

Constatou-se uma razão superior à dois de aumento na atividade da proteína, nos casos de câncer.

Em mulheres grávidas não apresentou atividade significativa, acima do normal.

Auxílios: FAPESP, CNPq, FINEP e UNESCO.

10-8 ESTUDO DA NUTRIÇÃO E PRODUÇÃO DE SUBSTÂNCIAS QUE ABSORVEM UV POR FERMENTAÇÃO COM AS-
PERGILLUS OCHRACEUS. Alfrido de Carvalho, Regina Celli Rosini e Rubens Polinari (Instituto de Química de Araraquara - UNESP)

Estudou-se as necessidades nutricionais para o crescimento microbiano e o anulo de substâncias que absorvem no ultravioleta (S_{250}) pelo A. ochraceus em meios de cultura quimicamente definidos.

Verificou-se que o crescimento do microrganismo e a produção do material S_{250} são processos simultâneos em todas as fases do desenvolvimento do bolor.

Entre as fontes de carbono e energia estudadas observou-se que as mais adequadas são a maltose e a sacarose e D-menos. Verificou-se que, usando-se melitosas como fonte de carbono, várias substâncias servem como fonte de nitrogênio para o crescimento microbiano e produção do material S_{250} , destacando-se entre as estudadas a mistura de sulfato de amônio com carbonato de cálcio, o L-aspartato de potássio, o nitrato de potássio e a glicina.

Constatou-se ainda que as concentrações iniciais de fósforo e potássio são fundamentais para a produção do material que absorve no UV.

A produção máxima destas substâncias foi obtida em meio contendo, por litro, 50 g melitosas, 4 g (30 mM) de $(NH_4)_2SO_4$, 4 g de $CaCO_3$, 0,067 g (0,5 mM) de K_2HPO_4 , 1,568 g (9 mM) de K_2SO_4 e 0,2 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Nesse meio o crescimento e a produção máximas são obtidos após 264 horas de agitação.

11-8 EQUILÍBRIO DA HEMOGLOBINA I DE TRUTA COM O₂ NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE IONS Lúcia P.S. Airolidi Deptº Bioquímica - Inst. Biologia - UNICAMP e Maurício Brunori Instituto de Física Biológica - Universidade di Roma.

HbI de truta não apresenta efeito Bohr, possibilitando o estudo do equilíbrio com O₂ em solução aquosa e também a das propriedades assim apresentadas pela proteína, sob condições com a existência na presença de vários sais aditivos (clorato, fosfato, citrato e dextrano sulfato). HbI desionizada era onida passando-se a solução várias vezes através de uma coluna contendo resina de troca iônica mista, Amberlite MB-30, com tolerância e condutividade. O pH isoelétrico obtido foi 7,72 a 20°C. Os equilíbrios com O₂ foram obtidos pelo método espectrofotométrico de Rossi Fanelli e Antonini.

A ausência de íons de ligação com O₂ mantiveram-se cooperativas e a saturação a temperatura houve um decréscimo em p_{1/2} e no coeficiente de Hill (o valor de n foi calculado a partir dos valores a 50% de saturação). HbI não é afetada por fosfatos orgânicos nem por outros ânions volúnticos, mas a adição de clorato ou fosfato de sódio causa uma diminuição na afinidade de HbI por O₂, sendo esse efeito a soma de duas contribuições distintas, uma do cátion e outra do ânion, como se pode provar com o uso de citrato ou dextrano sulfato de sódio, mostrando que a ligação de Na⁺ a HbI afeta a ligação desta com O₂. Quanto aos resultados obtidos com a proteína desionizada levam a crer que estas propriedades estudadas são características intrínsecas dessa hemoglobina e que interações heterotróficas são ainda operativas mesmo na ausência de efeitos heterotróficos. FAPESP 80/339

12-8 PURIFICAÇÃO DE UMA FOSFATASE ALCALINA (E.C.3.1.3.1.) INDUZIDA DURANTE A ANDROGÊNESE E OSTEOGÊNESE. Carlos Curti, Rolf S. Bremer, Francisco A. Leone - Departamento de Química - F.P.C.L.R.P.U.S.P.

A participação de uma fosfatase alcalina (E.C.3.1.3.1.) no processo de calcificação dos tecidos é admitida há algum tempo, entretanto o mecanismo dessa participação não está totalmente esclarecido.

O presente trabalho tem como objetivo purificar, caracterizar estruturalmente e estudar as propriedades clínicas da fosfatase alcalina induzida durante a androgênese e osteogênese.

A enzima a ser estudada foi induzida através do implante de pó de osso desmineralizado no tecido subcutâneo de ratos. As placas ósseas formadas após 13 dias foram homogenizadas em tampão Tris-HCl 5 mM pH 8,0 contendo NaCl 150 mM e MgCl₂ 2 mM. Após dialise contra Tris-HCl 5 mM pH 8,0 em NaCl 50 mM e MgCl₂ 2 mM o homogenizado, rico em fosfatase alcalina, foi cromatografado em coluna de DE-32 equilíbria no mesmo tampão e a fosfatase alcalina foi eluída em gradiente de descontinuidade de força iônica. Foram identificadas três frações que apresentam atividade de fosfodiesterase em pH alcalino. Análises por eletroforese em gel de poliacrilamida com e sem agêntes desnaturantes mostraram que as amostras incluídas apresentavam contaminações.

CNPq, FAPESP

14-8 CROTAMINA ALFA - PONTES DISSULFETO, Conti, M.A.B.* Gliglio, J.R.*, Laure, C.J.* (*Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, USP)

A estrutura primária da crotamina determinada por Laure (Hoppe-Seyler's Phys. Chem. Ed 356, 213-215, 1975) é a seguinte: Tyr-Lys-Gln-Cys-His-Lys-Lys-Gly-Gly-Lys-Cys-Phe-Pro-Gly-Glu-Lys-Ile-Cys-Leu-Pro-Pro-Ser-Ser-Asp-Phe-Gly-Lys-Met-Asp-Cys-Arg-Trp-Arg-Trp-Lys-Cys-Lys-Lys-Lys-Gly-Ser-Gly. As posições das três pontes dissulfeto foram determinadas por hidrólise parcial da molécula não reduzida com tripsina a quinotripsina. Os peptídeos resultantes foram separados por coluna de troca iônica e cromatografia em papel. Determinou-se a composição em aminoácidos de cada um dos peptídeos contendo cistina em autoanalisador e os mesmos foram sequenciados pelo método Edman-dansyl.

As seguintes pontes dissulfeto foram detectadas: uma entre a primeira e a sexta, entre a cistina da molécula, outra entre a segunda e a quinta, e a última, entre a terceira e quarta, esta identificada pela composição em aminoácidos do peptídeo que a contém. FAPESP.

2-F3 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE OMINI NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO MOMENTO DIPOLAR E DA POLARIZABILIDADE EM SOLUÇÃO - Paulo R.B. Pellissari, Léo Degreve, Maria M. Murta, Depto. de Química, FFLCRLP-USP.

Afim de verificar a validade experimental e de determinar as melhores condições de uso do método de Omini (J.Chem.Phys. 58, 6478(1973)), medimos a constante dielétrica, em função da fração molar e da temperatura, das seguintes misturas: clorobenzeno com tetracloreto de carbono, benzeno e n-hexano, 1-cloropropeno com benzeno e tetracloreto de carbono e, finalmente, clorofórmo com benzeno. Comparando os momentos dipolares dos solutos polares determinados desta maneira com os determinados em fase gasosa, observamos que, quando as formas das moléculas de soluto e do solvente são semelhantes, os erros são de 5 a 17% enquanto que se as formas são diferentes, por exemplo na mistura benzeno com 1-cloropropeno, os erros atingem a casa dos 40%. Quanto à polarizabilidade, os erros são geralmente maiores que os sobre o momento dipolar. Portanto, chega-se à conclusão que quando o método de Omini é bem empregado, os seus resultados são bastante confiáveis e da mesma qualidade que os obtidos pela equação de Onsager, o que é uma vantagem visto que o método de Omini envolve somente um tipo de medição das experimentais.

(FAPESP, CNPq).

30-70 ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM PARAFINAS PELO MÉTODO DE MARGAÇÃO DE SPIN
João Bugliaro, Ricardo Lacerda Nicácio, Sônia Enli Abreu e Maria Aparecida Rodrigues, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Campus de São José do Rio Preto, UNESP, Ireno di Nicolò e Marcel Tabak do Instituto de Física-Química, Campus de São Carlos, USP.
Recentemente foram observadas, por meio de difração de Raios-X, transições de fase de 2ª espécie, em parafinas com cadeias carbônicas de comprimento variável entre 15 e 25 átomos de carbonos. Neste trabalho apresentamos observações e estudos desses fenômenos, através do método de margação de Spin, frequentemente usado para estudar transições de fase em membranas biológicas. Para isso foram sintetizados e oxidados os seguintes marcadores: 4-amidocetilpiperidina-1-oxil (1), 4-amidocetilpiperidina-1-oxil (2), 2,2,6,6-tetracetilpiperidina-1-oxil (2), 2,2,6,6-tetracetilpiperidina-1-oxil (3). A espectros foram obtidos utilizando-se espectrômetro banda X Varian modelo R-9 com controlador de temperatura. As transições de fase foram observadas através de medidas de tempo de correlação dos marcadores em função da temperatura. As transições observadas com os marcadores 1 e 3) ocorreram na mesma faixa de temperatura que as observadas por difração de raios-X, além de apresentarem separação entre o ambiente polar e não polar. As transições de fase foram observadas nas seguintes temperaturas: $C_{15}H_{32} \rightarrow 20$ e $22^{\circ}C$; $C_{19}H_{40} \rightarrow 10$ e $12^{\circ}C$; $C_{19}H_{40} \rightarrow 20$ e $21^{\circ}C$.

4-7a ESTUDO POLAROGRAFICO DA COMPOSIÇÃO E ESTABILIDADE DE IONS SOLVATADOS DE Sn(II) - Sonia
da Silva Alves, Nelson Ramos Stradotto/Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto, USP, Dr. Emanoel R. Gonçalves (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP).

Nos estudos dos processos eletroquímicos de Sn(II) em solventes não aquosos é de fundamental im-
portância conhecer a composição e a estabilidade das espécies solvatadas. Todavia, apesar do papel pre-
ponderante das espécies solvatadas na cinética eletroquímica, são raros os estudos acerca da solvatação
do Sn(II) em solventes apróticos. Em razão disso, foi estudado polarograficamente o sistema Sn(II) -DMF
em solvente β -acetonitril (AN) e SnO_2 é constituído respectivamente por dimetilformamida (DMF) e
dimetilacetileno (DMSO).

Os estudos foram realizados utilizando-se soluções 10^{-4}M de Sn(II) em 0,1M de perclorato de tetra-
etilamônio (PTEA) em AN. Nestas soluções foram adicionadas aliquotas de H_2O (Usavol-Merck) e DMSO (Uva-
sol-Merck) respectivamente, em um intervalo de concentrações de 0,1 a 1,0M. Os polarogramas foram re-
gistrados utilizando-se o aparelho TM 20 da Beckman conectado a uma célula de três compartimentos,
dos quais constitui como eletrodo de referência um fio de prata imerso em uma solução 0,01M de AgNO_3 e
contendo 0,1M de PTEA em AN.

Os resultados obtidos mostram que o número de coordenação da espécie predominante para o solvato
do Sn(II) é igual a quatro e para o solvato com DMSO é igual a cinco, tendo sido encontrados os seguintes
valores para as constantes de equilíbrio: $1,2 \times 10^4 \text{ mol/L}^{-1}$ e $1,2 \times 10^5 \text{ mol/L}^{-1}$ para as constantes aparente de formação
das espécies predominantes de solvatos com DMF e DMSO. Estes resultados, juntamente com os valores ant-
eriormente obtidos para o hidrato de Sn(II) , mostram que a estabilidade das espécies de Sn(II) solvadas
com H_2O , DMF e DMSO aumenta segundo o valor crescente do número de doçidade dos respectivos sol-
ventes.

(FAPESP - CNPq)

ENTALPIA DE MISTURAS ETANOL-ÁGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS. MARIO CILENSE, Assis Vicente Benedetti, Dimes Roberto Vollet [Instituto de Química de Aracaju - UNESP].

As entalpias de solução para misturas etanol-água foram medidas a várias composições na região de fração molar $x = 1$, na temperatura de 25,00±0,05°C. Além disso, foram medidas as entalpias para soluções etanol-água em seis concentrações no mesmo intervalo de fração molar nas temperaturas: 33,70, 40,80 e 46,80 (±0,05°C). As temperaturas mencionadas referem-se às leituras no pré-termostato, enquanto que a precisão na temperatura no frasco de reação é superior a 10^{-4} °C.

Os dados experimentais foram obtidos utilizando o calorímetro descrito por Cilense e Benedetti (Cél. Quím., São Paulo, 51: 38-45, 1940).

Outras quantidades termodinâmicas foram obtidas a partir de nossos resultados e valores da literatura.

6-20 O espectro de ressonância paramagnética do Cu (II) no complexo nitratoilato 5,7,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazociclo-tetradecano-4,11-dienileno (II), onde aquele ion entra em contato direto substituinte no Ni na proporção de 1:100, foi observado.

Usou-se um espectrômetro Varian, modelo V4500, banda X, com cavidade retangular, ao qual estava acoplado um conjunto com um cristal de quartzo, tendo-se usado modulação de 100kHz. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, tendo sido utilizada uma variação angular num plano que incline o eixo de simetria axial e sua direção perpendicular, denominado plano ac.

Foi observada a estrutura hiperfina correspondente à interação do elétron não emparelhado com o núcleo do cobre, resultando num conjunto de 3 raios, cuja variação angular foi medida, bem como a interação hiperfina com o núcleo do nitrogênio. A determinação orientacional angular do campo magnético aplicado, o que exclui a ação do isótopo do cobre. A variação dos tensores g e A , entre $g = 2,80$, com intervalo de 5°, foi obtida e os dados definidos pelo método dos mínimos quadrados. Determinou-se A (paralelo) = 16,2 mG e A (perpendicular) = 2,157 mG. O deslocamento de cada raia em direção ao centro foi de 0,05 mG.

Para os valores correspondentes da interação hiperfina foram encontrados A (paralelo) = $7,6 \times 10^{-4}$ cm⁻¹ e A (perpendicular) = $16,2 \times 10^{-4}$ cm⁻¹ que se compararam com valores típicos encontrados em complexos de quadrado plano de nitrogênio.

Para determinações orientacionais do campo magnético foi observada uma estrutura superhiperfina resultante da interação do elétron com os outros nitrogênios do quadrado plano.

A variação angular do espectro teórico foi calculada e comparada com os resultados obtidos experimentalmente. A concordância resultava é boa.

As análises preliminares dos orbitais nucleares é feita.

Ressonância paramagnética de elétrons de Cu(II) no 5,7,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazociclo-tetradecano-4,11-dienileno (II) e F. Rodrigues - Escola de Engenharia de São Carlos e De Química e Física (USP) e Dr. J. F. Quintana São Carlos (USP).

