

## DISSERTAÇÕES DE MESTRADO

**Título: Determinação do Ácido Fólico por Polarografia de Pulso Diferencial**

Aluna: Cecília Sumie Fumie Watanabe

Orientador: Jorge Nozaki

Área: Produtos do Meio Ambiente

Data de defesa: 26/8/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Estadual de Maringá

No presente trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de ácido fólico por polarografia de pulso diferencial (P.P.D.) e estudada sua aplicação em produtos farmacêuticos. Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução tampão de TRIS (hidroximetil) aminometano (TRIS) e cloreto de potássio em pH 10. A curva analítica apresentou linearidade na faixa de 100 a 800 ng/ml de ácido fólico. Nos estudos de interferência de algumas espécies, normalmente presentes em produtos farmacêuticos e em alimentos juntamente com o ácido fólico, o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ni^{2+}$  apresentaram interferências. Para eliminar estas interferências foi adicionado ao eletrólito o ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA). O ácido ascórbico, tiamina e outras vitaminas não interferem. O método desenvolvido permite ainda a determinação simultânea do ácido fólico com a riboflavina e a cianocobalamina.

**Título: Métodos Alternativos de Extração a Partir da Bile Bovina, Caracterização e Estudos**

Aluna: Emelinda Pereira Prates

Orientador: Gentil José Vidotti

Área: Produtos do Meio Ambiente

Data de defesa: 20/5/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Estadual de Maringá

O objetivo principal desta dissertação foi propor um processo alternativo, com melhorias de rendimento, de extração de bilirrubina a partir da bile bovina e a determinação de pKa da bilirrubina obtida. Foram utilizados alguns métodos que envolvem desde uma extração direta até processos onde se buscou modificar o meio de extração. Esta modificação pode ser obtida por dissociação alcalina de sítios de solubilização ou desblindagem do meio pela adição de cossolvente. Os melhores resultados foram obtidos pelo último procedimento, desblindagem do meio. A influência de variáveis como força iônica, quantidade de cossolvente adicionado, temperatura e tempo antes da extração, foi estudada através de teste fatorial. A variável determinante foi a quantidade de cossolvente adicionado. A bilirrubina obtida foi analisada espectrofotometricamente. Um programa de deconvolução de curvas por gaussianas e lorentzianas foi utilizado para decompor espectros que apresentavam sobreposição de bandas de absorção. Os valores de pKa para a bilirrubina foram determinados através dos dados obtidos em titulações potenciométricas de solução aquosa alcalina de bilirrubina. As titulações possibilitaram também, que se observasse a variação de coloração da bilirrubina em diferentes valores de pH.

**Título: Estudo de Grupos Ácidos Presentes em Substâncias Húmicas por Titulações Potenciométricas Utilizando-se Métodos Lineares.**

Aluno: Gilberto Silvério da Silva

Orientador: Willian Ferreira da Costa

Área: Controle do Meio Ambiente

Data de Defesa: 8/7/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Estadual de Maringá

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo visando determinar grupos ácidos presentes em substâncias húmicas fazendo uso de métodos lineares aplicados aos dados das curvas de titulações potenciométricas destas substâncias. Em conjunto, foi realizada a adequação dos programas computacionais, desenvolvidos anteriormente, para serem utilizados em equipamentos tipo IBM-PC. As substâncias húmicas foram extraídas de amostra de solo, coletada no Horto Florestal de Maringá-PR, pela adição de 1000,0 mL de solução de NaOH 0,10 mol/L a 100,0 gramas de solo. A mistura húmica obtida foi separada do humin por centrifugação a 7000 rpm. O ácido húmico foi separado do ácido fúlvico por acidificação do extrato húmico a pH 1,0 com HCl com 6,0 mol/L e posterior centrifugação a 7000 rpm. As amostras de ácidos húmico e fúlvico e a mistura húmica foram purificadas por diálise utilizando-se tubos com faixa de corte em

peso molecular de 1200 Daltons. Em relação a concentração dos grupos ácidos encontrados podemos verificar que o processo de separação da mistura húmica em ácidos húmicos e fúlvico apresenta um aumento na concentração dos grupos ácidos quando comparados com os obtidos para a mistura húmica.

**Título: Produção Microbiológica de Giberelinas em Escala Laboratorial**

Aluno: Claro Tadayoshi Sato

Orientador: Brás Heleno de Oliveira

Área: Produtos do Meio Ambiente

Data de Defesa: 27/7/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Estadual de Maringá

A avaliação da produção de giberelinas por 3 cepas de *Gibberella* e 4 de *Fusarium* foi realizada, com meio de cultura de BORROW et al., com substituição da glicose e nitrato de amônio por sacarose e uréia, e com adição de nitrato de cobalto. A melhor cepa foi o *Fusarium moniliforme* CMI 112801, com produtividade de 90 mg/l. Esta cepa foi avaliada em diferentes composições de meio de cultura, obtendo-se a melhor produtividade com farelo de soja como fonte de nitrogênio em adição aos nutrientes minerais do meio acima citado, obtendo-se 236 mg/l de giberelinas. Avaliação de dois métodos de extração de giberelinas do caldo fermentado foram também realizados.

**Título: Estimativas In Vitro da Biodisponibilidade de Ferro em Algumas Refeições Brasileiras Preparadas em Utensílios de Vidro e de Ferro.**

Aluna: Ana Maria Aparecida Barelli

Orientador: Nilson Evelázio de Souza

Área: Produtos do Meio Ambiente

Data de Defesa: 29/7/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Estadual de Maringá

O objetivo deste trabalho foi analisar os teores de ferro em alimentos brasileiros enriquecidos através do cozimento ou fritura em utensílios de ferro e estimar a biodisponibilidade do ferro em refeições compostas por alguns desses alimentos. Utensílios de vidro foram utilizados como referência para análise do ferro nativo dos alimentos. Doze diferentes refeições compostas por alimentos processados em utensílios de vidro e de ferro, tendo como mistura básica arroz e feijão, foram analisadas quanto ao teor de ferro total e ferro dialisado. O ferro biodisponível foi estimado por um método *in vitro*, o qual simula a digestão gastrointestinal e a estimativa através do teor de ferro dialisado. Os teores de ferro total e dialisado nos alimentos e refeições foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Foram feitas determinações de pH, vitamina C, cálcio, proteína e matéria graxa nas refeições para correlacioná-los com quantidade de ferro dialisado. O ferro acrescentado às refeições durante o processamento dos alimentos em utensílios de ferro foram dialisados em maior proporção que o ferro nativo dos alimentos, indicando que o ferro transferido para os alimentos torna-se disponível. Proteína, matéria graxa e vitamina C nas concentrações estudadas não tiveram influência no teor de ferro dialisado das refeições. Cálcio inibe a absorção de ferro.

**Título: Caracterização de Ácidos Graxos em Peixes: Medicamentos à Base de Óleos de Peixes e Óleos Vegetais Comestíveis**

Aluno: Airton Delfino Andrade

Orientador: Nilson Evelázio de Souza

Área: Produtos do Meio Ambiente

Data de Defesa: 29/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Estadual de Maringá

Estudos experimentais foram realizados objetivando caracterizar a composição em ácidos graxos de diferentes amostras contendo lipídios, avaliar os aspectos de qualidade nutricional e de saúde, bem como a utilização em dietas para controle do colesterol e hiperlipidemia. Análises de ácidos graxos foram realizadas em amostras de oito óleos vegetais comestíveis, quatro medicamentos à base de óleo de peixe, dezessete espécies de peixes de água doce e dez de água salgada, adquiridas na região de Maringá (PR). A análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa. Entre os óleos vegetais comestíveis avaliou-se a razão ácidos graxos polinsaturados por ácidos graxos

saturados (AGPI/AGS). Para os medicamentos à base de óleo de peixe, além da relação AGPI/AGS foi dado ênfase aos ácidos graxos ômega-3 e à razão AGPI w3/w6. Uma emulsão à base de óleo de fígado de bacalhau, contendo vitaminas A e D, mostrou ser uma fonte de AGPI e de AGPI-w3. Quantidades consideráveis de ácidos palmítico, esteárico, palmitoléico, oléico e docosaexaenóico fora observadas para as espécies de água doce. Todas as espécies de alga salgada apresentaram os ácidos eicosapentaenóico e docosaexaenóico em sua composição, e alguns peixes de água doce mostraram quantidades significativas desses ácidos. Algumas espécies de peixes de água doce apresentaram composição em ácidos graxos benéficas para o controle de hiperlipidemia e colesterol.

**Título: Estudo da Complexação do Ácido Guanidoacético com os Ions Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II).**

Aluno: Jussara Lopes de Miranda

Orientador: Dr. Judith Felcman

Área: Química Inorgânica

Data da Defesa: 23/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: PUC/Rio

Este trabalho consiste no estudo da complexação do ácido guanidoacético (AGA) com alguns dos íons de interesse, a saber: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II). Este ligante foi escolhido devido a sua importante atuação biológica. O AGA é produzido no nosso organismo, principalmente, nos rins, mediante um complexo processo bioquímico que tem como precursores a glicina e a arginina, o AGA tem importante papel na regulação do colesterol no plasma e na atividade renal. Procedeu-se, deste modo, à síntese, purificação e caracterização do AGA através da espectrometria de massa e espectrofotometria do infra vermelho. Foram realizadas titulações de soluções contendo o ligante puro e soluções com o ligante e os íons metálicos citados, na proporção metal ligante 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4. A partir destes dados, determinou-se as constantes de dissociação do AGA, de formação dos complexos MAGA, M(AGA), M(AGA), além das constantes de dissociação dos hidroxocomplexos. Observou-se que a maioria dos íons forma complexos do tipo MAGA, M(AGA)<sub>2</sub> e M(AGA)<sub>3</sub>. No entanto, as espécies M(AGA)<sub>3</sub>, M(AGA)<sub>2</sub> e MAGA(OH)<sub>3</sub> não foram encontradas para o íon Zn(II) e as espécies M(AGA)<sub>3</sub> e MAGA(OH) e para o íon Cu(II). Provavelmente, este comportamento deve-se à formação das geometrias quadrado planar para o CuAGA e tetraédrica para o ZnAGA. As constantes de formação dos hidroxocomplexos de Pb(II) não foram encontradas devido à grande quantidade de precipitados de espécies hidrolizadas. Os complexos dos demais íons comportaram-se de modo apresentado possivelmente estruturas octaédricas sob a forma de quelatos bidentados com mais de 5 membros, como os complexos de glicina. As curvas de distribuição de espécies em função do pH demonstraram que a hidrólise dos complexos MAGA inicia-se em pH próximo de 6 para os íons Cu(II) e Zn(II) e próximo de 7 para os íons Mn(II), Ni(II), Co(II) e Cd(II). A partir destes valores de pH, há a predominância das espécies hidrolizadas.

**Título: Determinação de Índio por Voltametria Adsorptiva com Redissolução Catódica pela Complexação com Quercetina na Gota Estática de Mercúrio.**

Aluno: Caroline Maria Lima Martins

Orientador: Dr. Pécio Augusto Mardini Farias

Área: Química Analítica

Data da Defesa: 24/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: PUC/Rio

O trabalho se propôs a desenvolver um método para a determinação de índio utilizando a técnica da voltametria adsorptiva com redissolução catódica baseada na adsorção do complexo 3,3',4',5,7-pentahidroxiflavona (quercetina)-índio, sobre a gota estática de mercúrio. O método se baseia na leitura de corrente gerada pela redução da espécie adsorptiva durante uma varredura de potencial no sentido catódico. Nas condições determinadas, foi observada uma relação linear entre a corrente de redução e a concentração de índio na amostra. Foram determinadas as melhores condições para a aplicação do método eletrolítico suporte HAc/NaAc 0,05M, pH 5,0, potencial de acumulação: - 500 mV, velocidade de varredura 100m V/s, modo DC (varredura linear), tempo de pre-concentração 60s, gota M, tempo de equilíbrio: 30s, filtro 0,1s. O efeito de vários interferentes foi estudado. Em geral, o método é relativamente livre de interferência, sendo que as interferências mais severas foram minimizadas ou completamente eliminadas. Nestas condições, o limite de detecção foi de 1,1 x 10<sup>-6</sup> M (0,09ppb) para um período de preconcentração de 100s. O método foi testado em amostra de jarosita e comparadas com o método espectrofotométrico utilizando o reagente ditizona e por emissão em plasma, já utilizadas na determinação de índio em jarosita.

**Título: Carbono Orgânico e Especificação do Fósforo em Sedimentos na Área de Influência do Emissário Submarino de Esgostos de Ipanema (ESEI).**

Aluno: Renato da Silva Carreira

Orientador: Dr. Angela de Luca Rebello Wagener

Área: Química Analítica

Data da Defesa: 30/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: PUC/Rio

O presente trabalho consiste na avaliação das possíveis transformações nas características químicas dos sedimentos decorrentes de 19 anos de funcionamento do Emissário Submarino de Esgostos de Ipanema (ESEI). O emissário é responsável pelo lançamento de 6 m<sup>3</sup>/s de esgotos municipais, sem tratamento, numa profundidade máxima de 27 metros, a cerca de 3,3 Km da linha da costa, em frente às praias de Ipanema e Leblon. Foram consideradas elementos representativos da deposição de material orgânico derivado do ESEI as concentrações de carbono e fósforo orgânicos e, também, a especificação do fósforo inorgânico e do ferro. Além disto, foi determinada a razão de isótopos do carbono na matéria orgânica para verificar a origem deste material. Nas duas campanhas de amostragem realizadas foram coletados sedimentos superficiais (- 12 cm) em nove estações de amostragem, sendo que todas as determinações foram feitas na fração silte/argila, para normalizar os resultados. Os resultados indicam que não há dispersão efetiva do efluente na região, refletindo-se nas altas concentrações de carbono e fósforo orgânicos nos sedimentos. Outro aspecto negativo é a predominância, dentre as formas inorgânicas, do fósforo não-apatítico. Esta fração pode ser facilmente colocada em disponibilidade para a coluna d'água, com efeitos diretos sobre a biota local. Apesar disto, as alterações climáticas - devido à entrada de frentes-frias, assim como a pouca profundidade local, parecem contribuir para a periódica remobilização do fundo, o que impediria o agravamento das condições químicas dos sedimentos, como o desenvolvimento de camadas anóxicas.