19-FQ SISTEMA Pb/PbSO₄ EM H₂SO₄ CORRUPÇÃO, J. V. M. D. ALMEIDA, C. V. - Grupo de Eletroquímica - D.O. - UFSCar

A compreensão do sistema Pb/PbSO₄ em solução de H₂SO₄ é de fundamental importância, pois é ele o de placa negativa da bateria de chumbo ácido. Não obstante, trabalho sobre esse sistema por técnicas voltamétricas e o eletrodo de referência é de Hg/HgSO₄/H₂SO₄ 0,5 M. A voltagem na região de -1,2 V a -0,84 V apresenta dois picos que correspondem à formação e redução de PbSO₄. O sistema mostra-se irreversível, uma vez que a diferença entre os potenciais de pico é de 20 mV para v variando de zero a 100 mV/s. A carga do pico de redução é de 0,025 C e a de oxidação é de 0,020 C. A corrente de pico catódica varia linearmente com v, dando lugar, contrariamente a dados da literatura, a um fenômeno de difusão no sólido (PbSO₄). A quantidade de carga utilizada na formação de PbSO₄ representa uma parte mínima de sulfato disponível por difusão em solução, o que confirma o controle difusional no sólido. Dado que os dois picos voltamétricos são simétricos (no pico catódico este simétrico dinâmico para altas v), a carga varia linearmente com v, confirmando o modelo geral. Finalmente, o fato de que as cargas variam com v nas mesmas condições de difusão no sólido linear, não corresponde a um fenômeno de difusão. Conclui-se: o sistema Pb/PbSO₄ se apresenta como irreversível, controlado por difusão em fase sólida e a carga do processo de redução é sempre menor que a de formação, o que mostra que não é possível reduzir todo PbSO₄ formado.

20-FQ DOIS NOVOS MODELOS PARA INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS VOLTAMÉTRICOS EM ELETRODOS SÓLIDOS. C. V. D'ALMEIDA - Departamento de Química UFSCar - Grupo de Eletroquímica

A técnica voltamétrica, aplicada a eletrodos sólidos, permite detectar mudanças dos estados de filmes, dando lugar a picos e patamares na representação I/E. Existe na literatura trabalhos difusoriais que têm sido estendidos ao caso dos eletrodos sólidos. O objetivo do presente trabalho é apresentar dois novos modelos alternativos. O primeiro, se aplica ao caso de um pico onde I_p é proporcional a v com E constante e sempre que o crescimento do filme seja potencial dependente. O modelo baseia-se na suposição de que a superfície metálica apresenta uma frequência de distribuição de energia livre, de tal forma que o grau de reordenamento (θ) varia com o potencial atingido para uma espessura constante do filme. O potencial de pico de redução apresenta uma representação polarográfica, sendo proporcional a 1/v, termina sendo proporcional a velocidade de varredura, com uma representação I/E que corresponde à frequência de distribuição de energia livre sobre a superfície. O segundo modelo, se aplica ao caso em que a representação I/E corresponde à forma de uma curva polarográfica. O modelo baseia-se em supor a corrente proporcional ao campo elétrico no filme. De início, a taxa de variação cresce mais rapidamente que a espessura do filme, aumentando-se o campo e portanto a corrente. O aumento da corrente traduz-se em um crescimento maior da espessura do filme até se atingir um estado estacionário do valor do campo com corrente constante.

21-FQ Simulação de uma solução eletrolítica feita de uma parede - Léo Degryve e Julien F. C. Boudet - Departamento de Química - FFLC/UNESP

A disposição espacial das partículas nas fases líquidas é consequência de todas as forças de interação. As soluções eletrolíticas são casos particulares de líquidos de modo que a sua estrutura pode ser estudada por um método de dinâmica molecular (L. Degryve, J. F. C. Boudet, J. Chem. Phys., 23(7), 432 (1981)). Afin de se definir a disposição espacial, perto de uma parede de cátions numa solução eletrolítica, aplicamos este método à simulação de um eletrólito 1:1 de concentração 0,0184 mol/dm³. Analisando os resultados, observamos basicamente estruturas regulares em camadas, paralelas à parede. As distâncias entre as partículas e os centros das maior densidade catiônica correspondem às distâncias que seriam observadas numa estrutura hexagonal compacta ou FCC com o plano reticular de maior densidade adsorvido. Sobre este efeito de ordenação sobrepõe-se um plano de compensação de cargas alternando-se regiões de alta densidade catiônica com regiões de menor densidade. Este efeito pode ser observado até cerca de 8 diâmetros iônicos de parede. Além desta distância, as densidades variam somente através de flutuações. Devido a isso uma solução eletrolítica adsorvida em certas regiões do espaço ordena-se de maneira bastante regular parecendo com estruturas de cristais de fase líquida. Portanto o método descrito pode ser empregado no estudo da estrutura de soluções eletrolíticas perto de paredes, em particular no estudo de camadas duplas.

22-FQ OBTENÇÃO DE UMA EXPRESSÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA DE MISTURAS QUE PERMITE A APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO. LEO DEGRYVE, FFLC/UNESP

A constante dielétrica das soluções depende dos momentos dipolares, das polarizabilidades e das concentrações numéricas, das funções de correlação e, indiretamente, das energias de interação intermoleculares. Afin de se analisar convenientemente as interações entre as forças intermoleculares, as funções de correlação e as propriedades dielétricas, é preciso dispor de uma relação que possa ser utilizada para analisar a contribuição de cada um destes fatores e que também se preste à simulação. O método de Chandler (J. Chem. Phys., 47, 1113 (1977)) obtém-se uma relação que permite alcançar a finalidade desejada. A equação de Chandler usa as funções de correlação intermoleculares, o que torna a simulação quase impossível. Entretanto, as funções de correlação intermoleculares podem ser transformadas em funções de correlação intramolecular expressando as distâncias intermoleculares em termos das distâncias intramoleculares e de vários outros fatores. Considerando-se que todos as moléculas são esféricas e usando um sistema de coordenadas bisféricas consegue-se expressar a constante dielétrica das soluções em termos das funções de correlação intramolecular e das distâncias entre os átomos e o centro das respectivas moléculas e da distância intermolecular. Tal relação se presta perfeitamente à simulação e à análise da dependência: forças intermoleculares-estrutura de fase-propriedades dielétricas.

23-FQ EFEITO DE MICELAS CATIONICAS NA REAÇÃO DO ION TIOSULFATO COM IODOACETATO E IODOACETATIDAS. Marconi P. Cinani, Natal Bianchi, Elvira Rebolla, Pedro Berci Filho, Edson J. Ribaldo e Frank H. Quinn (Instituto de Química, Universidade de São Paulo)

Neste estudo, focalizamos nas reações de substituição nucleofílica bimolecular do contraíon divalente tiosulfato com o contraíon monovalente iodoacetato (IAC) e com o reagente fluorescente N-(4-(1-pirrolidinil)iodoacetato) (PIIA) em solução micelar de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). Foram determinadas, por absorvância (IAC) ou fluorescência (PIIA), as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (excesso de tiosulfato) para as duas reações sobre uma ampla faixa de concentração de CTAB (0-0,10 M) e de NaBr adicionado (0-0,10 M). A partir de dados de supressão da fluorescência de piro por IAC em CTAB e do efeito de tiosulfato de adição na concentração micelar crítica de brometo de cetadeciltrimetilamônio, estimou-se as constantes de reatividade para a troca iônica IAC/Br e tiosulfato/Br na superfície micelar. Em baixas concentrações de NaBr, a aceleração da velocidade das reações por CTAB se aproxima ao comportamento previsto pelo modelo convencional de troca iônica desenvolvido para contraíons monovalentes (Quinn e Chaimovich, J. Phys. Chem., 83, 1894 (1979)). Entretanto, nas concentrações maiores de NaBr, observou-se desvios significativos entre os dados cinéticos e as previsões deste modelo, que trata a reação como se ocorresse principalmente na superfície micelar. Tendo estes resultados em mente, com dados paralelos de supressão da fluorescência de piro por tiosulfato em CTAB, demonstram a necessidade de se considerar explicitamente fatores adicionais na análise quantitativa de reações envolvendo contraíons divalentes. Entre estes fatores, destacamos o papel de eletrostaticidade na distribuição radial dos contraíons na dupla camada elétrica ao redor da micela iônica e contribuições à velocidade provenientes de reação na dupla camada entre contraíons de valência diferente e de reação cruzada entre um nucleófilo iônico na dupla camada e um substrato na superfície da micela (as reações de tiosulfato com IAC e com PIIA, respectivamente, em concentração alta de NaBr). (CNPq, FINEP-UNESP, FAPESP, CAPES)

24-FQ INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE NOS PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES HI-DRÓGENO. Osamu Awa, Ken Gai, R. P. de Almeida e Adeline Costa Melo (Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro)

Estudamos a influência da viscosidade na formação de ligações hidrogênio em álcoois primários lineares, usando ¹H-NMR. Foram feitas medidas de deslocamento químico, densidade e viscosidade em álcoois n-C₄H₉O e n-C₅H₁₁O e em soluções com hexano e n-dodecano. Os resultados mostram que, embora haja em ambos os solventes um deslocamento da hidroxila para campo mais baixo com o aumento da concentração do álcool, observa-se que a hidroxila absorve em campo sensivelmente mais alto quando o solvente é o n-dodecano, o de maior viscosidade. A avaliação da influência do efeito de campo no deslocamento químico do próton hidroxílico foi feita através da medida da variação da viscosidade e da variação da constante dielétrica da mistura etanol-água. A curva de variação da viscosidade com a concentração do álcool passa por um máximo no centro do efeito de campo e por um mínimo no centro do efeito de campo, o que indica a influência do campo nos resultados obtidos. (CNPq, FINEP-UNESP, CNPq, FINEP)

25-FQ MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE ACETATO DE CELULOSE, PARA SEDIMENTAÇÃO OSMOTICAMENTE INDUZIDA. Susana Pereira Nunes, Fernando Galembeck, Instituto de Química-UNICAMP - Campinas - SP.

O estudo de sedimentação osmoticamente induzida (J.P. Chem., 84, 112 (1980)) exige membranas de alto fluxo de solvente, aliado a uma retenção de soluto satisfatória. Este trabalho visa modificação de membranas assimétricas de acetato de celulose, cuja metodologia foi desenvolvida no Laboratório, com o objetivo de melhorar a retenção, mantendo um fluxo razoável. Foi estudado o efeito da adição de acetona à mistura solvente de acetato de celulose, que anteriormente continha apenas ácido acético glacial e água. Foram medidos fluxos de água, submetendo-se membranas obtidas de solução contendo diferentes proporções de acetona a uma coluna de 1 metro de água. A retenção foi avaliada por espectrofotometria, para solução de gama-globulina (peso molecular 160.000), dializada por 24 h através de uma membrana de 95% de acetona de 12,6 cm². O fluxo caiu com o aumento da concentração de acetona (de 0,023 ml/min para 0,017 ml/min para 45,7% de acetona), enquanto que a retenção foi aumentada de 95% para membrana com 99% de acetona, para 99%, com 45,7% de acetona. Os resultados foram suficientes para possibilitar experiências preliminares de sedimentação de proteínas e foi possível observar que, apesar do fluxo ter sido parcialmente prejudicado, o aumento na retenção foi suficiente para obter gradientes de sedimentação de gama-globulina, com perdas de soluto inferiores a 1%. (CNPq, CAPES)

26-FQ ESTUDOS COM O ELETRODO DE ZINCO: Ima Ventura Cirne, Dora Soria e Tibor Rabocki (Instituto de Química da USP)

Estuda-se o comportamento do eletrodo de zinco em soluções ácidas e alcalinas. Foram medidos potenciais de repouso e registradas curvas potenciodinâmicas em função do pH da solução. Como eletrólito suporte foi empregado o KCl 0,5 M. Após polimento com alumina o potencial varia durante, aproximadamente, 30 min, estabilizando-se em seguida, quando ausente o oxigênio. Em soluções ácidas, até pH igual a 6, os potenciais de repouso diminuem linearmente (de -1,025 a -1,080 V, rel. FCS). Em torno de pH igual a 7 observa-se descontinuidade e o potencial de repouso passa ao valor de -1,050 V, independente do pH. Durante uma varredura de potenciais de -1,040 a -1,355 V registra-se uma corrente de dissolução intensa, e a seguir um pico anódico (E = -1,15 V). Conclusões: Em soluções ácidas contendo íons cloreto o zinco se dissolve (ou corrói) rapidamente. Parte do zinco dissolvido volta a se depositar na região do E. acima mencionado. Em soluções alcalinas o zinco é apassivado, possivelmente, devido à formação de camadas de substâncias insolúveis. (CNPq, CAPES)

27-FQ OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO 1,3 PROPANODIOL. Reinaldo Simões Gonçalves (Instituto de Química da Universidade de São Paulo), Tibor Rabocki (Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

Foram determinadas as condições ótimas de adsorção do 1,3 propanodiol em H₂SO₄ 1N a 25°C sobre eletrodo de platina platinizada. Fases estudos foram feitos utilizando-se o método da voltametria cíclica, que consiste no registro da corrente, resultante da oxidação do material adsorvido, quando se varia o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. A área sob a curva fornece a carga necessária para a oxidação. A variação dessa carga mostra que o álcool tem seu potencial de oxidação ótimo em 0,35 V (vs E.P.H.) e que esse agorário é extremamente rápida atingindo-se a saturação em um tempo menor de 1 minuto. A 100 mV/s observamos dois picos de corrente. O primeiro em 0,937 V e o segundo em 1,237 V (vs E.P.H.). Quando o eletrodo está totalmente coberto com o álcool, encontramos uma carga de saturação de 214,4 μC/cm². FAPESP, CNPq.

28-FQ COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO DIETILENO GLÍCOL. Humberto Testagrossa (Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia), Reinaldo Simões Gonçalves (Instituto de Química da Universidade de São Paulo), Tibor Rabocki (Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

Foram determinadas as condições ótimas de adsorção do dietileno glicol em H₂SO₄ 1N a 25°C sobre eletrodo de platina platinizada. Os registros das respostas potenciodinâmicas no intervalo de 20 a 1000 mV permitiram, em princípio, determinar um ótimo de adsorção a 0,158 V/ESC e caracterizar um processo de oxidação eletroquímica a 0,83 V/ESC. A 1000 mV/s corresponde a oxidação de toda a substância que chega ao eletrodo por difusão. Os dados e registros foram obtidos com equipamento potencial-tático - programador - registrador, de Princeton Applied Research. FAPESP, CNPq.

29-FQ RMPS - UM ANTICOVULSIVO. J. Zukerman-Schpector (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP) e G. Cerbasi (Instituto Politécnico Nacional, México).

A importância do ácido γ-aminobutírico (GABA) na inibição da neurotransmissão no sistema nervoso central é amplamente conhecida. Em particular o fato da participação do GABA na regulação da excitabilidade cerebral tem obtido considerável suporte nos últimos anos. Foi demonstrado que um composto sintético que acreditava-se ser o análogo cíclico do GABA (Metil fenil pirrolidina, MPP) era uma droga que atuava com certa eficiência na inibição de convulsões induzidas experimentalmente. Apesar das diversas publicações acerca de sua atividade biológica, só recentemente sua estrutura foi revista e proposta a de γ-Hidroxy-metil, γ-fenil-butirato (HMPPB). A determinação da estrutura foi encetada para determinar unicamente sua fórmula estrutural e porque o conhecimento da configuração geométrica pode ser importante na compreensão do seu mecanismo de ação a nível molecular. Dados cristalográficos: C₁₁H₁₃N₂O₂, Z=2, monoclinico, P2₁/n, a=24,215(4), b=6,981(2), c=6,147(1) Å, α=91,70°, β=103,78°, γ=90°, V=1013,8 Å³, Z=4, ρ(Calc)=1,34178 g/cm³. A estrutura foi resolvida pelos métodos diretos (SHELX-76) utilizando 1092 reflexões com R=0,102 e R_w=0,159. A estrutura foi refinada pelo método de mínimos quadrados com matriz completa. Os índices de discordância finais foram: R=0,102 e R_w=0,159.

30-FQ ESTRUCTURA CRISTALINA DO 4-ISOTIOCIANATO-4-NITRODIFENILAMINA. UN AGENTE ESQUISTOSSOMICIDA. J. Zukerman-Schpector, Yvonne Figueiredo Naves, (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP) e R. B. Figueiredo, (C.S. Figueiredo, Centro de Pesquisas "Rens Rouchou", Belo Horizonte, M.G.).

A esquistossomose é a mais grave das infecções endêmicas parasitárias no homem. Ela é produzida pelo trematodo esquistossoma. Estas vermes penetram pela pele em contato com as águas contaminadas. A infecção produz graves perturbações das funções circulatórias, digestivas e hepáticas, podendo provocar a morte por cirrose. Nas últimas duas décadas tem havido um avanço significativo no tratamento da esquistossomose humana. Novas drogas tem sido desenvolvidas e estão em uso, entretanto outras, como o 4-isotiocianato-4-nitrodifenilamina, estão sendo testadas. A determinação da estrutura cristalina foi feita porque o conhecimento da configuração geométrica do composto pode ser de grande utilidade para a compreensão do seu mecanismo de ação. Cristais de tamanho adequado foram obtidos de EtOH-H₂O. Dados cristalográficos: C₁₂H₈N₂O₂S, Z=2, monoclinico, P2₁/n, a=10,467(3), b=10,467(3), c=12,648(3) Å, α=90,00°, β=90,00°, γ=90,00°, V=1350,0 Å³, Z=2, ρ(Calc)=1,34178 g/cm³. O grupo espacial é P2₁/n com as seguintes restrições para os reflexões permitidas: hkt: nenhuma, h0k: h=2n e 0k0: k=2n. A estrutura foi resolvida pelos métodos diretos (SHELX-76) usando 1163 reflexões com R=0,102 e R_w=0,159. A estrutura foi refinada pelo método de mínimos quadrados com matriz completa utilizando parâmetros térmicos anisotrópicos. Os índices de discordância finais foram: R=0,102 e R_w=0,159. A estrutura foi refinada pelo método de mínimos quadrados com matriz completa utilizando parâmetros térmicos anisotrópicos. Os índices de discordância finais foram: R=0,102 e R_w=0,159. A estrutura foi refinada pelo método de mínimos quadrados com matriz completa utilizando parâmetros térmicos anisotrópicos. Os índices de discordância finais foram: R=0,102 e R_w=0,159.

31-FQ ESTUDO DA REDUÇÃO DA 4-CETO-ISOPHORA, 4-CIF, PELA MÉTODA DE RADIOLABELAÇÃO AC-14. M. B. N. S. (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas) e J. L. F. C. (Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, São Paulo).

Os polímeros AC-14 e 4-CIF apresentam 3 picos, sendo que o 1º do pico farafarico praticamente coincide com o 1º do 4-CIF. Os outros 2 picos, de menor intensidade, se situam anômalicamente e catódicamente frente ao pico principal sendo respectivamente picos de adsorção de forma O₂ e de desorção da forma Red. De valores de E_{1/2} indicam a existência de uma complicação cinética acoplada à transferência eletrônica. A diferença entre E_{1/2} e E_{1/2} de 10 a 15 mV, explicável pelo fato do material eletrolítico se encontrar adsorvido. O gráfico do potencial de pico vs. pH apresenta, até aproximadamente pH 8,0, uma excelente linearidade com coeficiente angular de 60,1 mV pH⁻¹ acima de pH 8,0 uma inclinação de 23,5 mV pH⁻¹. Portanto, sabendo-se que n=2 conclui-se que o número de prótons envolvidos na redução é de dois na faixa de pH de 1 a 8 e de um na faixa acima de pH 8.

CNPq, FAPESP

32-FQ DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DESPROPORCIONAMENTO DO RADICAL DO VERMELHO DE FENOL, FORMADO APÓS A TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS DO NÍQUELO DITRINITROFENOLATO, PARA O VERMELHO DE FENOL. J. L. F. C. (Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, São Paulo).

A redução, em meio ácido, dos trifenilmetanos ácidos, TFM, se processa por intermédio de um radical, formado após a entrada do primeiro elétron, o qual se desproporciona. Baseado em K₁ K₂ (Anal. Chem. 44, 1786 (1972)) propõe um método espectrofotométrico para determinar as constantes de desproporcionamento. Injeta-se um volume conhecido de V(II) numa solução de pH e concentração conhecida, do TFM contida numa cubeta espectrofotométrica e registra-se a transmissão em função do tempo. A cinética do processo é descrita pela seguinte equação:

$$(R_0 - R_t) / R_t = k_1 t$$

onde: R₀ = concentração inicial do radical; R_t = concentração do radical no instante t. Lançando-se (R₀ - R_t) / R_t vs t obtém-se uma reta cujo coeficiente angular fornece k₁.

Usando-se o método de K₁ K₂ determinou-se a constante de desproporcionamento, k₁, do vermelho de fenol para a faixa de concentração de 2,1 a 6,6x10⁻⁴ M e pH = 4,6. O valor de k₁ encontrado foi de 147 ± 10 s⁻¹.

CNPq

33-FQ RESULTADOS PRELIMINARES DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ALGUNS DERIVADOS BENZILQUINOLINOLÍNICOS. J. L. F. C. (Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, São Paulo).

Dois alcalóides do tipo benzilquinololinol (1-(p-metoxibenil)-6,7-dimetoxiquinolol (MQH) e 1-(p-metoxibenil)-6,7-dimetoxiquinolol (DMP) - foram extraídos /1/ de uma espécie Ocotea (Lauraceae) encontrada na região amazônica. Dados experimentais /2/ apontam que o MQH exerce efeito inibitório sobre as respostas contráteis a vários agonistas, entre eles a adrenalina, histamina e serotonina, além de inibir o processo de transferência de elétrons na mitocôndria. Como o alcalóide DMP parece exibir também a mesma tendência, nos realizamos cálculos de orbital molecular (MO) nos alcalóides MQH, DMP comparativamente à paludina, 1-(3',4'-dihidroxibenil)-6,7-dimetoxiquinolol e papeverina que apresenta conhecida atividade microrrelaxante. Os índices HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Empty Molecular Orbital), calculados com a técnica de Wheland-Mann, apontam que em uma interação por transferência de carga com os receptores estas moléculas poderão atuar como doadoras de elétrons. Esse denominador comum talvez possa esclarecer, em parte, o mecanismo de ação dessas substâncias.

CNPq, UNESP/UNIP

1) Franca, N.C., Giesbrecht, A.M., Gottlieb, O.R., Magalhães, A.F. e Magalhães, E.G., Phytochemistry, 16, 1671 (1975).

2) De Niro, M.C., Neri, U.M.F., Cavilanes, M., De Góes-Puyou, M.T. e Góes-Puyou, A., Biochem. Pharmac., 27, 1505 (1978).

34-FQ REAÇÕES ION-MOLÉCULA DE HALOPROPENOS EM FASE GASOSA. Sérgio E. Góes-Beck, J. L. F. C. (Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, São Paulo).

As reações iônicas de alguns halopropenos foram estudadas em fase gasosa pela técnica de ressonância ciclotrônica de íons. No caso do brometo de alila, existem 3 íons primários C₃H₃⁺, C₃H₃⁺ e C₃H₃⁺ que reagem de acordo com o esquema

$$\begin{aligned} C_3H_3^+ + C_3H_3Br &\longrightarrow C_3H_3^+ + HBr + \cdot Br \\ C_3H_3^+ + C_3H_3Br &\longrightarrow C_3H_3^+ + HBr \\ C_3H_3^+ + C_3H_3Br &\longrightarrow C_3H_3^+ + H_2 + HBr \\ C_3H_3^+ + C_3H_3Br &\longrightarrow C_3H_3^+ + HBr \end{aligned}$$

com as seguintes constantes de velocidade:

$$\begin{aligned} k &= 4,1 \pm 0,4 \text{ (10}^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \\ k &= 4,0 \pm 0,2 \\ k &= 5,1 \pm 1,3 \end{aligned}$$

As curvas cinéticas do íon C₃H₃⁺ obtidas pelo método de aprisionamento de íons revelam a existência de 2 espécies sendo apenas um deles relativo. O comportamento do C₃H₃⁺ é coerente com a presença de apenas um íon como resultado dos resultados obtidos em espectrometria de massas induzida por colisão. No caso do cloreto de alila, produtos C₃H₃⁺, C₃H₃⁺, C₃H₃⁺, C₃H₃⁺, C₃H₃⁺ e C₃H₃⁺, provenientes de reações dos íons C₃H₃⁺ e C₃H₃⁺. Para C₃H₃⁺ proveniente de C₃H₃⁺ não há nenhuma indicação da presença de íons. O mecanismo de reações de adição-eliminação será discutido em função da natureza do halogênio presente e de reações ion-molécula típicas de olefinas.

FAPESP, CNPq

35-FQ DETERMINAÇÃO DA ENTPALPIA DE HIDRATAÇÃO DE SÍLICA GEL POR VIA CALORIMÉTRICA. J.A. Simoni e A.P. Chagas (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Sílica gel comercial ("Gel"), de granulação média entre 3 a 4 µm, com indicador de equilíbrio, previamente aquecida a 110°C no vácuo (-5mmHg) foi hidratada num calorímetro isotérmico de L-birinto, sob corrente de nitrogênio saturado de vapor d'água a 25,0°C até saturação. Neste processo observou-se uma variação de entalpia de 2,19 kJ/g de sílica (massa de sílica utilizada em torno de 70 mg). Este resultado evidencia as possibilidades de utilização deste tipo calorímetro.

O modelo utilizado é a modificação daquela apresentado na 33ª Reunião da SBPC/4º SBQ em Salvador (Supl. Ciência e Cultura, 33(1981) nº 7, p. 427, resumo 68-D.2.4). FINEP.

36-FQ INTENSIDADES DAS BANDAS DOS ESPECTROS INFRAVERMELHOS DO SILANO E DE SILANOS DEUTERADOS. Ferreira, M.M.C. (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas) e Bassi, A.B.N.S. (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

As intensidades das bandas dos espectros infravermelhos das substâncias SiH₄, SiD₄ e SiD₃ em estado gasoso foram estudadas, em 1962, quase simultaneamente por Levin, I.W. e King, W.T. e por Bell, D.P. e McKean, D.C. Foram posteriormente publicadas intensidades relativas a estas substâncias em matrizes de gases nobres e no estado cristalino. Ao se aplicar o método dos tensores polares para o cálculo das cargas efetivas definidas por King, a forma gráfica da regra G de Crawford visualizada por Brune indica inconsistências entre os valores das intensidades das bandas das moléculas isotopicamente relacionadas. Método computacional elaborado por Bassi indica que o erro nas derivadas do momento dipolar é pelo menos 100% maior do que o estimado experimentalmente para os valores publicados por Levin. Utilizando-se estes métodos, efetuando-se separações de bandas com base em argumentos de simetria e comparando-se os dados da literatura pode-se afirmar que o erro relativo nas intensidades e não nas constantes de força e pode-se escolher o conjunto de intensidades experimentais mais confiável, sob o ponto de vista da invariância isotópica. Cálculos teóricos utilizados programas mecânico-quânticos semi-empíricos também são utilizados na obtenção destas conclusões.

37-FQ ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS E CONSTANTES DE FORÇA DO ION NO₃⁻. Yoshiyuki Hase, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Investigamos a análise de coordenadas normais do íon tetraédrico NO₃⁻ para estudar a estrutura molecular no campo cristalino aplicando-se um método de matriz GF de Wilson e considerando-se um campo de força do tipo simples de Dray-Bradley. As constantes de força principais, K(N-O), K(O-O) e F(O-O), foram ajustadas pelo método de mínimos quadrados, fixando-se o valor de constante de força da tensão intramolecular a ser -0,50 - +1,00 mdinas/A, para reproduzir as frequências fundamentais experimentalmente obtidas nos espectros Raman e infravermelho. Os dados obtidos são mostrados na tabela abaixo. Considerando-se as diferenças entre as frequências fundamentais observadas e calculadas, o valor de tensão intramolecular, <NO₃⁻>, foi estimado a ser +0,30 mdinas/A. As frequências calculadas são ν₁(a₁) = 849, ν₂(e) = 520, ν₃(e₂) = 1001 e ν₄(e₂) = 651 cm⁻¹. As atribuições das bandas observadas foram confirmadas usando-se os elementos da matriz de distribuição de energia potencial. Os resultados foram comparados com os valores calculados pelo método de MINDO.

K(NO ₃ ⁻) mdinas/A	-0,500	-0,300	-0,100	+0,100	+0,300	+0,500	+0,700	+0,900
caso	1	3	5	7	9	11	13	15
K(N-O) mdinas/A	2,774	2,679	2,550	2,367	2,103	1,743	1,358	1,044
K(O-O) mdinas/A	0,489	0,480	0,482	0,499	0,532	0,574	0,604	0,615
F(O-O) mdinas/A	1,048	1,067	1,092	1,126	1,177	1,261	1,374	1,489
E[du](cm ⁻¹)	172	135	92	56	28	17	33	68

CNPq

38-FQ TROCA IÔNICA ENTRE ALUMÍNIO E FERRO EM PECTINATOS SÓLIDOS. Renato A. Jorge e A.P. Chagas (Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas).

Foi estudado em solução aquosa a 25,0°C o equilíbrio de troca iônica:

$$(3-1)AlP(a) + Fe(OH)_2(aq) \rightleftharpoons FeAlP(a) + (3-1)Al(OH)_2(aq)$$

sendo AlP = [Al(OH)₂]₃ e FeAlP = [Fe(OH)]₃. O coeficiente de seletividade empírico

$$K' = \frac{[X(Al)]^{3-1} [Fe(OH)]}{[FeAlP] [(3-1)Al]^{3-1}} = \frac{X(Fe)}{X(Al)}$$

onde X(Fe) e X(Al) = fração molar da espécie Y em equilíbrio na solução, calculada sobre a concentração total do metal e X(Y) = fração molar da espécie Y em equilíbrio na fase sólida variou com a composição do pectinato na fase sólida, provavelmente devido a natureza não ideal desta fase. O coeficiente de seletividade foi calculado utilizando-se os coeficientes de atividade médio da espécie Y na fase sólida, f(Y). Os coeficientes de atividade médio da espécie Y na fase sólida foram obtidos da equação de Gibbs-Margules ou de Gibbs-Duhem para a fase sólida. Devido a linearidade entre log K' e a fração molar da espécie Y na fase sólida, foi possível interpolar ou extrapolar o valor de K' obtido quando X(Y) = 0,5. Para uma pectina (63,8/0,3X) metil esterificada, K' = 0,994 ± 0,008 e K(OH)/K(Al) = 2,094 ± 0,003 (N = moles/g de amostra) obtiveram-se K = (44,1 ± 0,6). As determinações foram feitas por via espectrofotométrica. FINEP.