**Título: Separação de Zircônio e Háfio por Extração Cromatográfica em TBP (SiO<sub>2</sub>) /HCL e Determinação Espectrofotométrica com Arsenazo III.**

Aluno: Cristina de Souza Pereira

Orientador: Dr. João Alfredo Medeiros

Área: Química Analítica

Data da Defesa: 13/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: PUC/Rio

No presente trabalho foi estudada a determinação espectrofotométrica com Arsenazo III combinada a separação cromatográfica em SiO<sub>2</sub>/TBP. A separação de Zr e Hf possibilita o uso da metodologia mais barata. A grande semelhança entre Zr e Hf a decorrencia das proximidades dos valores de seus raios iônicos é devido a isto as constantes de equilíbrio de reações de precipitação e de formação de complexos são muito próximas, não sendo possível qualquer discriminação. Os coeficientes de distribuição foram determinados para o sistema TOPO e TBP em meio de HCl com o objetivo de verificar o melhor fator de separação, os quais oscilaram entre 6-9, não havendo portanto, grande diferença entre os sistemas. A cinética lenta de reextração para o sistema TOPO/HCl levou-nos ao prosseguimento do trabalho com as separações em coluna com SiO<sub>2</sub>/TBP. A separação de Zr e Hf foi otimizada para o sistema SiO-2/TBP 25% em meio de HCl 7M em coluna de vidro com 21 cm de altura e 0,4 cm de diâmetro e fluxo de 0,1 ml/min. A determinação de Zr e Hf foi feita por espectrofotometria com Arsenazo III em meio de HCl 6-6,5M. Na espectrofotometria foi determinada a composição do complexo Zr/Az e Hf/Az como sendo 1:4 pelos métodos de Job e Razão Molar em meio de HCl 8M. A incerteza acumulada, incluindo o erro fotométrico em função de absorvância foi determinada para ambos os elementos. A absorvância solar do complexo Zr/Az foi igual a 1,2.10<sup>5</sup> l/mol/cm e para Hf/Az igual a 8.10<sup>4</sup> l/mol/cm em meio de HCl 6M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-4</sup>M. A purificação do Arsenazo por cromatografia em celuloze foi otimizada. A padronização da solução foi feita com UO-2<sup>2+</sup> em pH 2,2. A utilização de Arsenazo purificado reduz sensivelmente o sinal do branco no máximo de absorção do complexo Zr/Az e Hf/Az não sendo mais necessário a leitura em duplo comprimento de onda para o ajuste do branco. Com isto o método é simplificado e a sensibilidade aumentada.

**Título: Síntese, Caracterização e Reatividade de Complexos de Cobalto (II) e Cobalto (III) Derivados do 2-Amino-1-Ciclopenteno-1-Ditiocarbóxilato.**

Aluno: Daniel Keweloh Emery Trindade

Orientador: Dr. Mitsukimi Tsunoda

Área: Química Inorgânica

Data da Defesa: 2/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: PUC/Rio

Alguns complexos moleculares, obtidos através da interação de metais da primeira série de transição com ligantes macrocíclicos do tipo base de scuff contendo elementos dos grupos V B (N, P) e VI B (O, S) como átomos doadores, são interessantes como compostos biomiméticos. Estes complexos podem "emular" propriedades de sítios contendo íons metálicos, presentes em algumas moléculas biologicamente significativas. Estudos anteriores indicaram que alguns complexos de cobalto com ligantes deste tipo demonstram atividade catalítica, particularmente nas reações do oxigênio molecular com álcoois. Neste contexto, foi desenvolvida a síntese de complexos de cobalto II e III tetradentados do tipo  $MN_2S_2$ , similares estruturalmente as bases de scuff da série [Co (salen)], e suas reatividades foram testadas à exemplo das bases de scuff, na reação de oxidação catalítica do álcool isopropílico em acetona. Em outra etapa, foi desenvolvido a síntese de novos ligantes do tipo  $N_2S_2$ , estruturalmente interessante, e, os processos sintéticos de compostos  $N_2S_2$ , já conhecidos foram otimizados. Os compostos obtidos foram caracterizados por micro-análise, absorção atômica, ponto de fusão, infravermelho, RM de  $^1H$   $^{13}C$  e pela técnica DEPT.

**Título: Um Método para Cálculos de Parâmetros Cinéticos Através de Termogravimetria Não-Isotérmica e Alguns Estudos sobre Compostos de Fórmula  $[(C_3H_4N)_2]_6Cl_2 \cdot 4H_2O$  ( $M = Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ )**

Aluno: Henrique Eduardo Bezerra da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ótom Anselmo de Oliveira

Área: Físico-Química

Data da defesa: 17/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Sintetizaram-se, em solução aquosa, complexos do  $MCl_2 \cdot 6(C_3H_4N)_6 \cdot n(H_2O)$ , onde  $M = Ni$  ou  $Co$  e  $n = 0$  ou  $4$ . Os compostos de Cobalto (II) apresentam as cores laranja e rosa para as formas hidratada e anidra. Os de níquel (II) são de coloração azul escuro e claro para as formas hidratadas e anidra, respectivamente.

Desenvolveram-se métodos para determinar parâmetros em reações de decomposição térmica, utilizando-se dados de termogravimetria não-isotérmica. Esses métodos consideram a variação do  $k$ , da equação de Arrhenius, como função da temperatura. Caracterizam-se os complexos através de absorção atômica, titulação potenciométrica, análise se CHN, medidas de condutância, espectroscopias de infravermelho, ultravioleta e visível, termogravimetria e análise térmica diferencial.

Espectros de ultravioleta e visível dos complexos e cloretos de níquel e cobalto em meio aquoso indicam geometria octaédrica. Para o composto de níquel foi feito um estudo espectroscópico, utilizando-se a teoria do campo cristalino, obtendo-se os valores de  $Dq$  e de  $\beta$ . Os espectros da região do infravermelho do ligante e dos complexos, indicam que a coordenação metal-ligante ocorre, provavelmente, através do nitrogênio piridínico, verificando-se, também, bandas que indicam prováveis ligações metal-haleto nos dois complexos.

Foram calculados parâmetros cinéticos da decomposição térmica do composto de Níquel, utilizando-se métodos existentes na literatura e aqueles desenvolvidos neste trabalho.

**Título: Síntese, Caracterização e Cinética da Decomposição Térmica de Alguns Compostos de Fórmula  $[M(imi)_n]X_2$  ( $M = Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $imi = Imidazol$ ,  $n = 1-3$ , e  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )**

Aluno: Maria de Fátima Vitória de Moura

Orientador: Prof. Dr. Ótom Anselmo de Oliveira

Área: Físico-Química

Data da defesa: 1/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Neste trabalho, foram sintetizados alguns compostos de coordenação de haleto do grupo 12, com imidazol, sua caracterização foi feita usando-se análise elementar, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho. Estes compostos provaram ser insolúveis em vários solventes e, os que se dissolveram apresentaram características de não-eletrólitos.

Na análise termogravimétrica, os compostos de cádmio e de mercúrio apresentaram curvas com etapas bem definidas. Os compostos de zinco provaram ser mais estáveis e apresentaram decomposições lentas em etapas pouco definidas, as quais não foram de ajuda para explicar a fórmula mínima proposta.

Os dados termogravimétricos foram tratados para determinar algumas variáveis cinéticas através de métodos integrais usando-se dados não-isotérmicos.

Quanto aos espectros na região do infravermelho, todos os compostos

sintetizados apresentaram as bandas do imidazol deslocadas, algumas para regiões de número de onda mais altos, outras para regiões de números de ondas mais baixos. As bandas referentes à ligação N-H forma sempre deslocadas para as regiões de números de onda mais altos e por isso foi proposto que o nitrogênio responsável pela coordenação é o nitrogênio piridínico.

**Título: Estudo de Novos Sistemas Microemulsionados Utilizando Óleo Vegetais como Fase Óleo.**

Aluno: Maria Dayse de Oliveira

Orientador: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Área: Físico-Química

Data de defesa: 29/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Rio Grande do Norte

As microemulsões são sistemas termodinamicamente muito estáveis que possuem aplicações muito diversificadas. Objetivando valorizar matérias-primas regionais, estudaram-se cinco novos sistemas microemulsionados cuja fase óleo é um ácido graxo derivado de óleos vegetais produzidos na região estudaram-se os óleos vegetais de mamona e dendê. Os ácidos graxos (Ác. Ricinoleico, Oleico) e Ricinoleato de Metila, foram obtidas através da hidrólise destes óleos, seguida de separação e purificação dos respectivos ácidos; Ricinoleato de Metila foi obtido por metilação do ácido Ricinoleico.

Os sistemas estudados apresentaram a seguinte composição:

I (Tensoativo - Tween 80; Cotensoativo - Álcool t-butílico; Óleo: Ácido ricinoleico; Solvente-Formamida).

II (Tensoativo - Tween 80; Cotensoativo - Coperlan KDB; Óleo: Ácido ricinoleico; Solvente-Formamida).

III (Tensoativo - Coperlan KDB; Cotensoativo - Álcool t-butílico; Óleo: Ricinoleico de metila; Solvente-Formamida).

IV (Tensoativo - Coperlan KDB; Cotensoativo - Álcool n-butílico; Óleo: Ácido oleico; Solvente-Formamida).

V (Tensoativo - Coperlan KDB; Cotensoativo - Álcool t-butílico; Óleo: Ácido ricinoleico; Solvente-Água destilada).

Selecionados os sistemas, foram realizados estudos da influência de alguns parâmetros sobre as zonas de existência das microemulsões e suas propriedades. Estudaram-se os parâmetros: natureza do tensoativo, estrutura do cotensoativo, natureza do óleo, solvente, temperatura e presença de aditivos. Todos os sistemas apresentaram amplo domínio de existência de microemulsões e estão sendo pela primeira vez registradas na literatura.

**Título: Influência dos Teores de Acrilonitrila de Carga Celulósica nas Propriedades de Compósitos de NBR - Celulose II.**

Aluno: José Eduardo de Sena Affonso

Orientador: Regina Célia Reis Nunes

Área: Tecnologia de Polímeros

Data da defesa: 10/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Compósitos de elastômeros nitrílicos com 26%, 33% e 45% de acrilonitrila e celulose II (celulose regenerada) com 0-25 phr foram estudados. A celulose foi incorporada à NBR através da técnica de coprecipitação do látex nitrílico com xantato de celulose. Observou-se que mais baixos teores em acrilonitrila no elastômero de NBR facilitam a incorporação de xantato de celulose ao látex elastomérico. Foi verificado que os teores de celulose II, e de acrilonitrila influenciam significativamente as propriedades físico-mecânicas, físico-químicas e estabilidade térmica dos compósitos NBR-celulose II estudados.

**Título: Compósitos de Poliuretano Elastomérico com Fibras Curtas**

Aluno: Ronaldo Antonio Corrêa

Orientador: Professora Regina Célia Reis Nunes

Área: Tecnologia de Polímeros

Data da defesa: 12.1.94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Poliuretano termoplástico elastomérico (TPU) pode ser reforçado com fibras curtas, entretanto os mecanismos responsáveis por este reforço são pouco elucidados. Nesta Tese é realizado um estudo sobre o comportamento dos compósitos de TPU e fibras curtas de poliamida aromática, carbono e celulose regenerada através de resultados de análises térmicas e ensaios físico-mecânicos. Em ambos os grupos de ensaios foi verificada maior interação entre os componentes dos sistemas contendo TPU e fibras curtas de poliamida aromática.

**Título: Compósitos Elastoméricos de Borracha Natural e Polibutadieno com Carga Celulósica**

Aluno: Arisia Vieira

Orientador: Regina Célia Reis Nunes

Área: Tecnologia de Polímeros

Data da defesa: 13/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ  
Misturas físicas de dois elastômeros, borracha natural (NR) e polibutadieno (BR), com carga celulósica foram estudadas. Os compósitos elastômero-celulose II foram obtidos sob a forma de grânulos pela técnica de coprecipitação dos látexes de borracha, em mistura com xantato de celulose. Foram variadas as proporções NR/BR (100/0, 75/25, 50/50 e 25/75) e a carga celulósica foi usada na faixa de 0 a 25 phr. Para efeito comparativo foram feitas algumas composições com negro de fumo. A análise de resultados de ensaios reológicos, físico-mecânicos e óticos mostram a ação de reforço da celulose II nas diferentes composições, e a influência do teor de NR e BR nestes compósitos.

**Título: Estudo Comparativo de Polímeros como Melhoradores de Índice de Viscosidade.**

Aluno: Sylvia Corrêa dos Santos Teixeira

Orientador: Professora Fernanda M. B. Coutinho

Área: Físico-Química de Polímeros

Data da defesa: 6/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ  
Nesta Tese duas das principais famílias de polímeros usados como aditivos melhoradores de índice de viscosidade para óleos lubrificantes automotivos, copolímeros de etileno/propileno/dieno. (OCP) e copolímeros de estireno/dieno hidrogenados e (HSD), foram comparadas com relação a seus efeitos sobre o índice de viscosidade, eficiência no espessamento, reologia a altas e baixas temperaturas e estabilidade mecânica. Os resultados dos testes mostraram diferenças consideráveis em relação ao tipo de polímero empregado. A variação da viscosidade com a temperatura foi avaliada em função da concentração do polímero. Em baixas concentrações os copolímeros EPDM apresentaram maior efeito espessante. Os copolímeros HSD apresentaram efeito espessante mais elevado em concentrações maiores que 3%. Foi discutida a mudança no comportamento viscosidade/temperatura com a concentração de polímero. A variação da viscosidade reduzida com a temperatura em concentrações baixas (<3%) sugere a ocorrência de expansão da cadeia com a temperatura apenas para o copolímero HSD. Foi observada a dependência da estabilidade mecânica do polímero com o peso molecular.