39-FQ Fosfinóxidos alifáticos como receptores de hidrogênio. M.A. Bueno e S.S. Albuquerque (Depto. de Química - Fac.Fil.Ciê.Letras de Ribeirão Preto-USP).

Com o objetivo de comparar as propriedades receptoras de hidrogênio de alguns fosfinóxidos alifáticos com anionóides alifáticos determinou-se o comportamento de recepção de hidrogênio destes compostos, na presença de trimetilcarbinol, trietilcarbinol, trifenilcarbinol e difenilcarbinol, pela espectroscopia do infravermelho. Os espectros mostraram que os fosfinóxidos são mais fracos doadores de elétrons que os aminóxidos, como esperado (as ligações N-O tem carga formal sobre o oxigênio e o nitrogênio enquanto as ligações P-O tem caráter de dupla ligação através do orbital 2p hibridizado do fósforo). A formação de complexo na proporção molar 1:2 (base:ácido) foi evidenciada nos casos do trifenilcarbinol, como ocorre com o trimetilamônio. A existência do radical Me, Et e Bu influencia na formação da ligação de hidrogênio.

40-FQ VIDA MÉDIA DE ACETONA TRIPLETE EM ÁGUA - Luiz H. Gatalani e Erelvino J.H. Bechara - Instituto de Química da USP, C.P. 20.780, São Paulo, SP.

A vida média de espécies excitadas tripletas em solução (τ³) é determinada pelos processos competitivos que as desativam, entre eles, a emissão fluorescente (k_f), a desativação térmica (k_d), colisões com moléculas do solvente (k_s[solv]) e de espécies paramagnéticas como O₂ (k_q[O₂]). O "quenching" físico por espécies conjugadas (k_q[org]), Porter e colab. (J.C.S. Faraday Trans. 1, 69, 1462 (1973)) mediram a vida média de acetona tripletas (Ac³), gerada fotoquimicamente, em vários solventes; em água degaseificada encontraram τ³ = 20 µs.

Neste trabalho, relatamos nossas medidas de τ³ de acetona tripletas gerada por outros métodos, físicos e químicos, em água normalmente aerada e sob N₂. A tabela abaixo sumariza os resultados obtidos.

Fonte de Ac ³	Método	τ ³ µs(O ₂)	τ ³ µs(N ₂)
Irradiação mista Ac/9,10-dibromontraceno-2-sulfonato (DBAS)	decaimento de DBAS ³ medido por "single photon counting" corrigido com o tempo	-	7 µs
Irradiação acetona (Porter e colab.)	decaimento da emissão fluorescente, supressão da quimiluminescência com sorbato	3 µs	20 µs
Tetrametildioxetano	intensificação da quimiluminescência com DBAS	2,5 µs	-

O conhecimento da vida média de acetona tripletas em meio aquoso aerado permitirá uma análise mais confiável dos mecanismos de transferência de energia de acetona tripletas gerada enzimaticamente para diversos aceptores biológicos (Clinto, Acc.Chem.Res. 13, 225 (1980)).

Fontes financiadoras: FINEP, CNPq, FAPESP.

1-1 EFEITO DE QUELACÃO. Lactação tarulino de Souza Parente. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O efeito de quelacão vem sendo definido de modo pouco nítido e até um certo ponto controversamente na literatura científica e didática, momento quando se trata de sua expressão e dos fatores que influenciam na sua grandeza.

Este trabalho pretende fazer uma comparação crítica das diversas concepções e discutir as diferenças entre os diversos fatores de influência entálica, indicando a dificuldade no trato dos mesmos e suas implicações. PUC/RJ, FINEP, UFC.

2-1 COMPLEXOS DE VANÁDIO COM PICOLINATO: ESPECTROS ELETRÔNICOS E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO. Fernando M. Lages (Doutor de Química e Físico-Molecular - IFQSC/USP) e C.M. COLLINS (Instituto de Química - UNICAMP).

O grande interesse recentemente despertado pela química de vanádio nos estados inferiores de oxidação (II e III) decorre da participação deste elemento em sistemas biológicos, assim como no campo de catalise e na fixação do nitrogênio molecular. A química desse elemento distingue-se particularmente pelo fato de ilustrar situações extremamente reducionistas. Ao mesmo tempo, reside ali a maior dificuldade de manipulação dos compostos e de execução dos trabalhos. Neste estudo, observamos que os íons de vanádio(II) formam complexos de cor azul intensa com picolinato, que apesar de serem estáveis termodinamicamente, são muito sensíveis à oxidação pelo oxigênio atmosférico. Usando cela especial, sob atmosfera de argônio, no aparelho Cary 14, obtivemos os espectros eletrônicos que revelam a presença de duas bandas intensas na região do visível, que se estabilizam com um excesso de picolinato livre (p.ex. 0,01M) com máximos ao redor de 480 e 660 nm. Análises por gaussianas e funções log-normal indicam que as transições são bastante intensas, típicas de transferência de carga. Por analogia com outros íons (p.ex. Fe(II)), elas foram atribuídas à excitação d(p₁-p₂), metal-ligante. Esse mesmo estudo foi repetido por via eletroquímica, num sistema acoplado da PARC, com eletrodo de ouro, em meio de trifluoroacético de lítio (0,5M). Os voltasogramas cíclicos dos íons aquosos de vanádio(II) (E_{1/2} = 1,2V vs ENH) deslocam-se gradualmente para regiões catódicas com a complexação, até -0,475 V vs ENH, correspondente ao complexo tris(picolinato)vanádio(II). Esse abaixamento dos potenciais é consistente com uma maior estabilidade do vanádio(III), indicando que a complexação atua as propriedades redutoras do metal.

FAPESP

3-1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ÁTOMOS DE ⁵¹Cr, INTRODUZIDOS EM MATRIZES SÓLIDAS POR DOPAGEM. Fernando M. Lages (Doutor de Química e Físico-Molecular - IFQSC/USP) e C.M. COLLINS (Instituto de Química - UNICAMP).

A introdução de radionuclídeos em matrizes sólidas por dopagem (método químico) tem trazido uma importante contribuição à compreensão das consequências químicas provocadas por transformações nucleares. Isto se deve, em parte, à dificuldade existente em seguir-se o destino do átomo de rúcio no sólido irradiado, fato este que tem sido tentado simplificar simulando-se um "ambiente químico" usando diferentes procedimentos. Químicos Nova 2 (1979) 14-25 e (1979) 148-7. Dentre eles, os mais utilizados são: a) a co-precipitação, a co-cristalização e a dopagem de superfície. Nossos estudos à procura de novos métodos de dopagem, levaram em desenvolvimento de um procedimento que evita a participação de luz, água e calor no processo. XXXII Reunião Anual da SBPC, e que conduz a uma mistura de co-cristalização e dopagem superficial, com predominância da última. Estudos de recuoimento em cristais de K₂CrO₄ dopados com Cr-51 desenvolvidos por Collins et al. sugeriram que o comportamento do radioisótopo dependeria do procedimento utilizado na dopagem. Nossos estudos com o sistema Cr-51/K₂CrO₄ (dopado por procedimentos análogos, mostraram que os cristais são altamente resistentes a processos radioativos, e que os resultados experimentais, e por análise de espectros existentes na literatura, desenvolvem-se um mecanismo para explicar o comportamento do radioisótopo dopante, o qual postula que o comportamento do sistema frente à radiação e fôtons depende da estrutura cristalina do cristal e não da história segundo a qual o dopante foi introduzido no rede do hospedeiro.

4-1 ESPECTROSCÓPIA ELETRÔNICA DE COMPLEXOS DE CRÔMIO(III). Vânia Martins Nogueira e Antonio Carlos Messabini (Instituto de Química-UNESP).

Dando prosseguimento ao projeto sobre complexos de crômio(III) com ligantes oxigenados, foram feitos estudos de espectroscopia eletrônica dos complexos obtidos. Em ensaios anteriores foram apresentados os métodos de síntese e de análise, medidas de condutância e de susceptibilidade magnética e espectros de espectroscopia vibracional no I.V. dos complexos. Os complexos de Cr(III) são hexacoordenados, com as transições octaédricas e com uma perfeita correspondência entre os valores espectroscópicos observados das energias de transições e as previstas do modelo de campo-ligante. A distribuição dos níveis energéticos possibilita três transições permitidas por spin, mas no espectro eletrônico são observadas somente duas bandas na região do visível. A terceira banda ocorre em grande parte na região do UV. As espectros obtidos foram traçados no região 400-600 nm de complexos 10⁻³ M em soluções orgânicas (1,2-dicloroetano, nitrometano, acetato) e em alguns casos utilizando-se suspensão de nujol. Foram estudados complexos de cloreto, nitrato, perclorato e brometo de crômio(III) com ligantes como trietilfosfina, trietilamônio, trietilimidazólio, piridina-N-óxido, hexametilfosforamida, difenilsulfóxido. Os complexos apresentam-se como sólidos verdes ou púrpura e com relação metal-ligante variável. Em geral os espectros são semelhantes entre si, com duas bandas bem definidas, variando as posições de acordo com o tipo de relação metal-ligante e com o cor do complexo. Complexos do tipo 1:2 (verdes) tem as transições eletrônicas em torno de 18.000 e 23.000 cm⁻¹ (verdes) e do tipo 1:3 (verdes) em 13.700 e 19.000 cm⁻¹ (púrpuras) e em 18.300 e 23.000 cm⁻¹ (verdes). Os complexos 1:4 são todos púrpuras e as bandas aparecem em posições variáveis para 18 e 23.000 cm⁻¹ e 23.000 cm⁻¹. A banda ocorre em torno de 21.000 cm⁻¹. O complexo 1:5 (verde) tem bandas em 18.000 e em 23.000 cm⁻¹. Através dos perfis e intensidades das bandas podem-se estabelecer os valores de 10Dq e de Δ. Foram também calculados os valores dos parâmetros B e C para os complexos estudados. Os resultados serão discutidos comparativamente.

5-1 COMPLEXOS DE MANGANÊS(II) COM FOSFINÓXIDOS CONTENDO RADICAIS ALIFÁTICOS. José Roberto Bordinho, Eduardo Joaquim de Souza Vichi e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química de Araraquara-UNESP).

Em estudos anteriores (M.R. Davalos e O.A. Serra; Propriedades Ópticas de Alguns Complexos de Mn(II), 28 Encontro Regional de Química-Araraquara, Livro de Resumos, pag. 18) observou-se que alguns complexos de sais de Mn(II) com fosfinóxidos contendo radicais aromáticos, apresentam luminescência e um dos mecanismos atribuídos à fotoexcitação é via ligante. Objetivando a comparação das propriedades luminescentes desses compostos com outros contendo ligantes que possuem radicais alifáticos, foram utilizados para a síntese de novos complexos os sais perclorato, nitrato e haletos de Mn(II) e os ligantes tri-n-octilfosfina(oxido) (t₈po) e tri-n-butilfosfina(oxido) (t₄po). Complexos com t₈po não foram isolados no estado sólido e com t₄po foram obtidos compostos com brometo, nitrato e perclorato de Mn(II), concentrando-se a frio em evaporador rotatório. Uma solução de sal e ligante dissolvidos na proporção 1:4 em uma mistura de etanol e dietil xipropeno. O complexo [Mn(t₄po)₂](ClO₄)₂ já é conhecido da literatura [J.N. Kavanagh e col., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2691 (1971)], mas nenhuma citação foi feita sobre complexos de Mn(II) com fosfinóxidos contendo o íon nitrato não coordenado, como foi observado nesse trabalho, através dos espectros vibracionais, infravermelho. O composto contendo brometo, apresenta luminescência de cor rosa, propriedade que sugere um número de coordenação maior que quatro e/ou uma distorção acentuada ao redor do íon Mn(II).

CNPq

6-1 Interação entre complexos dinâmicos ferrosos e sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos. José Roberto Bordinho, Eduardo Joaquim de Souza Vichi e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química de Araraquara-UNESP).

A formação de par-íonico entre complexos dinâmicos ferrosos Fe(bipy)₃ (ClO₄)₂ e Fe(phen)₃ (ClO₄)₂ e ânions: Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SCN⁻ e outros, têm sido estudados por nosso grupo de pesquisa. Os estudos realizados mostram evidências espectrais para essa formação em solução aquosa 2,4 mol.dm⁻³ em relação ao ânion e também em solução de Etanol. O deslocamento no máximo de absorção em relação ao espectro do complexo é observado na presença de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que em síntese depende de: (1) da natureza do solvente, (2) da natureza do ânion e (3) em menor escala de natureza do cátion. Os espectros para os complexos foram obtidos nas regiões: Visível e Ultra-Violeta, sendo que esta última indicou evidências para interação entre o ânion e os ligantes do complexo, e comprovada por estudos com os ligantes dinâmicos bipy e o-phen. Resultados prévios de técnicas revelam haver considerável interação entre os ânions em questão e os ligantes dinâmicos.

Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro ZEISS modelo DM-21 e para as titulações foi utilizado um calorímetro LKB 8700.

FAPESP-UNICAMP

7-1 EFEITO DE IONS NA HIDRÓLISE ÁCIDA DE TRIS-COMPLEXOS DE Fe(II) COM DIMINAS NÃO SIMÉTRICAS-EDUARDO JOAQUIM DE SOUZA VÍCHI E ANGELA MARIA POSSATI AID (INSTITUTO DE QUÍMICA-UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS).

No presente trabalho, a hidrólise ácida de complexos de Fe(II) com ligantes dinâmicos não simétricos (ligantes que possuem o grupo N-C-C-N, onde os átomos de nitrogênio não são equivalentes, sendo um alifático e o outro aromático) foi estudada na presença de sais. Foi feito um estudo cinético para a hidrólise desses complexos na tentativa de relacionar a presença dos sais com o efeito que eles provocam na velocidade desta reação. Esse estudo foi feito seguindo-se o desaparecimento das complexas espectroscopicamente em seus máximos de absorção. Observamos como resultado um retardamento na velocidade de hidrólise dos complexos e a presença de dois caminhos possíveis para a dissociação (temos o rompimento consecutivo das ligações Fe-N, sendo que o passo determinante é o rompimento da primeira ligação Fe-N que pode ser do lado alifático ou aromático). O retardamento observado foi associado à solvatação dos cátions presentes na solução que provocam uma melhor organização na estrutura dos complexos e uma concentração de água, ativa para a dissociação, através de efeitos que dependem quantitativamente e apenas da relação carga/rádio. Verificamos também que a discriminação entre os dois possíveis caminhos para a dissociação é governada pelos efeitos eletrônicos existentes na molécula de ligante, efeitos estes provocados pelos substituintes que faz com que a diferença entre a força da ligação Fe-N alifática e Fe-N aromática, na molécula do ligante, seja maior ou menor. (CNPq)

8-1 EFEITO DE VIZINHANÇA NO ESTADO EXCITADO: MECANISMO DE FECHAMENTO DO ANEL FOTOINDUZIDO NO Fe(CN)₅en³⁻. Neyde Yukie Murakami Iha e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química-UNESP, Universidade de São Paulo, São Paulo).