**Título: Preparação da Mistura Física do Terpolímero de Etileno-propileno-dieno/polipropileno Atático e Caracterização através de Análise Térmica e Ressonância Magnética Nuclear.**

Aluno: Naira Machado da Silva

Orientador: Professora Maria Inês Bruno Tavares

Área: Física de Polímeros

Data da defesa: 13/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ  
Dois elastômeros (EPDM A e EPDM B) foram misturados com polipropileno atático (PPa), nas composições EPDM/PPa 97/3% -30/70%, utilizando-se câmaras de misturas de plastógrafo Brabender e plastógrafo Haake. Para as misturas processadas em plastógrafo Haake, foram variados os parâmetros temperatura (120° C e 140° C) e velocidade de rotação (50 rpm e 100 rpm). O material obtido foi analisado quanto a estabilidade térmica através de calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica e quanto a estrutura e compatibilidade através das técnicas de ressonância magnética nuclear em solução (carbono-13, "DEPT" e "HETCOR") e no estado sólido (rotações segundo o ângulo mágico, polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico, com variação do tempo de contato). Os resultados obtidos através do experimento de variação do tempo de contato e da interpretação do tempo de relaxação spin-rede do hidrogênio no eixo rotatório permitiram um delineamento mais preciso da faixa de compatibilidade da mistura EPDM/PPa quando comparados com os resultados obtidos por análise térmica.

**Título: Nodulinas e Atividade Enzimática em Feijoeiro de Origem Mesoamericana e Andina**

Aluno: Vânia Marilande Ceccatto

Orientador: Prof. Dr. Siu Mui Tsai

Área: Energia Nuclear na Agricultura

Data da Defesa: 12/5/94

Instituição: CENA/USP

Estudos genéticos em *Phaseolus* mostraram que ocorrem divergências, a níveis bioquímicos e moleculares, diferenciando dois centros de domesticação para o feijoeiro (mesoamericano e andino). Neste trabalho, procurou-se verificar se o metabolismo do nódulo também poderia refletir estas diferenças a nível bioquímico de atividade enzimática e/ou teor de nodulinas. Utilizando-se cultivares representativas dos dois grupos incluindo variedades selvagens, sob condições assépticas a 2 mM de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

e inoculadas com *Rhizobium tropici* estirpe UMR 1899, procedeu-se à quantificação das atividade enzimática de nodulinas, fixação de  $\text{N}_2$  e redução inorgânica de  $\text{NO}_3^-$  (em folha), referentes ao período de pré-floração. Respostas contrastantes (teste *t*) foram obtidas entre os grupos nas nodulinas fosfoenolpiruvato carboxilase (PEP-case) e glutamina sintetase (GS). Apesar do aumento de atividade destas nodulinas verificadas nas cultivares domesticadas em relação às selvagens, observou-se pouca variabilidade dentro dos grupos, o que sugere que a diversidade tenha sido reduzida com a domesticação do feijoeiro nas Américas. Níveis de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0 a 8 mM de N) aplicados em solução nutritiva aumentaram a atividade de GS na cultivar BAT-93 (mesoamericana). Para PEP-case ocorreu o mesmo efeito nesta cultivar. Os tratamentos (0 a 24 mM) também influenciaram a atividade de RN e  $\text{NO}_3^-$  citoplasmático em folhas, mostrando um pico de atividade de RN ao redor de 2 mM e subsequente declínio. Acúmulo de  $\text{NO}_3^-$  citoplasmático foi obtido a partir do nível 4 mM, aproximadamente, persistindo até o último nível estudado. Para estes parâmetros foi notável a resposta diferenciada apresentada pela variedade G12873 (selvagem mesoamericana) mostrando insensibilidade ao  $\text{NO}_3^-$ , convivendo com alta disponibilidade de  $\text{NO}_3^-$ . De um modo geral, a fixação de  $\text{N}_2$  mostrou os mais altos valores obtidos de atividade de nitrogenase (redução de acetileno) e teor de alantofina ao redor de 4 mM com subsequente queda, com destaque para a variedade selvagem mesoamericana. Buscou-se também avaliar a resposta da interação grupos x *Rhizobium* (*R. tropici*, *R. etli* BR 10028) para leghemoglobina e fixação de  $\text{N}_2$ . As associações andino x *R. tropici*, mesoamericano x *R. etli* e selvagem x *R. etli* foram as que mostraram maior eficiência, determinada pelo teor de leghemoglobina, redução de acetileno e alantofina. Sugeriu-se, pelos resultados obtidos que, para se atingir a eficiência almejada na simbiose *Rhizobium*-feijoeiro, há necessidade de uma certa especialização do *Rhizobium* com o hospedeiro originário do seu centro de origem.

**Título: Contribuição ao Estudo da Resistência à Corrosão de Chapas de Aço Fina a Frio com e sem Adições de Elementos de Liga.**

Aluno: Roberto Garcia

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo

Área: Físico-Química

Data de defesa: 25/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

Neste trabalho estudou-se o comportamento de diversos materiais ferrosos, com e sem adição de elementos de liga, CFF e RCor-II, respectivamente, frente à corrosão. Foram realizados ensaios eletroquímicos e testes de campo em atmosfera marinha com os materiais com e sem a aplicação de pintura automotiva.

Os ensaios eletroquímicos em meio de NaCl 5% em peso revelaram que o material CFF é menos nobre que o RCor-II e a razão entre as respectivas velocidades de corrosão é da ordem de 1,28.

Ambos os materiais, sem a aplicação da pintura automotiva, seguem uma lei logarítmica para a cinética de penetração de corrosão e de taxa de corrosão, quando submetidos a ensaios de campo em atmosfera marinha. Os produtos de corrosão são aderentes ao metal base e o RCor-II tem uma vida duas vezes maior que o CFF.

Chapas pintadas apresentam corrosão filiforme com um produto de corrosão bastante aderente ao metal base, o que evita o avanço da corrosão. Observou-se que os testes de laboratório são ineficazes para avaliar os materiais pré-revestidos e tampouco conseguem reproduzir o mecanismo de formação de produtos de corrosão aderentes dos testes de campo.

**Título: Características Físico-Químicas do Aço ao Boro Usado em Parafusos de Alta Resistência.**

Aluno: José Barboza

Orientador: Prof. Dr. Waldir Garlipp

Área: Físico-Química

Data de defesa: 25/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

A disponibilidade local de novas tecnologias de fundição em aço e Metalurgia de Panela, aliado aos processos automatizados de laminação com controle de temperatura, bem como um maior conhecimento, recentemente adquirido, das diversas formas de interação do Boro com os aços de baixo carbono e baixa liga, viabilizou este estudo. Isto possibilitou uma otimização dos efeitos benéficos do Boro através de ajustes e/ou variações dos processos de conformação e tratamento térmico.

O resultado da utilização dos processos acima foi a obtenção de parafusos com vida em fadiga superior aos convencionais de mesma classe de resistência sendo ainda o custo unitário do aço ao Boro menor que o do aço similar usado normalmente. Do ponto de vista da Indústria Automobilística, parafusos de alta resistência mecânica com limites de vida em

fadiga superiores permite oferecer ao usuário maior tempo de garantia, e consequentemente diminuição dos custos devido a garantia oferecida.

Devemos ressaltar que o estudo do aço ao Boro no Brasil está apenas começando, e que este trabalho absolutamente não esgota o assunto. O campo de aplicação do aço ao Boro é bastante amplo e as possibilidades são inúmeras. Espero ter contribuído para despertar o interesse de nossos pesquisadores neste campo, bem como o espírito crítico dos mesmos para os comentários que certamente serão bem recebidos.

#### **Título: Comportamento Eletroquímico do Tungstênio em Meio de Ácido Sulfúrico 0,5M.**

Aluno: Randolf Kofler

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo

Área: Físico-Química

Data de defesa: 9/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

Neste trabalho estudou-se o comportamento eletroquímico do eletrodo de tungstênio em meio de ácido sulfúrico 0,5 M, desaeado. Este estudo foi realizado empregando-se método potenciodinâmico com programas simples e complexos de perturbação de potencial.

Foi observado o surgimento de uma corrente anódica durante a varredura de potenciais no sentido dos potenciais crescentes e, durante a varredura oposta, a corrente é praticamente nula até potenciais próximos à região de despreendimento de hidrogênio. Este comportamento é característica dos metais válvula. Ensaios realizados a diferentes velocidades de varredura mostraram que a corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura enquanto que o correspondente potencial de pico varia linearmente com  $\log v$ . Esses resultados permitem inferir que a etapa determinante de velocidade deve envolver 2 elétrons e consiste na reação entre óxido de tungstênio (V) e água para formar óxido de tungstênio (VI). Portanto, durante a varredura anódica de potenciais há a oxidação de um óxido inferior de tungstênio, formado ao ar, para um óxido superior.

Ensaios realizados empregando-se diferentes programas de perturbação de potencial antes da varredura triangular de potenciais mostraram que o pico anódico é na verdade um pico complexo e fortemente dependente da perturbação. Assim, pode-se admitir que a transformação do óxido de tungstênio (V) para óxido de tungstênio (VI) envolve a formação de óxidos não estequiométricos onde a valência do tungstênio varia de +5 até +6. Foram ainda estudadas a influência dos programas de perturbação empregados na carga anódica total e algumas conclusões puderam ser inferidas.

#### **Título: Estudo Analítico do Cálculo Dentário**

Aluno: Maria Terezinha Elizene da Silva Bonifácio

Orientador: Prof. Dr. Cirano Rocha Leite

Área: Química Analítica

Data de defesa: 27/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

Amostras de tártaro foram analisadas utilizando as técnicas de difratometria de raios-X, absorção atômica, espectroscopia de infra-vermelho e análise térmica diferencial.

O resultado da difratometria de raios-X indicaram a presença de brushita, apatita e fosfato octacálcio.

A espectroscopia de absorção atômica mostrou que na composição do tártaro o cálcio contribui com 36%, o magnésio com 0,99%, o alumínio com 0,98% e o sódio com 0,82%, valor obtido pela emissão atômica. Através da formação do complexo vanadomolibidico fosfórico, observa-se que o fósforo contribui com 19%.

Através da espectroscopia de infra-vermelho foi possível comparar os espectros obtidos com os existentes na literatura, mais uma vez confirmando a presença dos fosfatos de cálcio no tártaro. A análise térmica diferencial não forneceu resultados mais conclusivos.

Foram preparados padrões dos fosfatos de cálcio presentes no tártaro, os quais foram submetidos às mesmas análises que o tártaro.

Os padrões foram preparados fazendo-se algumas modificações dos métodos descritos na literatura. Procedeu-se também à interconversão onde um fosfato e outro o que sugere que a sequência de transformação deva ser brushita  $\rightarrow$  fosfato octacálcio  $\rightarrow$  apatita.

#### **Título: Preparação do Titanato Zirconato de Chumbo a Partir dos Citratos Metálicos.**

Aluno: Cláudia Martins Rocha Bastos

Orientador: Prof. Dr. Miguel Jafellicci Junior

Área: Físico-Química

Data de defesa: 31/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

A preparação do Titanato Zirconato de Chumbo, PZT foi investigada utilizando-se como materiais de partida os sais: citrato de chumbo amoniacal, citrato de zirconilamônio e do citrato de titanilamônio.

A preparação e caracterização destes citratos foram investigadas e viabilizadas partindo-se de soluções de nitrato de chumbo, cloreto de zirconila octahidratado e de tetracloreto de titânio utilizando-se a técnica de desidratação em uma mistura dos solventes: etanol, acetona e de ácido fórmico.

Os citratos metálicos foram misturados por mistura mecânica e por coprecipitação a fim de se obter a mistura precursora (CPZT), cuja decomposição térmica foi acompanhada por técnicas de análise térmica, difração de raios-X e espectroscopia infravermelho, indicando que as reações de formação das fases PZT dependem do método de mistura dos citratos. Os resultados indicaram que PZT com estequiometria formal 52/48, apresentando uma única fase com estrutura romboédrica, pode ser obtido durante a calcinação a 500°C por 2h, enquanto que, a mistura mecânica orienta a formação de fases óxidos intermediárias a partir de 400°C.

O uso de citratos como precursor de cerâmicas pode introduzir resíduos de carbono no produto final, especialmente na forma de carbonato.

PZT com estrutura romboédrica e densidade aparente próxima a teórica foi obtido após compactação isostática e sinterização a 1200°C.

#### **Título: Estudo da Adsorção e Oxidação Eletroquímica do Etanol e Etilenoglicol sobre Eletrodo de Platina em Meio de Ácido Sulfúrico**

Aluno: Marco Roberto Marcomini

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo

Área: Físico-Química

Data de defesa: 5/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

A adsorção dos álcoois em  $E = 0,4$  V, em diferentes velocidades de rotação do eletrodo ( $f$ ) mostra uma dependência deste processo com  $f$  para  $f \leq 2000$  rpm. Para valores maiores o processo de transporte de massa atinge uma condição limite e a adsorção/desidrogenação dos álcoois tornam-se independentes do transporte de massa. A relação entre as cargas de ionização dos hidrogênios adsorvidos entre os dois álcoois é igual a 0,73.

Ensaios de voltametria cíclica em diferentes valores de  $f$ , para o etanol, mostram que os processos responsáveis pela formação dos picos em 0,88 e 1,30 V são dependentes dos processos de superfície, enquanto que o pico de readsorção do álcool (em 0,4 V) depende da difusão do material. Para o etilenoglicol os processos referentes à formação do pico de readsorção são dependentes tanto dos processos de superfície como da difusão do material para o eletrodo.

Ensaios variando a velocidade de varredura de potenciais ( $v$ ) mostram o aparecimento de um pico em 0,60 V durante a segunda varredura em  $v > 1,5$  Vs<sup>-1</sup> para o etanol e  $v > 0,50$  Vs<sup>-1</sup> para o etilenoglicol. Este pico foi atribuído à oxidação de espécies fracamente adsorvidas na superfície do eletrodo. Quando o eletrodo é submetido a  $f = 3500$  rpm, este pico aparece para  $v$  mais baixos. Este pico é dependente da difusão de material para a superfície do eletrodo.