O comportamento fotoquímico do sistema Fe(CN)₅en³⁻ foi estudado com irradiação quase monocromática a 366nm, usando-se uma lâmpada de mercúrio estabilizada (M-75 da Hanau) acoplada ao filtro de transmissão (Coleman). A análise do rendimento químico foi acompanhada espectrofotometricamente através do deslocamento do pentacianoferrato(II) remanescente com ligante pirazinasamida. A espécie formada fotoquimicamente foi isolada através da técnica de troca iônica e caracterizada espectrofotometricamente. A caracterização do produto formado foi ainda confirmada através da oxidação da espécie a etilendiaminatetracianoferrato(II) correspondente. A análise do pentacianoferrato(II) consumido e a quantidade do complexo tetracianoferrato correspondente formada, mostra que a reação representada abaixo é o único processo fotoquímico efetivo que ocorre durante o período de irradiação com rendimento químico de 0,087 ± 0,005.

$$Fe(CN)_5en^{3-} \xrightarrow{h\nu} (NC)_4Fe^{2+} + en^{2-}$$

O mecanismo pelo qual poderia ocorrer o fechamento do anel foi analisado e os dados evidenciam que, quando o pentacianoferrato(II) está coordenado com ligantes que apresentam características quelantes como a etilendiamina, a contribuição predominante do processo dá-se com o nitrogênio livre da etilendiamina, já coordenado ao complexo.

9-1 ESTUDO ELETROQUÍMICO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES IMÍNICAS. Ana Maria da Costa Fátima e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo).

No estudo eletroquímico do composto etilendiaminatetracianoferrato(II), [Fe(en)(CN)₄]²⁻, a potencialidade modulada, foram obtidas evidências de formação de ligações imínicas em solução. Voltogramas cíclicos desse composto em meio ácido ou neutro, obtidos a 25,0°C com eletrodo plano de Pt, apresentavam apenas um pico anódico e outro catódico, na região de -0,2 a +0,7V, que podem ser atribuídos a um processo eletroquímico reversível:

$$Fe^{II}(en)(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Fe^{III}(en)(CN)_4^{+} + e^{-}$$

Os valores calculados do potencial formal de eletrodo e do coeficiente de difusão foram 0,30V vs Ag/AgCl(KCl sat.) e 0,50 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹, respectivamente. Ao se investigar a dependência com o pH, verificou-se a ocorrência de um segundo pico anódico, em pH > 10 e potenciais mais altos que +0,35V, que parece corresponder à formação da diimina [Fe(NH=CH=CH=NH)(CN)₃]²⁻. Essa diimina, obtida pela oxidação da diimina com [Fe(CN)₅]³⁻, em meio básico, e isolada através de resina de troca iônica, forneceu voltogramas que apresentam esse pico anódico a +0,40V. Esses dados obtidos eletroquimicamente são consistentes com resultados cinéticos da formação da diimina, obtidos através da técnica de "stopped-flow".

10-1 UM NOVO PARÂMETRO DE SOLVENTE PARA COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO. Maria Siguel Takahashi (Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná) e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo).

O efeito de solvente nos espectros depende da natureza da transição eletrônica. Os complexos do tipo Fe(CN)₅L²⁻, que apresentam bandas de transferência de carga, metal-ligante, são bastante sensíveis ao efeito de solvente, enquanto que os de campo ligante são menos influenciados. A transferência de carga sofre deslocamento devido ao acoplamento em função de dois fatores: estabilização do estado fundamental e desestabilização do estado excitado; ambos afetados pelas forças intermoleculares soluto-solvente. Os efeitos de solvente nos espectros de carga de 20 cianoferratos foram investigados nos solventes puros: água, metanol, N,N-dimetilformamida e dimetilsulfóxido e nos solventes mistos contendo metanol-água. As energias de transferência de carga dos complexos em água correlacionam linearmente com as energias de transferência de carga dos mesmos complexos em solvente puro, sem como em solvente misto, conforme a equação: $\nu_{ML} = C + \nu_{ML}^0$. O parâmetro de solvente C obtido para metanol, N,N-dimetilformamida e dimetilsulfóxido foram: 0,910; 0,813; 0,750, respectivamente. Para as misturas metanol-água: 40%, 50% e 20%, esses parâmetros foram: 0,934; 0,960; 0,987, respectivamente. Tentativas de correlação dos valores de C com os parâmetros existentes na literatura, por ex.: valores Z de Kosower, V de Winstein-Grunwald, E_s de Dimroth, mostraram vários compromissos, mas com maior tendência para os descritos por Gutman, em termos da doacência (Δ⁺). Os resultados obtidos suportam a hipótese de forte interação doadora-receptora entre o solvente e os ligantes coordenados, preferencialmente os cianetos.

CAPEF

11-1 INTERAÇÃO DA HISTAMINA COM CIANOFERRATOS: ESTUDO CINÉTICO E ELETROQUÍMICO. Vânia Martins Nogueira, Eduardo Joaquim de Souza Vichi e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP).

A histamina é uma molécula de grande interesse farmacológico. Tendo três pontos de coordenação disponíveis, sua interação com íons metálicos ainda não é muito compreendida. Neste trabalho constatamos que a reação com cianoferratos conduz à formação coordenada pelo anel imidazólio em 362 nm, com o complexo de imidazólio. A transição de campo ligante, λ_{ML} 1,611 ocorre em 362 nm, com o complexo de imidazólio. Através de voltametria cíclica, em KCl 0,10 M, obteve-se um valor de E_{1/2} igual a 307 mV vs ENH, com um coeficiente de difusão de 5,0x10⁻⁶ cm².s⁻¹. A formação do complexo foi investigada pela técnica stopped-flow, com valores de k₁ e k₋₁ de 4,5⁺ e 1,5⁺ respectivamente iguais a 1,05 M⁻¹.s⁻¹ e 17,4 kcal/mol e 14 kcal/mol, grau, em meio neutro, com KCl 0,10 M. Esses dados revelam que a coordenação se dá com a molécula na forma de dimetil sulfoxídeo, tendo sido constatado um comportamento de saturação das constantes de velocidade com relação às concentrações deste último. Os valores de k₁ e k₋₁ foram: 25,6 kcal/mol e 25,6 kcal/mol e 14 kcal/mol, grau. Tratando-se de uma inovação com excelente concordância. Em meio ácido, (0,100 M HClO₄), a reação do pentacianoferrato(II) com histamina conduz a uma mistura de isômeros, com k₁ e k₋₁ de 4,5⁺ e 1,5⁺ respectivamente iguais a 25,6 M⁻¹.s⁻¹; 16,0 kcal/mol e 7,7 kcal/mol, grau. A forma mais inerte, coordenada pelo imidazólio foi investigada cineticamente na presença de dimetil sulfoxídeo, com k₁ e k₋₁ de 4,5⁺ e 1,5⁺ respectivamente 1,8 x10⁻³ s⁻¹; 21,5 kcal/mol e 7,2 kcal/mol, grau.

FAPESP, CNPq

12-1 COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO E ELETROQUÍMICO DO Fe(CN)₅CO³⁻. Neyde Yukie Murakami Iha e Henrique Esiel Toma (Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo).

A fotossustituição do ligante CO do complexo Fe(CN)₅CO³⁻ foi estudada com a excitação na banda de campo ligante. Devido à ausência de substituição química do ligante CO este é um dos pontos privilegiados para tal estudo em condições de irradiação a baixa intensidade. Como uma inovação, o acompanhamento do processo fotoquímico foi feito com a técnica de voltametria cíclica. A análise do produto fotoquímico produzido E feita com a utilização do iodolol em excesso, como ligante auxiliar, cujo potencial de meia onda do complexo produzido Fe(CN)₅I³⁻ (E_{1/2} = 0,20V vs Ag/AgCl) é suficientemente deslocado daquele correspondente ao Fe(CN)₅CO³⁻ (E_{1/2} = 0,95V vs Ag/AgCl). A irradiação a 366nm leva ao rendimento químico da saída de CO igual a 0,23 ± 0,02. A análise do produto Fe(CN)₅I³⁻ produzido no final da irradiação e confirmando a substituição do ligante CO. Os resultados obtidos, com resultados excelentes que vem a indicar um método alternativo de análise sucessiva da espécie fotolizada. A voltametria cíclica do Fe(CN)₅CO³⁻ mostra que o complexo na forma oxidada não é tão inerte quanto se poderia esperar, apresentando voltagrama cíclico com comportamento tipicamente reversível, mesmo a baixa velocidade de varredura. A oxidação com Ce(IV) leva à formação de composto amarelo e o decaimento da banda a 295 nm mostra que o processo é lento e apresenta a meia vida de 6,3 horas a 20°C e 0,2N KClO₄.

CNPq

4-0 NOVOS REAGENTES EM SÍNTESE ORGÂNICA.
J.V. Conzatto e J.T.B. Ferreira (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

Em nosso laboratório estamos concentrando esforços no desenvolvimento de novos reagentes e métodos em envolvendo os elementos da família dos chalcogênios. No momento estamos investigando a reação de "Anis" e "As" em condições de transferência de fase, ciclização de ácidos carbonílicos insaturados utilizando reagentes orgânicos de telúrio, reações de Wittig e Horner em condições de transferência de fase e a síntese e reatividade de cetais mistos contendo Se e Te. Nesta comunicação apresentamos um resumo dos nossos trabalhos nessa área, bem como a utilização de tais reagentes em síntese de produtos naturais.

Trabalho financiado pela FAPESP (proc. 78/1132).

5-0 SÍNTESE DE PICRATOS DE CÂTIONS + ARENO + CICLOPENTADIENIL FERRO II - Joseph Miller (I.Q. UNICAMP) - Alberto Pedersen Neto (I.Q. USP).

Câtions + areno + ciclo-pentadienil ferro II foram sintetizados usando vários ânions precipitantes (1). Verificamos ser vantajoso isolá-los como picratos, tratando a mistura reacional com soluções de ácido pícrico ou picrato de sódio.

O método é de uso geral, como demonstrado pela preparação de uma série de sais substituídos, incluindo metoxibenzeno ciclo-pentadienil ferro II picrato.

Outra série de sais foram preparados por substituição nucleofílica, incluindo metoxi derivado e o novo hidrazinobenzeno ciclo-pentadienil ferro picrato.

Uma troca iônica em resina "Dowex X8" ou "Rexyn 201", transforma os picratos nos correspondentes Tetrafluoroboratos.

Referências:
(1) W.E. Silverthorn; Adv. Organomet. Chem. 13, 95 (1975).

FINEP - CNPq

6-0 RUM DE CARBONO-13 DE N,N-DIETILACETAMIDAS α -MONOSUBSTITUÍDAS. ATRIBUIÇÃO DE SINAIS. ROLITO DO SUBSTITUÍDO. Marcos A.P. Martins (D.Q. Universidade Federal de Santa Maria) e Roberto Ritzner (I.Q. Universidade de São Paulo).

Os sinais de ressonância magnética nuclear de ^{13}C das N,N-dietilacetamidas α -monosubstituídas foram atribuídos graficamente por correlação com os sinais de ^1H , empregando-se a técnica de desacoplamento fora da ressonância. Realizou-se a mesma experiência em CCl_4 e C_6D_6 . O deslocamento induzido pelo C_6D_6 (ASIS) é suficiente para inverter as posições relativas dos sinais de ^1H das N-etilas *syn* e *anti* ao oxigênio carbonílico. O mesmo não aconteceu com os sinais de ^{13}C , como observado na correlação gráfica entre estes sinais e os de ^1H . Os deslocamentos químicos de ^{13}C das N-etilas foram interpretados em termos dos efeitos *Y-trans* e *cis* do grupo R (R = H, Me, Et, Pr, CH₂Cl, CH₂Br, CH₂I, CH₂OMe, CH₂SEt, CH₂Me₂) ligado à carbonila. Observou-se que o efeito *Y-trans* de maior magnitude, varia numa faixa de -3,1 a -3,7 ppm, enquanto o *cis* numa faixa de -0,4 a 1,9 ppm. Existe uma correlação linear entre o parâmetro estérico de Charton (ν) e o efeito *Y-cis* para R com igual número de átomos na cadeia. Os valores de $\Delta\delta$ são funções das δ de isômeros *gauche*, na ligação $\text{YCH}_2\text{-C}(=\text{O})$, para as N,N-dietilacetamidas com Y = OMe, Me₂, Cl, Br, e I. (CNPq).

7-0 ADAPTAÇÃO DE CROMATÓGRAFOS PERKIN-ELMER DA LINHA 900 PARA OPERAÇÃO COM COLUNAS CAPILARES DE VIDRO. Evandro G. Furtado e Jari M. Cardoso. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A linha de transferência (manifold) em cromatografos Perkin-Elmer, modelo 900 e 990, conectando a saída da coluna cromatográfica ao detector, se constitui em importante ponto de adsorção e perda de resolução em separações cromatográficas de alta resolução. O presente trabalho descreve como é possível eliminar esta linha de transferência pela mudança de posição do detector, fixando-o à parede do forno, em posição horizontal, possibilitando inserção direta de extremidade de saída da coluna cromatográfica na base de um detector de ionização por chama. É descrita também a construção de um injetor moderno, dotado de um sistema para "purga" do septo e possibilitando injeções com "split" ou "splitless". A eficiência da adaptação é ilustrada a partir de cromatogramas de misturas-padrão e de frações complexas de hidrocarbonetos e de ésteres metílicos isolados de amostras de xistos. (FINEP, CNPq, CEPQ).

8-0 ESTUDO COMPARATIVO DA MATÉRIA ORGÂNICA SOLÚVEL (BETUME) E INSOLÚVEL (QUEROGÊNIO) DO XISTO DE MARAÚ (BAHIA). Irene T. Cabardo e Jari M. Cardoso. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Reações termo-catalíticas são de grande importância nos processos de transformação da matéria orgânica sedimentar que dá origem a xistos e carvões. O grau de conteúdo da matéria orgânica com a base argilosa é, evidentemente, parâmetro fundamental em transições metamórficas e seria esperado que, em sedimentos, a fração solúvel, dispersa sob forma de uma fina sobre a base mineral, e o querogênio (polimérico, partículas amorfas) sofressem, em graus diferentes, a ação de processos termo-catalíticos. Esta proposição foi testada no caso do xisto de Maraú (13x10 anos, Bahia) através da análise da distribuição e estereoisomeria de hidrocarbonetos com centros assimétricos (aldeídos, cetonas, ésteres, triéteres). A extensão de processos de epimerização em estruturas hidrocarbonadas mostrou-se menor no querogênio do que no betume, como esperado. (FINEP, CNPq, CEPQ).

9-0 ASPECTOS DE REGIOSELETTIVIDADE NA REAÇÃO DE RETRO DIELS ALDER, Dieter Bernhard Bruno Stuebe e Carlos Alberto Silva Perce (Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro).

Tanto a reação de Diels Alder quanto o seu inverso, a reação de Retro Diels Alder, têm encontrado inúmeras aplicações sintéticas. Durante nossos estudos de sistemas que derivam de furanos investigando a fragmentação térmica de diforcenos substratos policíclicos. Tanto em fase gasosa quanto em líquida pode ser observado uma notável regioselectividade que controla a formação do produto. Estes dados são discutidos em termos estruturais e energéticos (CNPq).

13-0 DIAZAINDOLES. Mubashir Akin Khan e Werner Luis Ramos Barboza (Seção de Química, Instituto Militar de Engenharia, Uerac, 22290 Rio de Janeiro, RJ).

Indoles are interesting from both chemical and pharmacological viewpoint. The substitution of a ring carbon by a nitrogen gives rise to the interesting azaindoles ring systems. These are potential antagonists of purines and as such attempts were made to synthesize some isomers of these ring systems. A reaction of acetylation with cyanacetamide led to the formation of hydroxypyridine derivative which underwent smooth chlorodeoxygenation to provide the corresponding chlorocyanopyridine. The reaction of chlorocyanopyridine with hydrazines gave aminopyrazolo(3,4-b)pyridine in excellent yields. Some substitution and condensation reactions were carried out with these aminopyrazolopyridines. The new compounds as well as the intermediates were identified by elemental analyses as well as by spectrometric methods.

FINEP, CNPq

14-0 ANÁLISE CONFIGURACIONAL E CONFORMACIONAL EM AMIDOXIMAS: CÁLCULOS SEMI-EMPIRÍCOS NDO E CNDO/2. Muzart M. Lima, Instituto de Química, UNICAMP.

O problema de estereoisomeria em amidoximas tem sido extensivamente estudado por Exner et al. através de ressonância magnética nuclear e momento de ligação. Os resultados de rotax e em solução em amidoximas não substituídas indicam uma configuração Z (C=N) e conformação ap (C=O). Contudo Wright et al. questionaram a estrutura Z, ap encontrada em amidoximas disubstituídas na este do cristalino. A diferença principal consiste no fato de que amidoximas não substituídas podem isomerizar para dar a forma tautomérica hidroxiilammina, em contraposição aos seus derivados NH-dialquil. Nossos cálculos de OM semi-empíricos NDO e CNDO/2 concordam com os resultados experimentais para a estrutura mais estável em amidoximas não substituídas Z, ap e NH-dimetilamidoximas Z, ap).

composto	tautômero	NDO		CNDO/2	
		E_{rel} (kcal/mol)	μ (D)	E_{rel} (kcal/mol)	μ (D)
formamidoxima	A (Z, ap)	16.2	2.4	18.1	1.6
	B (E, ap)	16.2	3.3	18.1	3.9
NH-dimetilformamidoxima	A (Z, ap)	16.2	1.6	18.1	1.9
	B (E, ap)	28.3	1.3	19.8	1.6

Acetamidoxima e NH-dimetilacetamidoxima também confirmam estas estruturas. Em virtude de sua importância na análise estereoisomérica destes compostos, os momentos dipolares calculados foram fornecidos. Assim, podemos concluir que as amidoximas não substituídas tendem a passar da conformação Z para E, por meio da dissubstituição de hidrogênios amino por grupos metila.

Endereço permanente: Departamento de Química, UFPE, CAPES-PICD.

15-0 A REAÇÃO DE ÁLCOOIS E ÉSTERES ALÍLICOS E LIGAÇÕES DUPLAS CONJUGADAS COM ÁCIDO HIPOCÓRICO EM MEIO BIFÁSICO. D.L. Nelson (Depto. de Bioquímica-Imunologia-ICB-UFMG), S. Hegde e J. Wolinsky (Dept. of Chemistry, Purdue University, W. Lafayette, IN).

Estudou-se o comportamento de álcoois e ésteres alílicos e ligações duplas conjugadas frente ao ácido hipocórico em meio bifásico. Utilizou-se a mistura de clorato de metileno e água como sistema de solventes (I). Ao contrário dos resultados obtidos com álcoois simples, triálcoois e cetonas, β -insaturadas, as quais reagem com ácido hipocórico em meio bifásico para formar cloratos alílicos (II), álcoois e ésteres alílicos (I e II, respectivamente) reagem para formar principalmente cloratos alílicos. Também os cloratos vinílicos se formam preferencialmente aos cloratos alílicos (na proporção de 2:1) quando isopreno e α -metilstilireno são tratados com ácido hipocórico neste meio. No caso de I, pode-se explicar o resultado pela maior solubilidade do álcool no meio aquoso, o que favorece a formação de cloridrídrio. No caso de II, pode haver participação do grupo ester, resultando na estabilização do íon carbonílico intermediário. O nucleófilo ataca então este intermediário para formar a cloridrídrio ou clorato alílico. No caso de reação com isopreno e α -metilstilireno, o íon carbonílico formado tem uma vida média maior, sendo estabilizado por ressonância, o que permite que a base alcóxido ataca o grupo mais ácido em vez do mais estatisticamente disponível formando predominantemente o clorato vinílico (CNPq).

(1) S.G. Hegde, H.K. Vogel, J. Sadtler, T. Hrynko, M. Rockwell, R. Haynes, M. Oliver & J. Wolinsky. Tet. Lett. 441 (1980).

15-0 SÍNTESE DA 1-(2,6,6-TRIMETIL-4-HIDROXI-CICLO-HEXENIL)-1,3-BUTANODIONA (I), UM ANTIBIÓTICO NATURAL. Paulo Marcos Donato, Maurício Gomes Constantino e Nicola Petrangola (Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

O composto (I), que apresenta atividade antibiótica, é um metabólito extracelular produzido em culturas de laboratório do dinoflagelado *Prorocentrum minimum*.

Apresentamos aqui a síntese de (I) a partir do composto (II), de acordo com o esquema abaixo:

Adição do mono-ânion do butadieno a (II) produziu a mistura de estereoisômeros (III), compostos instáveis que devem ser conservados em solução. Rearranjo de Rupe de (III), promovido por ácido fórmico, seguido de hidratação em presença de sulfato mercúrico, forneceu o produto desejado (I). (FAPESP)

17-0 ALCALÓIDES INDÓLICOS COMO MARCADORES SISTEMÁTICOS EM ANGIOSPERMAS. Vanden de Silva Bolzani, Maria Fátima das G.F. da Silva e Otto R. Gottlieb - Instituto de Química, UNESP Araraquara, SP; Departamento de Química, UFSCAR São Carlos, SP; e Instituto de Química, USP São Paulo, SP.

Os iridóides, ao alcançarem na superclasse Gentianiflorae o seu mais alto grau de desenvolvimento evolutivo combinam-se com triptaminas para a formação de alcalóides indol-terpênicos. Já o fato que iridóides são excelentes marcadores sistemáticos sugere por isto que também os alcalóides deles derivados devem ser úteis. Se até agora não foram examinados do ponto de vista quimiosistemático, isto se deve à sua grande variabilidade estrutural, sendo conhecidos aproximadamente 1.300 substâncias deste tipo. O presente trabalho mostra que a interrelação evolutiva entre todas elas pode ser medida fazendo uso de índices de especialização oxidativa (O) e esquelética (E). A correlação AE/AE para as famílias Apocynaceae, Loganiaceae e Rubiaceae contém alcalóides indol-terpênicos, demonstrando que a especialização com respeito a esqueleto e oxidação dos alcalóides em estudo aumenta na sequência Rubiaceae - Apocynaceae - Loganiaceae. Esse é um resultado satisfatório, pois também do ponto de vista morfológico considera-se desenvolvimento evolutivo neste mesmo sentido. (CNPq).

18-0 RELAÇÕES QUIMIOSISTEMÁTICAS ENTRE MELIACEAE, RUTACEAE, UMBELLIFERAE E ARALIACEAE. Maria Fátima das Graças Fernandes da Silva (Departamento de Química, UFSCAR) e Otto Richard Gottlieb (Instituto de Química, USP).

A subfamília Flindersioidae (Rutaceae) possui os frutos muito similares em morfologia a aqueles de Meliaceae. Esta similaridade tem resultado na colocação de Flindersioidae em Meliaceae. Porém, estudos quimiosistemáticos tem mostrado que seus constituintes químicos consistem largamente de cumarinas e alcalóides derivados do ácido entranílico típicos das demais subfamílias de Rutaceae. Desde que esses alcalóides não foram encontrados nas plantas de Meliaceae e as cumarinas ali encontradas são to das atípicas, estes resultados promovem um forte suporte para incluir a subfamília Flindersioidae em Rutaceae, melhor que em Meliaceae.

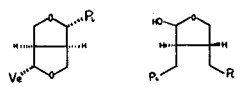
Portanto, Meliaceae apresenta pequena afinidade com Rutaceae, existindo, porém, uma estreita afinidade entre essa última e Umbelliferae. Ambas possuem cumarinas biossinteticamente semelhantes, com exceção aquelas que utilizam o rearranjo de Claisen, que são específicas de Rutaceae. Inúmeros classificadores morfológicos consideram Umbelliferae e Araliaceae estreitamente relacionadas. As cumarinas não foram encontradas em Araliaceae, porém a afinidade entre elas pode estar representada pelos compostos acetilénicos, os quais estão presentes amplamente nas duas famílias. Essas famílias são morfologicamente bem definidas e bem separadas uma da outra. Os dados químicos apoiam essa definição e, por outro lado, mostram um claro relacionamento entre elas.

19-D **FILOGENIA DE CADEIAS ALIFÁTICAS NOS XISTOS DE MARAU (BAHIA) E TREMÊMBÉ (SÃO PAULO).** Maria Inês Chicarelli e Jari N. Cardoso. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

As transformações de compostos orgânicos em sedimentos envolvem funcionalização/desfuncionalização das estruturas originais, com a preservação, em muitos casos, dos esqueletos hidrocarbonílicos intactos. Torna-se então possível avaliar os mecanismos de alteração da biomassa original através da simples comparação dos perfis de distribuição de uma mesma estrutura (p.ex., isoprenóide) nas diversas funções analisadas. Esta interação estrutural entre funções (filogenia) foi estudada para as distribuições de hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas nos xistos de Marau e de Tremembé, através de cromatografia de gás e espectrometria de massas. O paralelismo entre as distribuições destas funções para a série homóloga linear nos dois xistos estudados sugere a atuação de processos microbiológicos de oxidação e funcionalização de α -alcenos como a fonte principal dos aldeídos e cetonas presente. (FINEP, CNPq, CEPG).

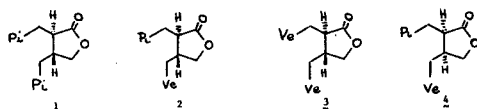
20-D **DIARILPROPANOÍDES DE VIOLA FLEXUOSA.** Diécler Fernandes, Masayoshi Yoshida e Otto R. Gottlieb (Universidade de São Paulo).

A *Viola flexuosa* é empregada por índios Baranana, da Colômbia, sobre a qual se conhecem infecções de origem fúngica. [Lloydia, 24, 61 (1971)]. Identificou-se nas amostras de resina e asarinas, diarilpropanóides do tipo lignana com atividade antitumoral e inseticida [Fernandes e cols., *Ciência e Cultura* 33 (Supl.), 372 (1981)], bem como éster metílico de piperitol (1). Do extrato em clorofórmio do pericarpo além de asarinas isolou-se cubebina (2). O isolamento foi efetuado por técnicas cromatográficas e a elucidação estrutural baseada em dados espectrométricos. (CNPq, FINEP, FAPESP).



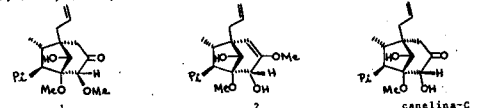
21-D **CONFIGURAÇÃO ABSOLUTA DE γ -BUTIROLACTONAS DE VIOLA SEBIFERA.** Lúcia M.X. Lopes, Otto R. Gottlieb e Masayoshi Yoshida (Universidade de São Paulo).

Do extrato benzênico do pericarpo de fruto maduro de uma *V. sebifera* haviam sido isoladas as lactonas 1, 2 e 3 [Xavier Lopes e cols., *Ciência e Cultura* 33 (Supl.), 442 (1981)]. Adicionalmente, foi isolada a lactona 4 de semente de fruto não maduro de outra *V. sebifera*. Uma análise cuidadosa das faixas de absorção de IR no espectro de RMF permitiu atribuir configurações relativas *trans* para 1, 2, 3 e *cis* para 4. As medidas polarimétricas de DMO, DC, [a], e comparação das rotulações com dados de modelos descritos na literatura possibilitaram atribuir configurações absolutas 2R,3R para 1, 2, 3 e 2R,3S para 4. Diferentes modalidades técnicas cromatográficas foram empregadas para o isolamento e a determinação constitucional foi baseada em dados espectrométricos (CNPq, FINEP, FAPESP).



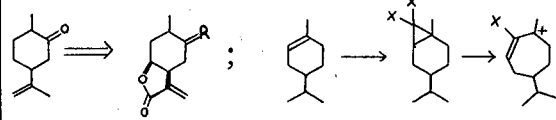
22-D **NEOLIGNANAS BICICLO-OCTÂNICAS DE ESPÉCIES DO GÊNERO OCOTEA.** Magna Coeli C. P. Gomes (Universidade de Rio Grande do Norte), Paulo Romoff, Otto R. Gottlieb e Masayoshi Yoshida (Universidade de São Paulo).

Do extrato hexânico da madeira do tronco de *Ocotea elegans*, foram isoladas as neolignanas 1, 2 e a canelina-C [Giesbrecht e cols., *Phytochemistry* 13, 2285 (1974)]. A neolignana 1 foi também isolada do extrato de corteza de madeira do tronco de *O. scyphifolia*, do qual haviam sido isoladas outras neolignanas [Romoff e cols., *Ciência e Cultura* 33 (Supl.), 442 (1981)]. Durante o processo de purificação foi verificado que a canelina-C formava-se a partir de 2 por hidrólise do éster enólico, fato este inédito que havia sido previsto [Magna C.P. Gomes, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1981]. Os isolamentos foram efetuados pelo emprego de técnicas cromatográficas e as elucidações estruturais foram baseadas em dados espectrométricos (CNPq, FINEP, CAPES, FAPESP).



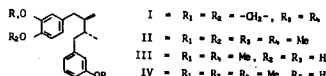
23-D **SÍNTESE DE TERPENOS BIOLÓGICAMENTE ATIVOS.** Timothy John Brockson, J. Tércio B. Ferreira e Cláudia Lavandoski (Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos).