#### **Título: Sistemas Supramoleculares para Estudo de Transferência de Elétrons Fotoinduzida. Síntese, Espectroscopia, Eletroquímica e Espectroeletroquímica de Porfirinas e Metaloporfirinas Fluorossustituídas**

Aluna: Maria Aparecida Carvalho de Medeiros

Orientadora: Profª Drª Yassuko Iamamoto

Área: Química Inorgânica

Data da Defesa: 30/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP

A síntese e a caracterização de porfirinas e metaloporfirinas meso-fluorossustituídas visando a sua utilização na preparação de sistemas supramoleculares do tipo D-L-A, nos quais os componentes D e A, são capazes de atuar como doador e receptor de elétrons, e estão ligados covalentemente via um espaçador rígido, L, são apresentadas nesta tese.

Estes sistemas supramoleculares foram sintetizados com o intuito de se estudar a transferência de elétrons fotoinduzida intramolecular, visando um melhor entendimento dos processos primários que ocorrem na fotossíntese. O estudo de transferência de elétrons fotoinduzida foi realizado através da medidas de fluorescência utilizando o laser de picossegundos.

A caracterização dos compostos sintetizados foi efetuada por espectroscopia (UV-Vis), fluorescência estática, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), eletroquímica (determinação de potenciais de meia-onda,  $E_{1/2}$  de oxidação e de redução), e espectroeletroquímica, sendo que para

esta última foi construída uma célula para a realização de estudos por espectroeletróquímica "in situ" dos compostos sintetizados.

**Título: Propriedades Eletrônicas de Complexos Pentaaminrutênio (II) com Ligantes Cianopiridínicos em DMF**

Aluno: Carlos Henrique de Oliveira Zenha  
Orientador: Prof. Dr. Glaico Chiericato Junior  
Área: Química Inorgânica  
Data da Defesa: 30/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP

Foram sintetizados compostos pentaaminrutênio(II) e (III) coordenados a ligantes cianopiridínicos N-substituídos (bcp, 4-mcp, 3-mcp e 2-mcp) e dimetilformamida. Foram efetuados estudos espectroscópicos, eletroquímicos e espectroeletróquímicos em DMF.

Os complexos  $[Ru(NH_3)_5(N-R-X-cianopiridínio)]^{3+}$  (R= benzil, metil; X= posição do ciano no anel, apresentam reação(ões) química(s) acoplada(s) à oxidação do metal em solução. Este comportamento varia com o ligante. Para bcp e 4-mcp, ciano na posição 4, os processos globais são idênticos indicando pequena participação dos substituintes. Os complexos com ciano em 2 e 3 apresentam também reação(ões) química(s) acoplada(s) à redução do ligante coordenado, havendo dois processos EC.

Um produto da oxidação do metal nos quatro compostos é observado:  $[Ru(NH_3)_5(dmf)]^{2+/3+}$ . Os picos referentes ao seu comportamento ciclovolamétrico foram determinados através de síntese e estudo eletroquímico em mesmas condições.

Ocorre, portanto, substituição do ligante pelo solvente independentemente de substituinte ou posição do ciano. As eletrólises comprovaram esta hipótese mas a dificuldade de isolamento não permitiu determinação dos produtos.

O estudo do composto  $[Ru(NH_3)_5(dmf)]^{2+/3+}$  revelou existência de equilíbrio entre dois isômeros de ligação, coordenados por nitrogênio ou oxigênio.

Os resultados obtidos para os cianopiridínicos mostram outro equilíbrio entre estes isômeros e os complexos, devido à coexistência dos seus picos e dos respectivos ligantes coordenados.

**Título: Estudo Químico de *Miconia Macrothrysa*: Uma Abordagem Ecológica**

Aluno: André Braz Golgher  
Orientador: Prof. Délio Soares Raslan  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 25/1/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Neste trabalho procurou-se dar particular atenção aos fatores edáficos (interação solo-planta) e a interação inseto-planta. Com este objetivo foram realizados os estudos fitoquímicos dos extratos hexânico, diclorometano/metanolico (1:1) e hidrometanólico (1:1) das folhas de *Miconia macrothrysa*, o ensaio biológico para avaliar atividade inseticida do constituinte químico isolado em maior quantidade destas (H12) e a determinação quantitativa de diferentes elementos químicos em diferentes partes da planta (raiz, caule e folhas) e no solo imediatamente abaixo desta, além do doseamento de taninos e fenóis totais das folhas de *M. macrothrysa*. Foram doseados os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, ferro, titânio, cálcio, silício, alumínio, enxofre, potássio e cobre nas diferentes partes da planta e no solo. O extrato hexânico foi submetido aos processos usuais de fracionamento e purificação e conduziu a misturas de hidrocarbonetos e ésteres alifáticos: ao sosterol; a sólidos inorgânicos; a açúcares e a triterpenos. Do extrato diclorometano/metanolico foram isoladas misturas de hidrocarbonetos, ésteres alifáticos, sólidos inorgânicos e triterpenos. O extrato hidrometanólico forneceu uma mistura de hidrocarbonetos, um éster alifático e triterpenos. Além destas foram determinadas as concentrações de íons trocáveis presentes no solo para o alumínio, cálcio e magnésio por meio de absorção atômica.

**Título: Estudo Químico e Atividade Tripanossomicida de *Lychnophora Trychocarpha* Spreng**

Aluno: Dênia Antunes Saúde  
Orientador: Prof. Délio Soares Raslan  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 27/1/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

*Lychnophora trichocarpha* Spreng é uma espécie pertencente a família *Asteraceae*, tipicamente brasileira e muito conhecida na medicina popular como Arnica. A investigação fitoquímica dos extratos etanólico e hexânico de suas partes aéreas levou ao isolamento de substâncias puras e misturas de substâncias identificadas como: hidrocarbonetos, ésteres graxos de cadeia longa,  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina, lupeol, friedelina, sosterol, estigmasterol, glicose, manose, arabinose, xilose e as lactonas sesquiterpênicas

licnofolídeo e eremantolídeo C. Foram obtidas ainda misturas de lactonas sesquiterpênicas e flavonóides que não tiveram suas estruturas elucidadas. A triagem *in vitro* de extratos de espécies da família *Asteraceae* contra formas sanguíneas infectantes do *Trypanosoma cruzi*, tem se mostrado uma promissora metodologia para a obtenção de novos agentes tripanossomicidas. Assim, em uma segunda parte deste trabalho foi realizado o estudo da atividade tripanossomicida do extrato etanólico. Para tal, o extrato foi submetido a fracionamentos convencionais monitorados por testes de atividade contra formas sanguíneas tripomastigotas do *T. cruzi*. Deste estudo foram obtidas várias frações ativas, das quais, duas originaram as lactonas sesquiterpênicas licnofolídeo e eremantolídeo C que também apresentaram atividade.

**Título: Transformações Microbiológicas do Lapachol e seus Derivados  $\alpha$ -Lapchona e  $\beta$ -Lapachona**

Aluno: Eliane Augusto Silva  
Orientador: Prof. Jörg H. Saar  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 9/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Biotransformações são reações de conversão enzimática de substâncias, sintetizadas natural ou quimicamente, em produtos possuindo estruturas especificamente modificadas. A variedade de reações de biotransformações conhecidas e suas potenciais aplicações em biotecnologia e em química orgânica têm estimulado intensas pesquisas na área. Transformações microbianas têm sido empregadas na produção de vários metabólitos potencialmente ativos a partir de uma substância natural. Esta dissertação relata as transformações microbianas do lapachol e de dois de seus derivados, a  $\alpha$ -lapachona e a  $\beta$ -lapachona. Estas substâncias naturais apresentam atividade antibiótica, antiviral e antitumoral. Transformações destes substratos foram conduzidas usando o fungo filamentosso *Penicillium citreonigrum* Dierckx, como biocatalisador, com o objetivo de se preparar quantidades suficientes de metabólitos para elucidação estrutural. Os metabólitos de reação foram caracterizados por análises em HPLC, UV, IV, RMN<sup>1</sup>H e espectrometria de massas. Por este método, um metabólito proveniente da bioconversão do lapachol foi identificado como sendo o lomatiol[2-hidroxi-3-(4-hidroxi-3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona]. Os substratos e os produtos de transformação foram testados quanto às suas atividades biológicas frente a bactérias padrão Gram negativas e Gram positivas e frente a amostras de *Staphylococcus aureus* multiresistentes isoladas de espécimes hospitalares. A atividade de cada substrato e sua respectiva Concentração Inibitória Mínima (CIM), foram determinadas pela técnica de difusão em meio sólido. As concentrações inibitórias destas substâncias foram comparadas com dados citados da literatura.

**Título: Estudo Químico, Bio-monitorado, das Partes Aéreas de *Lychnophora passerina* (Mart. Ex DC) Gardn**

Aluno: Kátia Peixoto da Silva Perry  
Orientadora: Profª Maria Amélia Diamantino Boaventura  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 23/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Extratos de três espécies de *Asteraceae* coletadas na Serra do Cipó, Minas Gerais, foram testadas *in vitro* contra formas sanguíneas tripomastigotas do *Trypanosoma cruzi*, agente causador da doença de Chagas. Com base nos resultados dos testes, *Lychnophora passerina* foi a planta escolhida para tema dessa dissertação. Seu extrato etanólico mostrou-se ativo também *in vivo* e foi submetido a fracionamento biomonitorado, fornecendo como constituinte ativo uma lactona sesquiterpênica, o goiazensolídeo, de conhecida ação moluscicida e citotóxica, cuja atividade tripanossomicida, porém, é aqui descrita pela primeira vez. De outra fração tripanossomicida não se conseguiu identificar o princípio ativo, mas foi isolado o p-cumaroilglicosídeo de Kaempferol, denominado tilirosídeo, inédito na tribo *Vernonieae*. A esse glicosídeo já foram atribuídas propriedades diuréticas, inibidora de alimentação de insetos e promotora de crescimento de plantas. Além desses constituintes foram identificados também os triterpenos lupeol,  $\alpha$ -amirina e  $\beta$ -amirina, todos bastante frequentes em espécie do gênero *Lychnophora*.

**Título: Tentativa de Obtenção de Análogos de Nucleosídeos e Síntese de Carboidratos Esterificados**

Aluno: Marcus Vinícius Nora de Souza  
Orientador: Prof. Aurélio Maranduba  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 23/6/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Esta dissertação foi dividida em três capítulos: No primeiro capítulo é discutido a tentativa de síntese de moléculas com promissoras atividades

antivirais e quimioterápicas sendo subdivididos em 4 etapas: abordagem sobre medicamentos antivirais; a tentativa de síntese de análogos de nucleosídeos; uma avaliação de emprego do  $\text{SnBr}_4$  na síntese de nucleosídeos e redução das bases taurina e uracila. O segundo capítulo relata as experiências que foram realizadas na preparação de derivados de carboidratos com possível aplicação em cristais líquidos, sendo sintetizadas 3 moléculas inéditas (Esteanil-3,4,6-tri-*o*-acetil-2-desoxi-2-ftalimida- $\beta$ -D-glicopiranosídeo, Benzil-2,3,4-tri-*o*-acetil-6-estearil- $\alpha$ -D-manopiranosídeo e Benzil-2,3,4-tri-*o*-estearil- $\alpha$ -D-manopiranosídeo). No terceiro capítulo é apresentado, conclusões, espectros, a parte experimental e a bibliografia. Num total 16 substâncias foram sintetizadas.

**Título: Estudo dos Complexos da 2-formilpiridina Tiosemicarbazona com os Íons Mn(II), Ni(II), Pt(II) no Estado Sólido e em Solução Aquosa**

Aluno: Isolda Maria de Castro Mendes  
Orientadora: Heloisa de Oliveira Beraldo  
Área: Química Inorgânica  
Data de defesa: 25/8/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais  
As tiosemicarbonas  $\alpha$  (N)-heterocíclicas apresentam uma larga faixa de aplicações biológicas como agentes antitumorais, antilepra, antivirais, antibacterianos, antimaláricos e fungicidas. Neste trabalho realizamos o estudo das interações entre a 2-formilpiridina tiosemicarbazona e os íons Mn(II), Ni(II) e Pt(II) no estado sólido e em solução aquosa tamponada. No estado sólido foram identificados sete complexos para os quais foram propostas as seguintes geometrias:  $[\text{Mn}(\text{HFPT})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tetraédrica;  $[\text{Ni}(\text{HFPT})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , octaédrica;  $[\text{Ni}(\text{FTPT})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ , quadrática plana;  $[\text{Ni}(\text{FPT})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , pirâmide de base quadrada;  $[\text{Pt}(\text{FPT})\text{Cl}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , quadrática plana;  $[\text{Pt}(\text{HFPT})_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , quadrática plana e  $[\text{Pt}(\text{HFPT})\text{Cl}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , quadrática plana, nos quais o ligante encontra-se sob as formas protonada (HFPT) ou desprotonada (FPT) no nitrogênio (N2') da cadeia lateral. Em solução aquosa foram identificadas as espécies:  $\text{Mn}(\text{FPT})^{2+}$  ( $\log \beta_1 = 4,90 \pm 0,01$ ) ou  $[\text{Mn}(\text{FPT})_2]$  ( $\log \beta_2 = 10,36 \pm 0,02$ ),  $\text{Ni}(\text{HFPT})^{2+}$  ( $\log \beta^*_1 = 16,51 \pm 0,08$ ),  $[\text{Ni}(\text{FPT})_2]$  ( $\log \beta_2 = 16,48 \pm 0,08$ ),  $\text{Pt}(\text{HFPT})^{2+}$  ( $\log \beta^*_2 = 17,15 \pm 0,03$ ) e  $\text{Pt}(\text{FPT})^{2+}$  ( $\log \beta^*_1 = 6,40 \pm 0,08$ ).