As α -metileno- γ -butirrolactonas sesquiterpênicas possuem amplo espectro de atividades biológicas, levando a intensas investigações de seu isolamento, elucidação estrutural e síntese parcial ou total na última década. Por outro lado, os óleos essenciais de plantas brasileiras representam uma fonte bastante acessível de monoterpenos simples que podem servir como matéria-prima na síntese de alguns grupos de sesquiterpenos biologicamente ativos (gamsinólidos e ambrosanólidos por exemplo). Partindo de dihidrocarvona foram efetuadas duas sínteses demonstrando a viabilidade da formação do grupo isopropenilo do monoterpene na função α -metileno- γ -butirrolactonas dos sesquiterpenos. Também estudamos a expansão do anel ciclohexânico de carvona, limoneno e α -terpineol, em anel cicloheptênico visando uma subsequente reação ciclopentânica para síntese dos sesquiterpenos peridiazolizáveis.



24-D **CONSTITUINTES QUÍMICOS DA PARTE INTERNA DO FRUTO DE VIOLA CALOPHYLLA (MIRISTICACEAE).** Ursula Brockson (Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos), Masayoshi Yoshida, Otto Richard Gottlieb (Instituto de Química - USP), Hipólito F. Paulino Filho (Universidade Estadual Paulista).

O presente trabalho apresenta um estudo fitoquímico das partes internas (arilo e amêndoa) de frutos de *V. calophylla*, como uma tentativa de verificar se os seus constituintes químicos possuem características próprias, já que deveriam ser os responsáveis pela preservação das espécies. Do extrato clorofórmico do arilo e da amêndoa foram isolados por métodos cromatográficos, além de triglicérides, seis neolignanas. Quatro destas neolignanas pertencem à classe dos 1,4-bis-aril-2,3-dimetil butanos (tipo do ácido dihidroguaiarético) (I-IV), uma pertencente à classe das 3-aril-tetralinas (veraguensina) e outra pertencente à classe das diaril-tetrahidrofurânicas (ocobafanol).



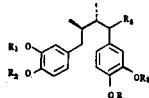
As neolignanas I, II e IV são inéditas como produtos naturais, embora II já se encontra descrito na literatura como produto de síntese. A identificação dos compostos foi baseada em interpretação de dados espectroscópicos. A configuração absoluta destas neolignanas foi estabelecida através de medidas de poder rotatório ótico em comparação com o éster dimetílico do ácido guaiarético.

25-D **OCCORRÊNCIA DE 3-ARIL-TETRALINAS E 1,4-BIS-ARIL-2,3-DIMETIL BUTANOS NAS PARTES EXTERNAS DO FRUTO DE VIOLA CALOPHYLLA (MIRISTICACEAE).**

Ursula Brockson, João Batista Fernandes, Paulo Cesar Vieira, Mariza Christina de Moraes, Marcelo Peixoto da Costa (Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos), Otto Richard Gottlieb (Instituto de Química da USP), Hipólito F. Paulino Filho (Universidade Estadual Paulista).

O estudo fitoquímico das partes externas (pericarpo e tegumento) de frutos de *V. calophylla* está sendo realizado, para um levantamento e futura correlação das substâncias isoladas com a dispersão da espécie, uma vez que é conhecido que estas partes do fruto são atrativas para a alimentação de diásporas.

Compostos da classe 1,4-bis-aril-2,3-dimetil butano foram isolados, por métodos cromatográficos, dos extratos clorofórmicos do tegumento (compostos I-III) e do pericarpo (composto IV). Enquanto que compostos 3-aril-tetralínicos foram isolados até o momento somente do extrato clorofórmico do pericarpo (veraguensina e gabeína).



I = R₁=R₂=R₃=R₄=H
II = R₁=R₂=Me, R₃=R₄=H
III = R₁=R₂=Me, R₃=R₄=H
IV = R₁=R₂=R₃=R₄=Me, R₅=OH

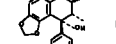
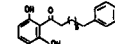
26-D **ESTUDO FITOQUÍMICO PARCIAL DE VIOLA MOLLISSIMA (MIRISTICACEAE).**

Ursula Brockson, João Batista Fernandes, Paulo Cesar Vieira, Edson de Souza (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos), Otto Richard Gottlieb (Instituto de Química-USP), Hipólito F. Paulino F. (Universidade Estadual Paulista).

Diversas espécies de Myrticaceae tem sido empregadas de várias formas tais como em veterinária, medicina popular, cosmética, etc.. Muitas substâncias isoladas de espécies desta família possuem atividades biológicas comprovadas, dentre elas podem-se citar propriedades alucinogênicas, anti-reumáticas, anti-fúngicas, cancerígenas, entre outras.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo fitoquímico de *Viola mollissima*, com a finalidade de contribuir para o conhecimento da química da família Myrticaceae.

Do extrato benzênico de semente de *V. mollissima* foram isolados por métodos cromatográficos usuais e identificados por métodos espectroscópicos, até o momento além de triglicérides, 4-hidroxi-2,3-dimetil-5,6-metileno dioxi-4-piperonil-1-tetralona (I) e 11-fenil-1-(2,6-dihidroxi-fenil)undecan-1-ona (II) e uma mistura de três substâncias que estão sendo isoladas. Os compostos (I) e (II) foram isolados anteriormente de frutos de *Viola sebifera*.



27-D **TRITERPENOS DE WEINMANNIA DISCOLOR (CUNILLACEAE).**

Paulo Cesar Vieira, Ursula Brockson, João Batista Fernandes (Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos) e Mário Motidome (Instituto de Química - Universidade de São Paulo).

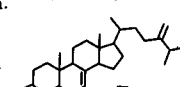
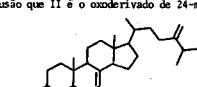
A família Cunillaceae compreende 25 gêneros, especialmente das regiões tropicais e subtropicais do hemisfério sul; entretanto está representada no Brasil por somente 2 gêneros nativos, *Weinmannia* e *Bellucia*.

Além de uma breve revisão da literatura se constatou que poucas espécies desta família foram estudadas quimicamente e que de algumas delas se isolou flavonóides, triterpenos e cumarinas.

Com o objetivo de ampliar os dados químicos sobre esta família, neste trabalho se estudou o extrato clorofórmico da casca de *Weinmannia discolor*.

O extrato clorofórmico foi cromatografado em coluna de sílica e levou ao isolamento de dois triterpenos I e II.

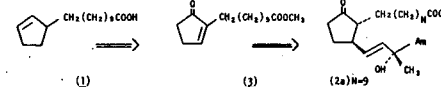
O triterpeno I teve os seus dados espectrais (EM, IV, RMN e IR) analisados e foi identificado com o 24-metileno-fenol. A transformação de I em II por oxidação com reagente de Jones nos levou a conclusão que II é o oxidado de 24-metileno-fenol.



28-D **SÍNTESE DE SUBSTÂNCIAS BIOLÓGICAMENTE ATIVAS A PARTIR DE PRODUTOS NATURAIS ABUNDANTES.**

Eliezer J. Barreiro (Departamento de Química, UFSCar), UFSCar; Luis Nelson L.F. Gomes (Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ).

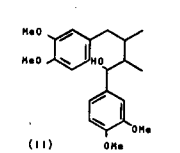
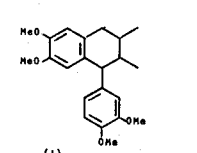
A síntese de substâncias biologicamente ativas utilizando como matéria-prima compostos naturais, em certas diversas aplicações na fabricação de fármacos (e.g. hormônios esteróides). Recentemente desenvolvemos a síntese de prostanoídes modificados de série desoxi-11 PGE₂ [E.J. Barreiro et al., *Boletim da USP, Anual de SBQ*, 199 (1981)] utilizando como produto de partida o ácido 9-hidroxi-11-desoxi-11, isolado de *Carpotroche brasiliensis*. Neste trabalho relatamos a síntese de 2a, substância análoga ao oxaprost (2b) preparado a partir de 1 utilizando como intermediário chave a anona 2, que obtida em elevado rendimento a partir de 1, através de uma nova metodologia distinta daquela inicialmente proposta [E.J. Barreiro et al., *Boletim Acad. Brasil. Ciênc.*, 52, 61 (1981)]. Agradecemos apoio financeiro CNPq 30.2474/80.



29-D **NEOLIGNANAS DE NECTANDRA PUBERULA.**

João Batista Fernandes, Paulo Cesar Vieira, Ursula Brockson, (Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos) José Carlos Moro (FAPESP), Otto Richard Gottlieb, Mário Motidome (Instituto de Química - USP).

A casca de *NECTANDRA PUBERULA* (LAURACEAE) coletada por Motidome e K. Kibitzki na Ilha do Cardoso e classificada pelo último, foi extraída com clorofórmio e fracionada por coluna seca de sílica levando ao isolamento de VERAGUENSINA (I), Ácido 2,3-dimetil-1-hidroxi-2,3-dihidroguaiarético (II), três neolignanas inéditas que se diferenciam de (II) pela oxidação da hidroxila e pelo padrão de substituição do anel benzênico, além de um diterpeno ácido. Estudos estão sendo processados para a identificação do diterpeno.



30-D **Do extrato da planta *Calea lantanoides* Gard. Isolou-se uma inédita lactona sesquiterpênica, cuja estrutura foi estabelecida.**

O extrato foi fracionado por métodos cromatográficos e a fração eluída em hexano/ÁcOH (10:3) foi purificada por cristalização em benzeno resultando em um sólido (PF = 132-140°C) o qual foi submetido a métodos espectroscópicos.

Pelos dados obtidos dos espectros de IR, RMN e EM a substância mostrou ser uma lactona sesquiterpênica do tipo heliangólido a qual foi denominada de 15-deoxibluetana A.

O extrato da planta apresentou atividade contra o desenvolvimento das larvas de *Stron gylodes stercoralis* e de outras três espécies de *Calea lantanoides*.

HELIANGÓLIDO ISOLADO DA CALEA LANTANOIDES. Walter Vichnawski - Faculdade de Farmácia e Odontologia de Ribeirão Preto-USP; Enio Garcia Goulart - Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro; Werner Herz - Department of Chemistry, The Florida State University, Tallahassee-USA.

CNPq.

31-0 LACTONA SESQUITERPÊNICA DA *VERNONIA SCORPIOTIDES* (LAM.) PERS. João Luis Callegari Lopes (Departamento de Química da FFLC/ USP e NPPN da FFFOR, USP), José Norberto Callegari Lopes (Departamento de Física e Química da FFLC/ USP) e John Mann (Departamento de Química, Universidade de Reading).

A família Compositae é uma das maiores do reino vegetal e tem atraído a atenção de pesquisadores de várias áreas do saber, devido às mais diversas aplicações mencionadas para suas espécies. O Brasil é uma das regiões de grande incidência de gêneros e espécies dessa família, distribuídos em quase todas as suas tribos.

A *V. scorpioides* é uma planta arbustiva encontrada em todo o Brasil e parte da América do Sul. O extrato de suas partes aéreas, preparadas com hexano/acetato de etila 8:2, apresentou ação inibidora da evolução externa de nematódeos entomofágicos do homem. O fracionamento deste extrato através de cromatografia de adsorção em coluna propiciou o isolamento de uma lactona sesquiterpênica denominada scorpiotidina, cuja estrutura foi determinada por análises através do IV, UV, RMP, EM, difração circular e difração de raios-X. A scorpiotidina isoladamente não apresentou ação sobre nematódeos, porém apresentou grande atividade detergente sobre *Lousia migratoria*.

Agradecemos o suporte financeiro da FAPESP e CNPq.

32-0 FLAVONÓIDES ISOLADOS DE *EUPATORIUM PEDALE* DC. João Luis Callegari Lopes (Depto. de Química da FFLC/ USP e NPPN da FFFOR, USP), José Norberto Callegari Lopes (Depto. de Física e Química da FFLC/ USP) e Maria Janete Lacerda.

A tribo Eupatorieae, Compositae, com cerca de 160 gêneros e 2000 espécies, ocorre principalmente em regiões tropicais e sub-tropicais, estando bem disseminada pelo Brasil. Entretanto, mais de 70% das espécies classificadas não foram ainda investigadas quimicamente. Além da importância fitoquímica, várias espécies de *Eupatorium* tem sido mencionadas como apresentando alguma atividade biológica.

Das partes aéreas de *E. pedale* foram preparados extratos em hexano/acetato de etila (3:1) e etanol. O fracionamento do extrato em hexano/acetato de etila, através de cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel, permitiu isolar quatro substâncias pertencentes à classe dos flavonóides: Sakuranetin, 7-metoxi-aromadendrin, rhamnocitrin e um dimetil éter derivado do taxifolin. As estruturas destas substâncias foram determinadas através de RMP, EM, IV, UV e co-cromatografia em papel com padrões autênticos.

CNPq e FAPESP

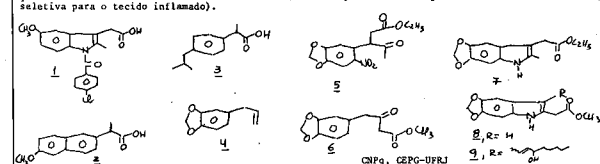
33-0 SÍNTESE E ESPECTRO INFRÁ-VERMELHO DA N,N,2-TRIMETILBENZAMIDA. E. T. Frouni, W.A. Bueno, L.C. Garla, J.B.S. Bonilha, e M.C.B. Verli, (Depto. de Química - FFLC-Ribeirão Preto-USP).

A N,N,2-trimetilbenzamida foi sintetizada utilizando-se o método de Schindlbauer (Monatsh. Chem., 99, 1799 (1968)) para outras amidas, que consiste na reação da dimetilformamida, presente também como solvente, com o anidrido orto-tolúico, produzido in situ pela reação do ácido orto-tolúico com pentóxido de fósforo. O composto foi purificado, destilado a pressão reduzida e caracterizado por análise elemental, ressonância magnética nuclear e espectro de absorção na região do infravermelho.

Quando anidrido, o espectro de absorção na região do infravermelho apresenta duas absorções, a 1704 e 1635 cm⁻¹, correspondentes a vibrações da carbonila, provavelmente oriundas de duas conformações resultantes da rotação do grupo amídico ao redor do anel. O composto absorve água, apresentando uma estequiometria 2:1 (N,N,2-trimetilbenzamida : água). Com a hidratação, a banda de carbonila passa a ser única em 1620 cm⁻¹ e na região de 3500 cm⁻¹ aparecem duas absorções a 3480 e 3540 cm⁻¹, correspondentes a duas ligações de hidrogênio, uma com o N e outra com o O. Os espectros de infravermelho, do composto deuterado, são coerentes com estas atribuições. Os espectros de infravermelho, de 4000 a 400 cm⁻¹ serão apresentados.

34-0 SÍNTESE DE ÉSTERES INDOLOACÉTICOS A PARTIR DO SAFROL (4) VIA CICLIZAÇÃO REDUTIVA DE NITRO-PROSTAGLÂNDINAS. Uma nova abordagem sintética para a preparação de análogos da indometacina. (1) Paulo R.R. Costa, Perla Regina L.V. Barros e Waldemar M. Queiroz, (Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais - UNPQ) e Eliezer J.L. Barcelro (Depto de Química, Universidade Federal de São Carlos, SP).

Os anti-inflamatórios não esteroidais do grupo dos ácidos arilcéticos vem ganhando crescente importância terapêutica. Entre outros a indometacina (1), o naproxen (2) e o ibuprofen (3) são amplamente utilizados em clínica médica. Este grupo de substâncias manifesta sua atividade através da biossíntese de prostaglandinas (PGs e PGF) sob a influência de enzimas mediadoras no processo da inflamação. Na presença de comunicação devessemos a síntese de análogos de 1 (7,8,9) por hidrogenação das nitroesteres 2 e 3 obtidos a partir de 4. A presença de um álcool arilcético em C-6 (colesterol) ligada a uma estrutura arilcética (9 e outras substâncias da série) representa uma nova abordagem no estudo da relação estrutura/atividade em anti-inflamatórios (a cadeia prostanoilol objetiva tornar a estrutura mais semelhante a do tecido inflamado).

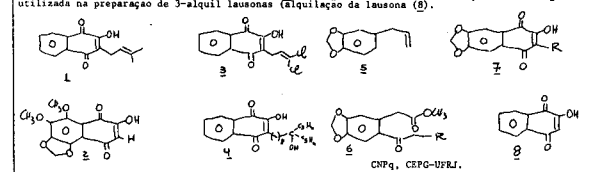


CNPq, CEPG-UFPR

35-0 SÍNTESE DE 6,7-METILENODIOXI-3-ALQUIL-2-HIDROXI-1,4-NAFTOQUINONAS A PARTIR DO SAFROL. Paulo Roberto Ribeiro Costa e Claudio Cerqueira Lopes. (Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais - UNPQ).

Substâncias naftoquinônicas são bastante difundidas na natureza. Alguns derivados são de importância fundamental nos processos fisiológicos (ex: vitaminas K), enquanto outros são produtos de metabolismo secundário de plantas (lapachol, 1, anti-tumoral) e fungos (2). Derivados sintéticos com atividade anti-tumoral (ex: 3) e antimalária (ex: 4) são descritos na literatura.

Na presente comunicação descrevemos uma nova abordagem sintética para a preparação de 6,7-metilenodioxil-3-alkil-2-hidroxi-1,4-naftoquinonas (5) a partir do safrol (6) e outras substâncias naturais. A ciclização oxidativa de catecolatos do tipo 6, mostrou ser mais conveniente que a metodologia usual utilizada na preparação de 3-alkil naftoquinonas (Alquilquinoxilinas) (7).



CNPq, CEPG-UFPR

36-0 EFEITO DE MICELAS NA REATIVIDADE APARENTE DE NUCLEÓFILOS PROVENIENTES DA DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS. Dino Zanette, Iolanda Cuccovia, Frank H. Quina, Hernan Chaimovich (IQ-USP, São Paulo).

O estudo das influências de micelas na reatividade aparente de nucleófilos provenientes da dissociação de ácidos fracos fornece informações sobre: a) efeito de micelas; b) natureza do meio onde a reação se processa. Nesta comunicação são apresentados os efeitos de micelas sobre a velocidade de oximidação e tiolização de ésteres de n-nitrofenila.

A tiolização de ésteres de p-nitrofenila por n-heptilmercaptana foi estudada na presença de micelas catiônicas de brometo de trimetilhexadecilamônio, aniônicas de dodecilsulfato de sódio e não iônicas de BRIJ-35. A oximidação de ésteres foi estudada usando oximas de fórmula geral R₁C(OH)C(R₂)R₃, onde R₁ e R₂ foram, respectivamente, CH₃, H, (CH₃)₂, COOH, H, (CH₃)₂, COOH. Em geral, as micelas catiônicas aumentam a velocidade de tiolização e de oximidação de ésteres por fatores de até cem mil vezes. As micelas aniônicas e neutras têm efeito inibitório.

Os dados cinéticos podem ser analisados quantitativamente usando uma descrição de troca iônica em micelas (Quina e Chaimovich, J. Phys. Chem. 83, 1044 (1979)). Esta análise mostra que: a) a reatividade intrínseca dos nucleófilos é pouco modificada nesta série de reações e portanto a reação deve ocorrer num meio fortemente aquoso; b) a aceleração se deve essencialmente a um efeito de concentração de reagentes na fase micelar.

37-0 UMA SAPONINA TÓXICA ISOLADA DO *ENTEROLOBIUM GUMIFERUM*. Luciana R. de Carvalho (Instituto de Biológico, São Paulo), Mafai F. Roque, Mário Mordome e Mitsue Haraguchi (Instituto de Química, Universidade de São Paulo).

A espécie *Enterolobium gumiferum* (Mart. Machu), Leguminosae, é tóxica para bovinos, sendo responsável por numerosos casos de intoxicação e morte destes animais. Estes fatos foram observados em alguns municípios dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Pará (Deutsch, J., DBereiner, J.U. e Tokarnia, C.H. (1976) Bol. Inst. Pesq. Agropecuária 8, 4). Neste trabalho determinamos, em primeiro lugar, que a sava do *E. gumiferum* é tóxica também para cobaias e, à semelhança do quadro de intoxicação observado nos bovinos, estes animais apresentaram alterações hepáticas.

Uma análise dos constituintes químicos das savas do *E. gumiferum*, acompanhada de testes biológicos, revelou que a substância tóxica é uma saponina triterpênica. Hidrólise ácida desta saponina com o ácido 21-8-cinamóil-oleonílico e glúcido como açúcar predominante. No trabalho discutiremos a determinação estrutural da saponina, dando destaque a determinação da esterequímica do C-18 da saponina, que é muito controversa nestes ácidos triterpênicos. (CNPq, FAPESP, FINEP).

1-T REAÇÕES SOLO-CAL - Nélson Borelli, Roseli do Carmo Freitas do Silva* e Cristóvão Blagimiro Neijes - Instituto de Química - UNESP, C.P. 174, 14.600 - Araraquara, S.P.

Na engenharia de rodovias os solos argilosos são os mais problemáticos devido às suas características de expansão e contração assim como por possuir plasticidade elevada. A estabilização desses materiais com aditivos equivale à sua utilização no local, evitando alterações na construção.

Apesar de ser técnica dominada em alguns países, no Brasil os estudos ainda são modestos e os princípios visam somente o aspecto mecânico da mistura solo-cal. O fato de se constatar a melhoria das propriedades mecânicas dos solos quando tratados com cal, deixou de lado e nosso ver os mecanismos de ação da cal sobre os solos, permanecendo ainda um tanto controversa as reações solo-cal, particularmente quanto à sua ação efetiva e velocidade de reação com os vários tipos de solos.

O estudo das reações solo-cal está sendo conduzido com dois tipos de solos e duas calas, calcítica e dolomítica. As reações estão sendo acompanhadas através da medida do consumo de cal com o tempo (método LeBuc) e a observação das novas fases formadas por microscopia eletrônica da varredura. Temos observado que as reações tem comportamentos diferentes para os solos e calas usados.

* Bolsista de Iniciação Científica do CNPq (Proc. 107671/80)

2-T ELETRODOS DE NIQUEL-RANEY PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL - E.A. Ticianelli; F.R. González e L.A. Avaca, Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.

O Níquel-Raney tem sido largamente utilizado como catalista para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH) em células a combustível alcalinas, na forma de um eletrodo poroso cuja estabilidade mecânica é conferida por um esqueleto suporte de níquel metálico sinterizado. No presente trabalho são reportados alguns resultados eletroquímicos obtidos com um eletrodo desse tipo confeccionado com matéria prima disponível no mercado nacional.

O eletrodo foi preparado em forma de pastilha circular (A = 1,27 cm²) por prensagem a 4.000 Kg cm⁻² e posterior sinterização a 680°C em atmosfera de H₂ de uma mistura 2/1 em peso de Níquel e Liga Raney (50% Al-Ni). Finalmente o excesso de Al foi dissolvido em KOH-28% quente. Os testes eletroquímicos foram efetuados através de levantamento sistemático de curvas de polarização com o eletrodo submetido a um fluxo contínuo de hidrogênio em uma de suas faces. A outra face ficava em contato com o eletrólito (KOH - 28%).

Os resultados obtidos indicaram uma boa atividade inicial do eletrodo frente a ROH; por exemplo, a 100 mA cm⁻² o sobrepotencial observado foi cerca de 400 mV. Entretanto sucessivas curvas de polarização indicaram uma perda progressiva da atividade. Uma explicação possível para isso é que durante os vários experimentos realizados vão sendo formados produtos insolúveis (Al(OH)₃, Ni(OH)₂, etc) que vão se acumulando no eletrodo e bloqueando os poros. Um tratamento químico de desobstrução recuperou em boa parte a atividade e a aplicação de hidrogênio sob pressão também melhorou a atividade eletroquímica do eletrodo.

SupORTE Financeiro: Convênio FINEP B/20/80/156/00/00

3-T COMPORTAMENTO OPERACIONAL DE UM PROTÓTIPO DE ELETROLISADOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO - A.C. Ferreira; A.J. Machado; F.R. González; L.A. Avaca - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.

Foi projetado e construído um protótipo de eletrolisador, unipolar, tipo tanque, para funcionar em meio alcalino de KOH - 28%, a temperatura de 60°C, com o objetivo de estudar as reações de evolução de oxigênio (REO) e de evolução de hidrogênio (REH), com também estudar os parâmetros funcionais envolvidos.

O eletrolisador, composto de dois ânodos de aço níquelado envolvidos em asbestos, e três cátodos de aço 1010 com área geométrica aparente (AGA) de 100 cm² em cada uma das faces, foi operado através de um fonte estabilizada de corrente contínua, aplicando-se uma corrente de 5k A, que corresponde a 135 mA cm⁻² de AGA. O eletrolisador operando nestas condições deve produzir 22,6 l.h⁻¹ de H₂ a TPN. Utilizando-se um multímetro digital foram registradas curvas de operação contínua (V vs. t) e curvas de funcionamento (V vs. i) a diferentes tempos, sendo que foram monitorados também os potenciais do cátodo (E_c) e do ânodo (E_a) com referência à carga do eletrolisador. Foram ainda medidas os fluxos e a pureza dos gases produzidos.

Nestas condições, o sistema apresentou uma eficiência de corrente de 96%, mas a separação dos gases foi pouco satisfatória devido a defeitos no asbesto utilizado. As curvas de funcionamento mostraram um decréscimo para valores maiores da diferença de potencial com o tempo de operação indicando uma perda na atividade eletrocatalítica dos materiais eletrolíticos. Uma análise das curvas E_c vs. t e E_a vs. t indica que essa desativação ocorre predominantemente no cátodo e, possivelmente, é consequência da deposição catódica de ferro contida como impureza no KOH utilizado. Em geral, os resultados obtidos com o protótipo de eletrolisador são coerentes com aqueles resultantes dos estudos sobre microeletrodos realizados anteriormente neste laboratório.

SupORTE Financeiro: Convênio FINEP B/20/80/156/00/00

4-f	INFLUÊNCIA DA ELECTRODEPOSIÇÃO NO COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO DE ÁNODOS DE NÍQUEL-AURO
Atsushi Tanaka; Ernesto Rafael González; Germano Tremiliosi Filho e Luis Alberto Avaca. (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP)	
O níquel fosco eletrodepositado a partir do banho de Watts é obtido em altas densidades de corrente e a 60°C. Quando o eletrodo é feito sobre áreas consideravelmente grandes, usando-se as condições indicadas, surge um problema de aderência do depósito, que pode ser contornado diminuindo-se a densidade de corrente.	
Os ânodos de níquel fosco utilizados em eletrolisadores são geralmente preparados sob uma baixa densidade de corrente e a temperatura ambiente, enquanto que os usados nos testes prévios de laboratório foram feitos em altas densidades de corrente e a 60°C. Assim, tornou-se necessário realizar um estudo sistemático do comportamento eletroquímico de ânodos de níquel fosco obtidos em diferentes condições de densidades de corrente e temperaturas.	
Depois de preparados cinco eletrodos nas densidades de corrente: 3,6; 10; 25; 50 e 75 mA.cm ⁻² (a carga por unidade de área foi fixada em 135C.cm ⁻²) e na temperatura ambiente e a 60°C, foram realizados exames micrográficos com microscópio eletrônico de varredura, e em seguida foram testados seus comportamentos frente a reação de evolução de oxigênio (REO) através do levantamento das curvas de polarização do estado estacionário em KOH-2M a 60°C. Os resultados para a REO foram praticamente similares. Embora as características superficiais fossem distintas, estas não influenciaram o processo eletrodo da REO.	
Finalmente, a reação de evolução de hidrogênio (RED) também foi estudada sobre estes eletrodos.	
Financiamento: FINEP (Convênio 8/20/80/156/00/00).	

5-7	INDUSTRIALIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE UMA DESESTILARIA DE ALCOOL.
Autor: Idina Gustavo Coriocha - Engenharia Consult. Planejamento. - RIB.Preto S.F.	
Desenvolvimento tecnológico para a transformação do bagaço de cana e do vinhoto em celulose e fertilizantes.	
Análise dos problemas ecológicos decorrentes da implementação do Plano Nacional do Alcool.	
Potencial regional para o aproveitamento dos resíduos em Unidades de transformação em produtos de considerável valor comercial.	
O método de estudo, baseado-se em processo de significância em meio alcalino, usando pressão de vapor e temperaturas acima de 170°C., sendo submetido o bagaço a um posterior defibramento e lavado para extração do licor lignificado. A celulose destina-se para fabricação de papel, e o licor é neutralizado com vinhoto, concentrado e dessecado para logo ser aplicado na própria lavoura de cana ou outras culturas.	
Conclusões - Este método poderá ser a solução mais econômica racional para os grandes problemas que ocorrem com os excedentes de bagaço, inclusive em Usinas de Açúcar integradas com destilarias, e um aporte econômico para a Agricultura, que passará a dispor de um fertilizante a baixo custo.	

EDITORIAL

Quando Eduardo Peixoto criou Química Nova, dotou-a de características que causaram variadas reações entre os químicos, à época do seu lançamento.

O acerto das decisões de Peixoto e do Conselho Editorial que o assessorou foi logo verificado pelo sucesso da Revista. Química Nova é hoje uma publicação que desperta interesse junto a leitores e a colaboradores, mercê da mensagem que divulga e do vazio na comunicação entre os químicos brasileiros, que ela preencheu. Nos últimos dois anos discutiu-se muito a criação de um periódico brasileiro dedicado a divulgação de produção original na área da Química. Nessas discussões tem sido sempre ressaltada a necessidade de manter-se Química Nova dentro da linha editorial em que ela se afirmou.

Chegou um momento em que esta Revista, como uma filha adolescente, passou a ser necessitada e solicitada fora do ambiente familiar. Eduardo Peixoto assumiu novos e importantes encargos, que competiram com a Revista pelo seu tempo e gênio criador. Peixoto compreendeu que sua criança tinha chegado ao momento de trilhar seu próprio caminho, em boas companhias ou não. Concordou então em abrir mão da tutela da Revista, que será entregue a um novo Editor.

Nessas circunstâncias assumi, temporariamente, as funções de Editor. Cabe-me pedir a todos que continuem apoiando Química Nova e que compreendam os problemas desta fase de transição.

A Eduardo Peixoto, transmito o reconhecimento de uma geração de químicos brasileiros por ter criado este magnífico instrumento de comunicação.

Fernando Galembeck
Editor Interino