**Título: Espalhamento Xe-CO<sub>2</sub>: O Efeito Rainbow Rotacional de Colisões Múltiplas. Estados Ligados e Meta-Estáveis do Sistema Ne-Ar**

Aluno: Josefredo Rodriguez Pliêgo Júnior  
Orientador: Prof. João Pedro Braga  
Área: Físico-Química  
Data de defesa: 26/7/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais  
Este trabalho divide-se em duas partes: a primeira correspondendo ao capítulo 1, e a segunda aos capítulos 2, 3 e 4. No capítulo 1 nós estudamos os estados ligados e meta-estáveis do sistema Ne-Ar no estado eletrônico fundamental, utilizando cálculos quânticos e semi-clássicos (WKB). Detectamos a existência de 43 estados ligados e 15 estados meta-estáveis. A influência destes na estrutura da seção de choque de espalhamento total foi analisada. Na segunda parte do trabalho, estudamos a excitação rotacional no espalhamento Xe-CO<sub>2</sub>, e fizemos uma análise detalhada do efeito *rainbow* rotacional de colisões múltiplas. No capítulo 2, desenvolvemos a teoria de espalhamento multicanal e do método das trajetórias clássicas em duas dimensões. No capítulo 3, esta abordagem foi aplicada ao sistema Xe-CO<sub>2</sub>, utilizando-se um potencial puramente repulsivo. Nenhum *rainbow* de colisões múltiplas foi detectado, mas encontramos o que denominamos de *pseudo-rainbow* rotacional de colisões múltiplas, que causa um efeito semelhante nas seções de choque diferenciais. No capítulo 4, nós utilizamos um potencial de interação completo, e encontramos pares de *rainbows* rotacionais de colisões múltiplas. Nosso cálculo bidimensional mostrou uma estrutura de *rainbows* mais rica do que os cálculos CS anteriormente publicados.

**Título: Aplicação de Métodos Quanto-Mecânicos Semi-Empíricos e Mecânica Molecular no Estudo de Equilíbrios Conformacionais em Sistemas Moleculares do Tipo Benzeno-Substituído**

Aluno: Hélio Ferreira dos Santos  
Orientador: Prof. Wagner Batista de Almeida  
Área: Físico-Química  
Data de defesa: 23/9/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais  
No presente trabalho métodos teóricos quânticos semi-empíricos e empíricos foram utilizados no estudo conformacional dos seguintes sistemas: 2-cloro-4-etilamino-6-(isopropilamino)-5-triazina; 1,2,4 e 1,3, tria-

cetiltrifenilbenzeno e 1,2,4 e 1,3,5-triacetiltri-*n*-butilbenzeno. Um estudo comparativo entre os diferentes métodos foi também feito visando avaliar a habilidade destes para o cálculo de barreiras rotacionais internas. Em todos os estudos desenvolvidos foram determinadas energias relativas dos possíveis conformeros, propriedades elétricas e termodinâmicas. Os resultados obtidos foram sempre comparados com informações experimentais disponíveis.

**Título: Síntese do (+)-conduirito B, de seu Epóxido e de Alguns Ciclitóis Potenciais Inibidores de Glicosídes, a partir da D-(+)-glicose**

Aluno: Vanessa Carla Furtado Mosqueira  
Orientador: Prof. Ricardo José Alves  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 4/11/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais  
No presente trabalho relata-se a síntese do (1S,2R,3R,4S)-5-ciclohexeno-1,2,3,4-tetrol (conduirito B), do (1,2)-anidro-(3S,4R,5R,6S)-4,5,6-tri-*O*-benzoi-ciclohexanotetrol e da (2S,3R,4S,5S)-2,3,4-tribenzoiloxi-5-hidroxi-1-oximino-ciclohexano. A etapa-chave do esquema de síntese do conduirito B a partir da D-(+)-glicose envolveu a conversão de uma olefina 5-enopiranosídica em uma ciclohexanona polihidroxilada (reação de FERRIER). A conversão desta em uma cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada seguida da redução estereosseletiva do grupo carbonila da enona e remoção dos grupos protetores conduziu ao conduirito B. Oximinação de (2S,3R,4S,5S)-2,3,4-tribenzoiloxi-5-hidrociclohexanona forneceu exclusivamente a oxima E. O derivado tri-*O*-benzoi-lado do epóxido do conduirito B foi obtido pela epoxidação do intermediário (1S,2S,3R,4S)-2,3,4-tri-*O*-benzoi-cicloex-5-enotetrol.

**Título: Controle Total na Síntese de Régio e Estereoisômeros de Teluretos Vinílicos**

Aluno: Tania Maria Cassol  
Orientador: Prof. Dr. Miguel Joaquim Dabdoub Paz  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 7/10/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

No presente trabalho, foram desenvolvidas três metodologias para a síntese de isômeros F,2 e 1,1-dissubstituídos de teluretos vinílicos, utilizando reações de troca Al/Te hidroaluminação e teluroaluminação. Por outro lado, sulfetos e selenetos vinílicos e configuração definida foram obtidos por uma reação de hidroaluminação a partir dos selenetos e sulfetos ecetilênicos correspondentes.

**Título: Estudo Fitoquímico de Eremanthus eropus (Schultz-Bip) Baker**

Aluno: Marcos Antonio Lunardelo  
Orientador: Prof. Dr. Walter Vichnewski  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 24/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

Isolamento, identificação, elucidação e modificação estrutural do extrato clorofórmico das partes aéreas de *Eremanthus eropus*, utilizando-se modernas técnicas cromatográficas e espectrométricas.

**Título: Eletrooxidações de Compostos Benzílicos Utilizando Oxocomplexos de Rutênio Contendo Fosfina e Polipiridinas como Ligantes**

Aluno: Éder Claudio Lima  
Orientador: Prof. Dr. Wagner F. De Giovanni  
Área: Química Orgânica  
Data de defesa: 10/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP.

Foram sintetizados dois novos oxocomplexos de rutênio. Estes foram utilizados como mediadores eletroquímicos, na oxidação eletroquímica de compostos benzílicos.

Não foi observado a formação de ácido carboxílico nestas oxidações, sendo que todos os produtos pararam no estágio de aldeído.

**Título: Cálculos de Potenciais de Ionização de Algumas Bases Purinas e Aza-Análogos Utilizando o Método Semi-Empírico HAM/3**

Aluno: José Jair Vianna Cirino  
Orientador: Yuji Takahata  
Área: Físico-Química  
Data de Defesa: 15/8/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Neste trabalho foram realizados cálculos de potenciais de ionização de elétrons do carço e de valência de algumas bases purinas e azo-análogas utilizando o método semi-empírico HAM/3 e métodos ab initio com aplicação do teorema de Koopmans. As geometrias utilizadas nos cálculos HAM/3 foram otimizadas pelo método semi-empírico AM1, o qual mostrou maior eficiência para estas moléculas. Os erros dos cálculos de potenciais de ionização do carço mostraram que o método HAM/3 é mais preciso que os métodos ab initio: 0,91% contra 6,64%, respectivamente. Os cálculos de energia de ionização dos elétrons de valência mostraram que tanto HAM/3 quanto ab initio reproduzem corretamente as energias dos orbitais ocupados de mais alta energia (HOMO) das moléculas e também que a energia dos demais orbitais é subestimada pelo HAM/3 e superestimada pelos métodos ab initio. Foi investigada a relação entre cargas atômicas e deslocamento químico encontrando-se tendência à linearidade para átomos de carbono nos cálculos HAM/3 e a mesma tendência para nitrogênio e carbono nos cálculos ab initio.

#### **Título: Síntese e Caracterização de Látex Copolimérico de Poli[estireno-co-(Metacrilato de Butila)]**

Aluno: André Luiz Herzog Cardoso

Orientador: Fernando Galembeck

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 1/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

A determinação da heterogeneidade de composição química entre partículas de látex copoliméricos é um problema importante, e para o qual não existem atualmente metodologias bem estabelecidas. Neste trabalho, a heterogeneidade de látex copoliméricos de poli[estireno-co-(metacrilato de butila)] foi determinada por centrifugação em gradiente de densidade, combinada às espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) e no infravermelho (IV). Este sistema foi escolhido devido à proximidade de densidade entre os homopolímeros correspondentes.

Os látex foram preparados segundo três procedimentos diferentes: i) adição simultânea dos dois monômeros [P(SBMA)]; adição de estireno, seguida de metacrilato [PS/PBMA]; iii) adição de metacrilato, seguida da adição de estireno [PBMA/PS].

O látex P(SBMA) e PS/PBMA, no equilíbrio isopícnico, mostram bandas simples, cobrindo densidades de  $\rho = 1,061 \pm 0,010 \text{ g/cm}^3$ . O látex PBMA/PS foi resolvido em duas bandas, cujas densidades no ponto máximo são  $\rho = 1,070$  e  $\rho = 1,059 \text{ g/cm}^3$ .

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H das frações superior e inferior dos látex P(SBMA) e PS/PBMA são qualitativamente idênticos, mas quantitativamente diferentes, com heterogeneidades em composição química de aproximadamente 3 e 9%, respectivamente. Os espectros das frações dos látex PBMA/PS apresentam diferenças quantitativas e qualitativas, na região associada às absorções dos prótons pertencentes à cadeia principal do polímero.

#### **Título: Determinação por Cromatografia Gasosa de Alguns Poluentes Halogenados Pouco Voláteis em Água**

Aluno: Eduardo Caraseck da Rocha

Orientador: Antonio L. Pires Valente

Área: Química Analítica

Data de Defesa: 10/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Foram determinados valores das variáveis Temperatura do detector e Vazão de Gás para otimização da sensibilidade de um detector por captura de elétrons para pesticidas, analisados individualmente e misturados. Técnicas quimiométricas foram utilizadas em sequência. O Fatorial Completo estabeleceu a tendência da influência dessas variáveis sobre as sensibilidades. O Simplex gerou valores próximos daqueles que fornecem a máxima sensibilidade do DCE. Com Superfície de Resposta foi definido valores de Temperatura e Vazão de Gás que fornecem a melhor resposta do detector por pesticida. Superfície de Resposta determinou valores de Temperatura e Vazão que permitem a melhor sensibilidade do DCE para a mistura desses compostos.

Para quantificação dos picos cromatográficos assimétricos obtidos nos estudos foi testada uma modificação da metodologia computacional de cálculo de áreas de picos. Convencionalmente as áreas são obtidas somando-se os sinais compreendidos entre o início e o fim do pico. Na modificação, a integração dos sinais é feita entre o início e o máximo do pico. Os dois métodos foram comparados, concluindo-se que a modificação melhora as características de curvas de calibração.

Para a amostragem com pré-concentração dos pesticidas em águas e solos foi construído um micro-extrator de vidro, que está sendo testado.

#### **Título: Degradação Oxidativa de Ligninas pelo Sistema Biomimético GIF**

Aluno: Marcello Moreira Santos

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 25/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Estudou-se um modelo de metano-monooxigenase [Sistema Gif (GoAgg - FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (GoChAgg - CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) em piridina/CH<sub>3</sub>COOH] para a degradação oxidativa, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de ligninas Acetosolv e Organocell. Os produtos obtidos foram identificados e semi-quantificados por CG/EM e analisados por infravermelho.

O sistema foi mantido à temperatura ambiente com 6 h de reação, variando-se a atmosfera reacional, o tempo de pré-tratamento e a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Obteve-se como produtos de degradação compostos fenólicos, principalmente fenol, guaiacol e siringol. Observou-se a formação de produtos de acoplamento solvente-solvente (dipiridilas). O sistema GoAgg apresentou melhores resultados do que o sistema GoChAgg. A massa de resíduo (1 a 3g), tanto para o sistema GoAgg quanto para o GoChAgg, para as duas ligninas, é tipicamente maior do que a massa de lignina utilizada, evidenciando reações de acoplamento entre as ligninas e o solvente. Para avaliar a existência de efeito sinérgico utilizou-se conjuntamente sais de Fe e Cu em proporções variadas. Os melhores resultados foram obtidos com relação molar Fe/Cu de 0,5:0,5 até 500 mg de produtos fenólicos e até 200 mg de produtos piridínicos.

Com a finalidade de minimizar a formação de produtos de acoplamento solvente-solvente, bem como lignina-solvente, empregaram-se outros solventes apróticos, porém com rendimentos inferiores. Os resultados mostram que este sistema não é adequado para o branqueamento de polpa celulósica, mas pode, com melhorias, ser utilizado na produção de fenóis, insumos para resinas fenólicas.

#### **Título: Estudo de Quatro Espécies do Gênero *Aspidosperma* por CG/EM**

Aluno: Arildo José B. Oliveira

Orientador: Luzia Koike

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 2/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Este trabalho se constitui no estudo dos alcalóides indólicos (AI) de quatro espécies do gênero *Aspidosperma* a saber, *A. pyricollum* Muell. Arg., *A. olivaceum* Muell. Arg., *A. pyriforme* Martins e *A. polyneuron* Muell. Arg., por Cromatografia Gasosa Espectrometria de Massa.

Para a utilização desta técnica a nível de identificação estrutural é necessário o uso de padrões. Para tanto foi feito um estudo fitoquímico das cascas da espécie *A. pyricollum* Muell. Arg., e foram isolados oito padrões cujas estruturas foram identificadas por métodos físicos convencionais e RMN de alta resolução. Os compostos Éster metílico do ácido 4-metoxi-3-amino benzóico **283**, N-Desmetil-uleína **36**, e Sitsiriquina **139**, não haviam sido isolados nesta planta. A estrutura inédita 17-metil-uleína foi identificada e sua estrutura foi determinada por RMN de <sup>13</sup>C.

Na análise por CG/EM das quatro espécies, pôde-se detectar em maior concentração àqueles isolados fitoquimicamente e além disso, foram detectados outras dezenas de AI, estas informações poderão auxiliar nos estudos quimiosistemáticos. Outro resultado interessante foi à análise das duas espécies sinônimas (*A. pyricollum* e *A. olivaceum*) que pelos resultados obtidos confirma a hipótese de Aparício P. Duarte que as classifica como espécies distintas.

Esta técnica poderá também trazer benefícios na seleção de plantas que contenham AI com atividade farmacológica reconhecida, bem como na análise de AI em controle de qualidade de plantas medicinais.

#### **Título: Oxidação Biomimética de Cicloexano por Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Sais de Cobre (II)**

Aluno: Ricardo Pereira

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 4/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Cicloexano foi oxidado pelo sistema GoChAgg (piridina, sal de cobre(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à temperatura ambiente, produzindo unicamente cicloexanona. Estudou-se a influência da temperatura, das quantidades de substrato, de oxidante e de catalisador e da presença de água, ácido acético e dos diferentes contra-íons no meio reacional. Com 15 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 mmol de cicloexano, 28 mL de piridina e 1,0 mmol de cloreto cúprico,



obteve-se 2,4 mmol de ciclohexanona com 32% de eficiência em 30 min de reação. Acumulando produtos, com a adição repetitiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a cada 30 min, obteve-se 0,22 M de produtos oxidados em 120 min, mas a seletividade diminuiu com formação de 15% de cicloexanol. Após 6 acumulações, o sistema tornou-se inativo, com separação de fases. Usando *ter*-butilhidroperóxido como oxidante, o sistema produziu inicialmente cicloexeno (produto principal, 63%) e, após 1 h de reação, ciclohexanona (34%) e cicloexanol (3%), terminando após 4 h com 78% de eficiência. Nas acumulações, obteve-se um máximo de 0,5 M de produtos oxidados em 16 h. Subprodutos clorados indicaram incorporação de nucleófilos ao hidrocarboneto. A partir dos resultados, foi proposto um mecanismo para a reação.

#### **Título: Estudos Teóricos de Modelos de Eletronegatividade para Intensidades Vibracionais**

Aluno: Paulo Henrique Guadagnini

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Área: Físico-Química

Data de defesa: 7/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Neste trabalho foram efetuados cálculos *ab initio* de tensores polares para um conjunto de 12 moléculas de fluoro- e clorometanos. As derivadas dipolares médias para este grupo de moléculas (experimentais e calculadas utilizando funções de onda *ab initio*) mostram uma elevada correlação linear com as cargas atômicas calculadas segundo o método de equilíbrio de cargas. A análise dos tensores polares dos átomos de carbono nestas moléculas em termos de contribuições de carga, fluxo de carga e *overlap* indica que esta correlação é determinada pela componente de carga no caso dos fluorometanos (incluindo CH<sub>4</sub>) e pela componente de fluxo de carga no caso dos clorometanos. As cargas efetivas e derivadas dipolares médias para os átomos terminais nos halometanos são altamente transferíveis e diretamente correlacionados com as eletronegatividades destes átomos. Para os átomos de carbono uma correlação linear significativa é observada entre as cargas efetivas e as médias das eletronegatividades dos átomos terminais. Estes últimos resultados foram utilizados no estudo de um modelo para previsão semi-quantitativa de somas de intensidades vibracionais a partir de eletronegatividades atômicas, obtendo-se resultados satisfatórios. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a derivada dipolar média é uma definição adequada de carga atômica.

#### **Título: Cargas Atômicas (Um Novo Modelo): Implementação Computacional e Aplicações**

Aluno: Alexandre Araújo de Souza

Orientador: Márcia Miguel Castro Ferreira

Área: Físico-Química

Data de defesa: 9/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O presente trabalho trata da implementação computacional e de aplicações a nível Hartree-Fock de um novo modelo de cargas atômicas, derivado da partição de tensores polares atômicos (TPA) em contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo atômico e fluxo de dipolo homopolar. Neste modelo, as cargas atômicas são definidas como uma invariante (1/3 do traço) do tensor total de carga, o qual é dado pela adição da parte de carga do tensor de fluxo de dipolo homopolar ao tensor (diagonal) de cargas de Mulliken. Além disto, os resultados obtidos por este novo modelo podem ser comparados com os resultados obtidos a partir da definição de cargas atômicas de Cioslowski, que considera as cargas como uma invariante do TPA. A implementação computacional foi feita mediante a elaboração de programas, escritos em FORTRAN, que lêem os devidos resultados do pacote *ab initio* GAMESS 93 e calculam os respectivos tensores totais de carga para os átomos de uma molécula. Foram feitos cálculos de cargas atômicas, através de novo modelo, para moléculas pequenas contendo átomos do segundo e do terceiro períodos da Tabela Periódica (em especial, os rotâmeros do ácido nitroso HONO). Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com os modelos de Mulliken, Cioslowski e do potencial eletrostático. As correções efetuadas sobre as cargas de Mulliken, decorrentes deste novo modelo de cargas mostraram-se, em geral, na direção certa. O novo modelo mostrou-se adequadamente estável à mudança no conjunto de base empregado no cálculo.

#### **Título: Construção de um Reator para Polimerização de Ziegler-Natta e Testes com Catalisadores Convencional e Heterogeneizados em Óxidos Metálicos.**

Aluno: Marcos Antônio Nobre

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 11/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Construiu-se um reator para polimerização de etileno pelo processo Ziegler-Natta. O reator possui capacidade de 1 L e foi confeccionado com vidro "pirex". O sistema está acoplado a um banho termostatizado, que controla a temperatura na faixa de 0°C a 100°C, e possui agitador mecânico com velocidade variável.

O catalisador de Ziegler usado para testar a funcionalidade do reator foi o tetracloreto de titânio junto com o co-catalisador trietilalúminio (TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub>), numa razão [Ti]:[Al] igual a 1:10. A atividade obtida foi de 80 kg PE/mol Ti.h.bar, que é um valor compatível ao esperado para catalisadores de Ziegler de primeira geração. Para heterogeneizar o catalisador utilizaram-se óxidos de lantânio, magnésio, titânio, zinco e vanádio. A superfície dos suportes foi ativada por redução com butil-lítio em heptano. Em seguida, adicionou-se tetracloreto de titânio ao óxido ativado (1 mmol/g suporte), que foi posteriormente lavado por 3 h com heptano em um extrator Soxhlet. Observou-se que a atividade destes catalisadores depende da basicidade da superfície do suporte. O melhor resultado foi obtido com o catalisador suportado em óxido de titânio (8300 kgPE/mol Ti.h.bar).

#### **Título: Estudo Vibracional Infravermelho dos Compostos Tetrafluorborato de Potássio, Rubídio e Césio. Efeitos Estruturais no Estado Sólido**

Aluno: Luis Henrique Mendes Silva

Orientador: Yoshiyuki Hase

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 14/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Os compostos de tetrafluorborato de potássio, rubídio e césio foram sintetizados com abundância natural de boro (<sup>11</sup>B=80,4% e <sup>10</sup>B=10,6%) e enriquecidos em 97% de <sup>11</sup>B, tendo sido obtidos espectros infravermelho por transformada de Fourier de amostras policristalinas, com o objetivo de estudar os efeitos dos diferentes cátions, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup> no espectro destes compostos. Os dados espectrais observados foram discutidos baseando-se nas razões isotópicas dos números de onda, devido às substituições <sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B, e pela comparação com os resultados da análise de grupo de fator e da análise de coordenadas normais.

Os resultados indicaram que o acoplamento devido ao campo de correlação é fraco nestes compostos, possibilitando que os espectros dos mesmos fossem interpretados baseando-se apenas no efeito de sítio, que apesar de uma diferença estrutural entre os compostos com diferentes cátions os espectros obtidos foram muito parecidos, sugerindo assim que os efeitos nos espectros vibracionais devido a estes cátions são muito semelhantes.

#### **Título: Síntese do ENT-AMBROX e de Derivados Odoríferos de Ambergriis e Estudo Sobre a Síntese do Ent-eperuol**

Aluno: Fabiola M. Nobre Nunes

Orientador: Paulo M. Imamura

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 24/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O ácido copálico é um dos principais constituintes químicos presente na fração ácida do óleo de copaíba. Dentro da linha de pesquisa que o grupo vem trabalhando, isto é, utilização do ácido copálico como sinton quiral em síntese orgânica, foram desenvolvidos dois projetos: a) síntese de derivados odoríferos de ambergriis como: *ent*-ambrox<sup>®</sup>, *ent*-(8)-epi-ambracetol e dois óxidos epiméricos em C-13 de *ent*-8(α),13-epoxi-14,15-dinorlabdano; b) estudo sobre a síntese do *ent*-eperuol.

O interesse pela síntese de derivados de ambergriis surgiu devido a grande utilização dos mesmos como valiosos ingredientes de fragrâncias finas em perfumaria, e pela acentuada propriedade olfativa e fixativa. A síntese do *ent*-ambrox foi efetuada em 5 etapas (5%) o *ent*-(8)-epi-ambracetol em 3 etapas (12%) e os dois óxidos em 4 etapas (5% e 6%), todos a partir do copalato de metila.

No segundo projeto foram feitas as primeiras investigações sobre a síntese enantiosseletiva do dinorlabdano *ent*-eperuol. O principal objetivo de síntese deste composto seria a de fazer um estudo detalhado de RMN <sup>13</sup>C do produto sintético para determinar a estereoquímica do C-13, e depois fazer comparação da rotação óptica com o do eperuol para estabelecer a configuração absoluta do produto natural.

#### **Título: Separação de uma Mistura de Compostos Digitálicos em Escala Semi-Preparativa Através de Cromatografia Líquida por Deslocamento**

Aluno: Regina C. Costa Mesquita Micaroni

Orientador: Carol H. Collins

Área: Química Analítica

Data de Defesa: 28/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Um estudo da aplicação da técnica de cromatografia por deslocamento na separação semi-preparativa de uma mistura dos compostos digitálicos cardiotônicos: lanatosídeo C, digoxina e digitoxina foi conduzida. Após a realização dos testes de solubilidade e eluição em escala analítica, selecionou-se um sistema cromatográfico que empregava octadecilsilano (Zorbax ODS) como fase estacionária e uma mistura metanol/água 80:20 ou 65:35 como fase móvel. Selecionou-se octanol e hexanol como deslocadores, os quais foram empregados em concentrações de 13,6 a 74,4 mg/mol na fase móvel. Fez-se as medidas das isotermas destes deslocadores, assim como a dos componentes da mistura. Nos ensaios de deslocamento fez-se o estudo da variação de diversos parâmetros, a saber: comprimento da coluna, concentração do deslocador, temperatura e volume de amostra. Os resultados de deslocamento foram comparados com o da eluição sobrecarregada, nas mesmas condições, e elucidam as diferenças entre as duas técnicas, mostrando a grande potencialidade de aplicação da técnica de deslocamento na separação preparativa de compostos de interesse farmacológico em equipamentos utilizados para análise.

#### **Título: Estudo da Inclusão Molecular de Produtos de Interesse Farmacológico Utilizando Ciclodextrinas**

Aluno: Antonio Micaroni

Orientador: Profa. Dra. Inês Joeques

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 2/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O praziquantel é um potente agente anti-helmíntico administrado por via oral. Sua baixa solubilidade em água (40mg/100ml a 25°C) dificulta o desenvolvimento de uma formulação efetiva assim como sua absorção no organismo. Como solução para estes problemas, o microencapsulamento com ciclodextrinas, chamado de inclusão molecular, aparece como solução adequada.

Foi determinado que o praziquantel (PZ) forma complexos de inclusão 1:1 em solução aquosa e em estado sólido com  $\beta$ -ciclodextrina, hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina e  $\gamma$ -ciclodextrina. A complexação em solução foi estudada utilizando diagramas de solubilidade e métodos espectrais e de ressonância magnética nuclear de prótons, enquanto no estado sólido, a calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura foram os métodos preferidos. As constantes de formação destes complexos foram determinadas e possuem os seguintes valores: 101, M<sup>-1</sup> ( $\beta$ -CD), 572,7 M<sup>-1</sup> ( $\beta$ -CDHP) e 1,4 M<sup>-1</sup> ( $\gamma$ -CD).

Um complexo de inclusão de PZ com ciclodextrinas, no estado sólido, foi preparado utilizando-se técnicas de liofilização, mistura sólida e co-precipitação. Estes complexos sólidos demonstraram bons perfis de dissolução em comparação com a droga livre.

A estabilidade térmica e a oxidação foi avaliada. Nenhuma alteração significativa foi observada, demonstrando a estabilidade destes complexos sob condições oxidantes e térmicas extremas.

#### **Título: Complexos $\alpha$ -Diimínicos de Platina (II)**

Aluno: Alba Denise de Queiroz Ferreira

Orientador: Gilson Herbert Magalhães Dias

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 21/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Novos complexos bis-cloro e dicarboxilatos ( $\alpha$ -diimina) platina (II) foram sintetizados. Como ligante neutro foram utilizados heterocíclicos  $\alpha$ -diimínicos derivados de fenantrolina, 2,2'-bipiridina, triazina e pirazina: 2,3-bis(2-piridil)pirazina (DPP); 2,2':4',2'':6'',2''-quaterpiridina (QTPY); 2,2'-bipiridina-6,6'-cetona; 4,4'-difetil-2,2'-bipiridina (DFBY); 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina (DMBY); 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10 fenantrolina (batocuproína-BCP); 2[5,6-Bis(4-sulfofenil)-1,2,4-triazina-3-il]-4-(sulfofenil)piridina (STSPY) os ligantes aniônicos etilmalonato (ETMAL) e 1,1'-ciclobutano dicarboxilato (CBDCA). Como precursores utilizou-se: [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [Pt(COD)Cl<sub>2</sub>] e [Pt(DPP)Cl<sub>2</sub>] (DMSO = dimetilsulfóxido, COD = 1,5-cicloocadieno, A =  $\alpha$ -diimina. Foram sintetizados os complexos [Pt(DPP)Cl<sub>2</sub>], [Pt<sub>2</sub>(DPP)Cl<sub>4</sub>], [Pt(DPP)(CBDCA)], [Pt(DPP)ETMAL], [Pt<sub>2</sub>(DPP)(CBDCA)<sub>2</sub>], [Pt(QTPY)(ETMAL)], [Pt(QTPY)(CBDCA)], [Pt<sub>2</sub>(QTPY)(CBDCA)<sub>2</sub>], [Pt(BCP)(CBDCA)], [Pt(STSPY)(CBDCA)], [Pt(BIPYCE)(CBDCA)], [Pt(BIPYCE)(ETMAL)], [Pt(DMBY)(ETMAL)], [Pt(DMBY)(CBDCA)]. [Pt(DFBY)(ETMAL)], [Pt(DFBY)(CBDCA)] e

[Pt<sub>2</sub>(COD)(DPP)(ETMAL)](ETMAL). O processo de transferência de elétrons entre os centros metálicos nos derivados dicarboxilatos de DPP foi avaliado por experimentos de voltametria cíclica. Testes preliminares de inibição enzimática foram realizados para alguns compostos.

#### **Título: Transformação Metatética de Óleos Vegetais em Insumos para Indústria de Surfactantes**

Aluno: Dalmo Mandelli

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 30/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

A metatése de ésteres metílicos insaturados permite a obtenção de diversos produtos de interesse para a indústria química. Entretanto, a atividade catalítica nas reações de metatése envolvendo olefinas funcionalizadas é bem menor do que a apresentada em reações com olefinas não-substituídas, visto que o grupo funcional se coordena ao sítio do catalisador, desativando-o.

Na metatése do oleato de metila, catalisada por Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ativado por Sn(Bu)<sub>4</sub> empregando-se uma razão molar oleato/Re $\approx$ 120, obteve-se após 2 h, 47% de conversão, com seletividade maior que 95% para os produtos 9-octadeceno e 9-octadecenodionato de dimetila. Este sistema foi modificado pela adição de diversos óxidos. Somente o óxido de boro propicia um pequeno aumento na velocidade inicial da reação. Estudou-se o sistema Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6%) através de um planejamento fatorial fracionário 2<sup>4-1</sup> avaliando-se as variáveis pressão de etileno, temperatura de reação, temperaturas de calcinação e ativação do catalisador na etenólise do oleato de metila. Os sistemas Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6%) e Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram reciclados através de calcinação, não observando-se perda significativa de atividade após cinco ciclos catalíticos. Efetuou-se um estudo comparativo da etenólise do oleato de metila para os sistemas catalíticos Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> suportados em SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O sistema CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possibilitou a conversão de 66% do oleato de metila, trabalhando-se com 30 bar de pressão de etileno. Porém este catalisador não pode ser regenerado.

#### **Título: Morfologia de Blendas de Copolímero Bloco e Homopolímeros**

Aluno: Márcia Cristina Branciforti

Orientador: Maria do Carmo Gonçalves

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 5/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O crescente interesse em misturas de polímeros tem como objetivo principal a obtenção de materiais com propriedades diferentes e, em muitos casos melhores que os polímeros puros, devido à capacidade de combinar as propriedades dos vários polímeros formadores da blenda.

O trabalho teve como objetivo caracterizar as morfologias de equilíbrio de misturas de copolímero tribloco do tipo ABC e homopolímeros e copolímero dibloco do tipo AB. As técnicas utilizadas para a caracterização morfológica são microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de raios-X a baixa e ultra-baixa ângulos. Foram caracterizadas distintas morfologias para as diferentes composições das blendas estudadas.

#### **Título: Verificação Experimental e Modelagem Teórica de um Novo Tipo de Estruturas Dissipativas**

Aluno: Cesar Alexandre de Mello

Orientador: Fernando Galembeck

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 7/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Sistemas longe do equilíbrio termodinâmico podem transformar parte da energia a ele fornecida em comportamentos ordenados espacial e/ou temporalmente denominados estruturas dissipativas. As estruturas dissipativas estudadas neste trabalho são obtidas em experimentos de osmocentrifugação zonal de soluções concentradas de azul de dextrana e o que visualmente se observa é uma série de estrias azuis paralelas, próximas à base da cela de osmossedimentação.

As estrias foram obtidas aplicando-se sobre um gradiente de densidade, de solução aquosa de sacarose e Ficoll, auto-gerado em cela de osmossedimentação, uma alíquota de uma solução aquosa concentrada de azul de dextrana. A cela assim carregada era levada a uma centrífuga refrigerada de

caças basculantes: em intervalos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos a centrífuga era parada e a cela de osmossedimentação, cuidadosamente removida, era fotografada. As estrias foram visualmente contadas. Os experimentos foram executados segundo um plano fatorial em dois níveis, onde as variáveis exploradas foram: campo centrífugo, volume da alíquota de azul de dextrana e concentração da solução de azul de dextrana.

Foi proposto um mecanismo para formação das estrias segundo o qual estas são formadas devido ao adensamento, por ultrafiltração, na região próxima à base da alíquota de azul de dextrana posta sobre o gradiente de densidade na cela de osmossedimentação.

**Título: Parte I - Contribuição ao Conhecimento Químico dos Óleos Essenciais de Plantas do Nordeste - *Capparis flexuosa* L. Parte II - Estudo da Autoxidação do  $\beta$ -Cariofileno em Óleos Essenciais.**

Aluno: Nilce Viana Gramosa

Orientador: Telma Leda Gomes de Lemos

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 2/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

**Parte I:** Este trabalho relata o estudo químico do óleo essencial de folhas, sementes e casca do caule de *Capparis flexuosa* (Feijão Bravo) que após análises espectrométricas possibilitaram a identificação de quatro constituintes caracterizados como 4-metil-4-pentenonitrila, n-butil-isotiocianato, 3-metil-3-pentenoisotiocianato e 4-tiometil-tio-4-pentenonitrila.

A nitrila presente no óleo da casca foi submetida a reações de hidrólise e hidrogenação para obtenção dos respectivos ácido e amina, enquanto do isotiocianato, obteve-se o derivado tiouréia. Todos os constituintes dos óleos e os derivados obtidos foram analisados por: I.V., CGL-EM, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C.

O óleo essencial da casca do caule foi submetido a ensaios biológicos de atividade antimicrobiana contra microorganismos *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 29214), tendo apresentado atividade moderada contra os dois primeiros.

**Parte II:** Relata-se o estudo da autoxidação do  $\beta$ -cariofileno nos óleos essenciais de *Mircea sp.*, Copaíba comercial e Ata (*Annona squamosa*) potencialmente ricos em  $\beta$ -cariofileno.

Estes óleos essenciais foram analisados em CGL-EM periodicamente possibilitando o acompanhamento da reação de autoxidação, observando-se a transformação do  $\beta$ -cariofileno em seu óxido num período de aproximadamente 2 (dois) meses e meio.

As determinações estruturais foram realizadas através da comparação de dados espectrométricos encontrados na literatura com os dados obtidos experimentalmente.

Ensaio qualitativo de atividade antimicrobiana foram feitos com óleo essencial de Copaíba, obtendo testes positivos contra os microorganismos *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Escherichia coli* (ATCC 29214), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853).

**Título: Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste - *Alpinia speciosa* Schum (Zingiberaceae) e *Physalis angulata* (Solanaceae)**

Aluno: Carmem Lúcia Arruda de Oliveira

Orientador: Afrânio Aragão Craveiro e Maria Iracema Lacerda Machado

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 30/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

Nesta dissertação relata-se o estudo químico da espécie vegetal *Physalis angulata* L. O extrato hidroalcolóico das suas folhas foi submetido a diversos testes farmacológicos no laboratório de Farmacologia da U.F.C., apresentando significativa atividade anti-colinérgica. Da fração clorofórmica foi isolado um esteróide denominado PA-1 identificado anteriormente na literatura como Faisalina-E. Relata-se também a identificação dos constituintes químicos do óleo essencial das flores, folhas e rizomas de *Alpinia speciosa* Schum. Foram feitas revisões bibliográficas sobre os diversos constituintes químicos isolados anteriormente de espécies do gênero *Physalis*, bem como das substâncias presentes nos óleos essenciais de várias espécies de *Alpinia*.

**Título: Contribuição ao Conhecimento Químico de Óleos Essenciais de Plantas de Rondônia**

Aluno: Sâmia Maria Fernandes Machado

Orientador: Selene Maia de Moraes

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 5/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

Este trabalho apresenta o estudo químico do óleo essencial das folhas de algumas plantas da região Amazônica pertencentes às famílias:

**Compositae** (*Conyza sumatrensis*, *Porophyllum ruderales* e *Acanthospermum australe*), **Lauraceae** (*Licaria sp.*), **Piperaceae** (*Piper arboreum* var. *latifolia* e *piper hispidum*), **Monimiaceae** (*Siparuna guianensis*), **Myrtaceae** (*Myrcia bracteata*), **Guttiferae** (*Vismia guianensis*) e **Bignoniaceae** (*Pyrostegia dichotoma*).

Descreve-se ainda neste trabalho a preparação de C-prenil-resorcinol a partir de E-nerolidol, o principal componente do óleo essencial de *Siparuna guianensis*.

Elaborou-se também uma tabela de índices Kovats necessários na identificação dos constituintes dos óleos essenciais, com dados da literatura e dados obtidos neste trabalho.

**Título: Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste - *Xylopia sericea* St. Hill (Annonaceae)**

Aluno: Cláudio Augusto Gomes da Câmara

Orientador: Edilberto Rocha Silveira

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 28/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

Este trabalho descreve o estudo químico dos extratos hexânicos dos frutos, raízes e caule, e dos óleos essenciais das folhas, frutos, caule e raiz de *Xylopia sericea* St. Hill (Annonaceae), coletada na Serra de Guaramiranga - Ceará.

Análise dos óleos essenciais, obtidos por arraste com vapor d'água, das folhas, frutos, caule e raiz de *X. sericea* permitiu a identificação de 39 constituintes: Acetato de Bornila, Canfeno, p-Cimeno, 1,8-Cineol, Mirceno, Cis-Mirteno, Cis-Ocimeno, Trans-Ocimeno,  $\alpha$ -Pineno,  $\beta$ -Pineno, Linalol, Sabinen-2-ol,  $\gamma$ -Terpineno,  $\alpha$ -Terpineol, Trans-terpineol, 4-Terpineol, Alo-Aromadendreno, Aromadendreno,  $\alpha$ -Cadineno,  $\delta$ -Cadineno,  $\alpha$ -Cardinol,  $\beta$ -Cariofileno, Cipereno,  $\alpha$ -Copaeno,  $\alpha$ -cubebeno,  $\beta$ -Cubebeno,  $\beta$ -Elemeno,  $\gamma$ -elemeno,  $\delta$ -Elemeno, Elemol, espatulenol,  $\alpha$ -Gurjuneno,  $\gamma$ -Humuleno,  $\alpha$ -Ilangeneno,  $\gamma$ -Muuroleno, Cis-Nerolidol, Valenceno, Caureno e Rimueno.

O extrato hexânico dos frutos forneceu como principal constituinte o ácido Xylópico. Saponificação e metilação dos ácidos permitiu a caracterização dos ácidos Láurico (C12:0, 1,40%), Laurolêico (C12:1, 0,86%), Laurinolêico (C12:2, 3,56%), Mirístico (C14:0, 0,68%), Miristolêico (C14:1, 1,61%), Miristinolêico (C14:4, 1,68%), Palmítico (C16:0, 30,27%), Estearíco (C18:1, 27,07%), Linolêico (C18:2, 28,37%).

Os extratos hexânicos das outras partes da planta forneceram: 16 $\alpha$ -Hidroxi-Caurano, os ácidos Caurênico, Hibaênico e Traquilobânico.

A identificação dos constituintes foi realizada através de análise por CGL/EM, para os constituintes voláteis e ésteres metílicos, análise espectrométrica (IV, EM, RMN) e interconversão química das substâncias não voláteis. Dos constituintes isolados somente o ácido Xylópico mostrou atividade moderada contra o vírus HIV, de acordo com os protocolos do Instituto Nacional do Câncer (EUA).

**Título: Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste: *Croton rhamnifolius* (Euphorbiaceae)**

Aluno: José Helder Figueiras Júnior

Orientador: Edilberto Rocha Silveira

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 1/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

O presente trabalho de dissertação relata o estudo químico das cascas do caule de *Croton rhamnifolius* conhecido popularmente pela sinônimo de Quebra-faca, coletado no município de Salgueiro no estado de Pernambuco.

Do extrato hexânico da casca do caule foram isolados três novos diterpenos clerodânicos do tipo furânico caracterizados como: 17-carboxi-hardwiickiato de metila, 17-carbometoxi-3-hidroxi-hardwiickiato de metila, derivados do ácido hardwiickico e o 7-oxo-20-acetoxi-anoneno, derivado do anoneno, cuja estrutura foi baseada na análise dos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, além do lupeol, triterpeno pentacíclico da série dos lupanos.

No óleo essencial das folhas foram caracterizados: Tricicleno (0.24%),  $\alpha$ -Tujeno (1.91%),  $\alpha$ -Pineno (6.65%), canfeno (1.34%), Sabineno (8.88%),  $\beta$ -Pineno (0.69%),  $\alpha$ -Felandreno (11.68%), p-Cimeno (7.57%), 1,8-Cineol (19.35%), cis-Ocimeno (0.56%),  $\gamma$ -Terpineno (0.72%), Linalol (0.98%), Cânfora (0.38%), 4-Terpineol (0.70%),  $\alpha$ -Terpineol (1.57%), Borneol (0.39%),  $\beta$ -Elemeno (2.30%),  $\beta$ -Cariofileno (6.08%),  $\alpha$ -Humuleno (1.46%), Isocariofileno (1,10%),  $\gamma$ -Muuroleno (1.13%),  $\gamma$ -Elemeno (4.23%),  $\gamma$ -cadineno (1.40%), Óxido de Cariofileno (2.13%), Germacreno B (0.76%) entre outros não identificados.

A determinação estrutural dos constituintes isolados e seus derivados foram realizados através de métodos espectrométricos (E.M., I.V., RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C), cromatografia gás-líquido acoplada à espectrometria de massa,

transformações químicas e comparação com dados da literatura.

Testes farmacológicos dos extratos hexânico e etanólico bem como da substância denominada de CR<sub>7</sub>H-1 (17-carboxi-hardwiickiato de metila), mostraram fraca atividade biológica.

**Título: Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste: *Cnidoscopus phyllacanthus* (Euphorbiaceae)**

Aluno: Maílcar Fernandes Oliveira

Orientador: Telma Leda Gomes de Lemos

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 14/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

Esta dissertação relata o estudo químico dos constituintes presentes na casca do caule e casca da raiz de *Cnidoscopus phyllacanthus* Pax et Hoff (Euphorbiaceae), popularmente conhecida por Favela. Dispersa nos sertões do Nordeste do Brasil, o sertanejo utiliza folhas, cascas e frutos triturados da Favela no preparo de ração animal, enquanto a farinha obtida das sementes é rica em proteínas e sais minerais.

Para o isolamento e purificação dos constituintes químicos foram usadas técnicas de cromatografia (coluna de sílica gel, placa preparativa, etc) e recristalização. O extrato hexânico da casca do caule forneceu as seguintes substâncias: 12-metoxi-9(10-20)-abeo-16,17-bis-nor-abieta-8,10(20),11,13-tetraeno-7-ona; 3-β-O-dihidrocinamoil-lupeol; 3-β-O-cinamoil-lupeol; 3-β-O-hexanoil-lupeol, β-sitosterol e estigmasterol. Do extrato etanólico isolou-se o 12-hidroxi-9(10-20)-abeo-16,17-bis-nor-abieta-8,10(20),11,13-tetraeno e o açúcar cianogênico linamarin.

O estudo cromatográfico do extrato hexânico da casca da raiz permitiu o isolamento do ácido 3-β-O-acetilauritólico; do extrato etanólico obteve-se o glicosídeo do β-sitosterol.

A determinação estrutural dos compostos foi feita com base na análise dos dados espectrométricos fornecidos por I.V., RMN<sup>1</sup> e RMN<sup>13</sup>C, e E.M.

**Título: Síntese de Ribonucleosídeos Contendo como Bases Nitrogenadas 1,4-di-hidro-4-oxoquinolinas e Pirazolo [4,3-c]quinolin-3-onas.**

Aluno: Mara Rita Pereira de Oliveira

Orientador: Maria Cecília Bastos Vieira de Souza

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 30/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal Fluminense

A partir de derivados de Oxoquinolinas foram obtidos β-D-ribonucleosídeos por reação dos derivados quinolínicos previamente sinalizados com o derivado de ribose 1-acetil-2,3,5-tri-O-benzoil-β-D-ribofuranose na presença de ácido de Lewis como catalizador.

Pôde-se observar que a reação estava sujeita a impedimento estérico visto que a reação com 3-carboxi-6-metil-1,4-di-hidro-4-oxoquinolina para obtenção do nucleosídeo Ivb levou a um rendimento de 74%. Já o nucleosídeo derivado da 3-carboxi-8-metil-1,4-dihidro-4-oxoquinolina foi obtido com rendimento de 5%. A desproteção foi feita por tratamento do mesmo em solução metanólica de hidróxido de Sódio e foi efetuado com bom rendimento. A reação entre o nucleosídeo deste sistema 6-metil-oxoquinolíneo e hidrato de hidrazina levou a um novo nucleosídeo contendo como base nitrogenada o sistema pirazolo[4,3-c]quinolíneo.

Estas substâncias tiveram suas estruturas confirmadas por Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, espectrometria de massas e espectroscopia na região do IV.

**Título: Síntese de β-D-Ribonucleosídeos Derivados do Sistema 1H,6H/3,4;3,4-d/piridin-3-ona.**

Aluno: Salma Abdala Chaves

Orientador: Maria Cecília Bastos Vieira de Souza

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 10/93

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal Fluminense

Foram sintetizadas as bases nitrogenadas do tipo 1H,6H-dipirazolo[3,4-b:3',4'-d]piridin-3-ona. Uma vez obtidas estas substâncias, foram feitas tentativas de reação com um derivado da β-D-ribose, convenientemente substituído, por 3 diferentes métodos. Dentre estas, as reações que utilizaram a silição prévia das bases nitrogenadas e sua reação com 1-O-acetil-2,3,5-tri-O-benzoil-β-D-ribofuranose, na presença de cloreto estânico anidro como catalizador, foram efetivas na obtenção de nucleosídeos protegidos. Duas substâncias mostraram-se ativas frente à transcriptase reversa do HIV-1, sem serem tóxicas para as células normais. Todas as substâncias foram caracterizadas por RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C (1 e 2D), espectrometria de massas, espectroscopia nas regiões do IV e UV.

**Título: Síntese, Reações e Propriedades dos 1,2,4-Oxadiazóis**

Aluna: Analice Almeida Lima

Orientador: Rajendra Mohan Srivastava

Área: Química

Data de defesa: 28/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFPE

Neste trabalho, realizou-se um estudo a respeito dos 1,2,4-oxadiazóis, incluindo síntese, reações e propriedades destes compostos.

Inicialmente, sintetizou-se uma série de 3-aryl-5-propil-4,5-dihidro-1,2,4-oxadiazóis (50a-e) que foram os compostos-chaves deste trabalho. A partir da reação de 50a-e com o anidrido acético em piridina, produziu-se a série 2-acetil-3-aryl-5-propil-2,5-dihidro-1,2,4-oxadiazóis (57a-e), que posteriormente foi reduzida, usando o boroidreto de sódio, com a finalidade de obter uma série de 1,2,4-oxadiazolidinas (63a-e), porém, ao invés disso, produziu-se os 4,5-dihidro-1,2,4-oxadiazóis iniciais (50a-e). Realizando a oxidação dos compostos-chave (50a-e) com uma solução aquosa a 5% de hipoclorito de sódio ou com o dióxido de manganês em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteve-se os 3-aryl-5-propil-1,2,4-oxadiazóis (64a-e), que foram submetidos a uma reação de nitração com a mistura sulfo-nítrica, onde observou-se o ataque do íon nitrônio ao anel aromático ligado ao C-3 do heterocíclico, produzindo os compostos (70-76). Finalmente, a partir da reação dos 4,5-dihidro-1,2,4-oxadiazóis (50a-e) com o cloreto de benzoila em piridina, onde a proposta inicial era a de sintetizar a série 3-aryl-2-benzoil-5-propil-2,5-dihidro-1,2,4-oxadiazóis (77a-e), acabou-se por realizar um breve estudo a respeito da forma e produtos da decomposição observados nesta síntese, devido a instabilidade associada a estes compostos.

Os métodos espectroscópicos de Infravermelho, Ultravioleta e Ressonância Magnética Protônica foram empregadas para a determinação das estruturas dos compostos obtidos, bem como, o modelo de fragmentação pelo impacto eletrônico.

O teste de atividade antimicrobiana preliminar revelou uma atividade mais pronunciada para os compostos 50a-e e 57a-e, principalmente em relação aos microrganismos *Mycobacterium smegmatis*, *Monilia sitophila*, *Candida albicans* e *Staphylococcus aureus*.

**Título: Estratégias de Síntese para Cordiaquinona A**

Aluno: Claudemir Batalini

Orientador: Lothar Bieber

Área: Química

Data de defesa: 1/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFPE

Elaboramos via análise retrossintética roteiros alternativos para a síntese assimétrica do produto natural cordiaquinona A (12), um derivado naftoquinônico com a posição seis substituída e isolado de raízes da planta conhecida popularmente como "maria preta". Testando sequencialmente vários destes caminhos, tentamos a alquilação direta sob condições básicas de alguns dos materiais de partida disponíveis com derivados de 2-(2'-naftil)-etanol, ocorrendo apenas eliminação para 2-vinilnaftaleno no lugar da reação de substituição esperada. Eliminação foi também observada com o enolato estabilizado do tipo 1,3-dicarbonila. Tentativas de alquilação de silil-enol-éteres de lactonas e de pulegona catalisadas por ácido Lewis não levaram à eliminação mas produziram apenas produtos de substituição pelo halogênio do ácido de Lewis no composto naftalênico empregado. Dois outros caminhos também apresentaram resultados negativos pela dificuldade de preparação da matéria-prima necessária ou devido a intermediários instáveis. Por fim, o caminho envolvendo a abertura de um epóxido com o cuprato de lítio naftalênico se mostrou viável no composto modelo citronelol, resultando no acoplamento no sentido desejado, mostrando com isso ser este o caminho mais promissor para um acesso sintético à cordiaquinona A.

**Título: Estudo da Cinética Eletroquímica da Série 3-Aril-5-Etil-Δ<sup>2</sup>-1,2,4-Oxadiazolina**

Aluno: Roseli Rudnick Ueta

Orientador: Flamarion Diniz

Área: Química

Data de defesa: 13/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFPE

Neste trabalho foi investigada a oxidação eletroquímica de compostos pertencentes a série 3-aryl-5-etil-Δ<sup>2</sup>-1,2,4-oxadiazolina, com o objetivo de se verificar qual o efeito que modificações na posição 3 desta série teriam sobre os parâmetros cinéticos. As substâncias que possuem fenil, o p-clorofenil e o p-toluil como substituintes na posição 3, apresentam um comportamento semelhante em um dado eletrodo, contudo esse comportamento varia de eletrodo para eletrodo.

No sistema estudado com eletrodo de platina foram determinados a constante heterogênea de velocidade de transferência do elétron, o coeficiente de transferência, o coeficiente de difusão, o potencial de equilíbrio e a ordem de reação. Além disso foram identificados os produtos de reação,

permitindo a elaboração de um mecanismo reacional. A atividade eletroquímica verificada com eletrodo de ouro é sensível a modificação da superfície do eletrodo com polianilina. Esses resultados motivaram a elaboração de possíveis mecanismos reacionais na tentativa de se explicar o comportamento observado.

Os resultados obtidos com a determinação da constante heterogênea de velocidade, mostraram que esse parâmetro aumenta a medida que aumenta o caráter doador de elétrons do substituinte que ocupa a posição 3.

#### **Título: Cálculo de Acoplamentos em Sistemas Reduzidos a Dois Níveis**

Aluno: Maurício Domingues Coutinho Neto

Orientador: Alfredo Arnóbio da Gama

Área: Química

Data de defesa: 29/6/94

Instituição onde foi defendida: UFPE

O trabalho estuda a validade da aproximação de dois níveis e sua relação com a localização de estados doador e receptor em uma reação de transferência de elétrons. A análise se faz importante para caracterizar uma autêntica transferência de elétrons entre os estados de interesse. Para isto se utiliza o formalismo de funções de Green com um Hamiltoniano Hartree-Fock.

Inicialmente são estudadas moléculas simétricas, contendo pares isolados de nitrogênio, para investigar o comportamento destes como estados doador e receptor em processo de transferência de elétrons. Os resultados dos cálculos indicam que os pares isolados não satisfazem os requisitos necessários para funcionarem como estados doador e receptor localizados nas moléculas consideradas.

São estudados também sistemas nos quais átomos (ou íons) de Zinco estão ligados aos pares isolados dos nitrogênios das mesmas moléculas tratadas anteriormente. Neste caso, estados doador e receptor localizados sobre o metal, apresentam comportamento adequado para descrever uma transferência de elétrons e permitem prever o comportamento da ponte, atuando como intermediária no processo.

#### **Título: Investigação da Oxidação Eletroquímica de Álcoois, Aldeídos e Fenóis, em Eletrodos de Ouro, Platina e Grafite Vítreo Modificados por Polianilina e Átomos Eletrodepositados**

Aluna: Leda Cristina da Silva

Orientador: Flamarion Diniz

Área: Química

Data de defesa: 14/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFPE

Foi investigada através da voltametria cíclica, a oxidação eletroquímica de álcoois, aldeídos e fenóis, em eletrodos de grafite vítreo, ouro e platina, limpos e modificados com polianilina e/ou átomos eletrodepositados, em meio aquoso e não aquoso.

A reação dos álcoois e aldeídos, foi estudada com os eletrodos de ouro e platina em solução aquosa em três diferentes pH's. Nesse estudo, a modificação do eletrodo foi obtida com a eletrodeposição da polianilina. O comportamento dos voltamogramas para ambas as classes de compostos, revelaram processos controlados por adsorção.

O processo oxidativo dos fenóis foi estudado em mais detalhe. No caso do fenol, investigou-se sua oxidação em meio aquoso (em três pH's) e etanólico, com os eletrodos de ouro e platina, limpos e modificados pela polianilina e/ou átomos eletrodepositados de Ag e Cu. Foi realizado também um estudo espectroscópico nas regiões do UV-visível e do IV. Os resultados experimentais mostraram que a polianilina tratada com o fenol, é menos oxidada do que sem tratamento algum, o que provavelmente deve ter decorrido de uma interação entre o fenol e o polímero, possibilitando a proposta de uma reação química entre as duas espécies. Com o p-cresol, os estudos eletroquímicos em meio ácido aquoso e com os eletrodos de ouro e platina, revelaram um comportamento semelhante ao do fenol com respeito à polianilina, permitindo também a elaboração de uma reação química. O estudo com o p-metoxifenol e o N-acetil-p-aminofenol, foi realizado em meio ácido aquoso e metanólico, com os eletrodos rotatório de disco e anel de ouro e de grafite vítreo. A modificação do eletrodo foi obtida com a polianilina e/ou átomos eletrodepositados de Ag, Cu e Sn. Os resultados obtidos com o eletrodo rotatório modificado com a polianilina em metanol, indicam uma espécie de interação entre o polímero e os dois compostos fenólicos. Parâmetros cinéticos (coeficiente de transferência de elétrons e ordem de reação) foram determinados para o p-metoxifenol nos dois meios, e para o N-acetil-p-aminofenol apenas em metanol, com os eletrodos limpos e modificados com polianilina. Determinou-se o número de elétrons para a reação do p-metoxifenol em meio aquoso. A obtenção dos parâmetros cinéticos e do número de elétrons para o p-metoxifenol, permitiram a elaboração de um mecanismo de reação.

#### **Título: Orbitais de Fronteira na Carcinogênese Química**

Aluno: Marcelo Brito Carneiro Leão

Orientador: Antônio Carlos Pavão

Área: Química

Data de defesa: 25/7/94

Instituição onde foi defendida: UFPE

A diferença estrutural apresentada pelos diversos agentes carcinogênicos faz com que tentemos buscar propriedades eletrônicas que eventualmente possam identificar a atividade cancerígena. No capítulo 1 apresentamos uma breve discussão sobre a carcinogênese química, onde salientamos principalmente as formas de ação das substâncias carcinogênicas e o caráter eletrofílico destes agentes. Ressalta-se através destas análises a importância de se estudar o chamado "carcinógeno efetivo", isto é, o metabólito responsável diretamente pela interação com o DNA (ácido desoxiribonucleico), RNA (ácido ribonucleico) ou proteínas. A implementação deste estudo teórico foi feita utilizando-se as facilidades computacionais do DQF-UFPE e do NPD, onde realizamos cálculos de Mecânica Molecular, semi-empíricos e ab-initio (capítulo 2). Através da análise das energias dos orbitais de fronteira (capítulo 3) é possível qualificar e relacionar o caráter eletrofílico dos diversos agentes carcinogênicos (capítulo 4).

Neste estudo foram realizados cálculos para diversas classes de carcinógenos, bem como dos seus possíveis metabólitos, procurando-se destacar as classes mais estudadas experimentalmente. Foram realizados ainda cálculos das diversas formas tautoméricas das bases do DNA (RNA) para a identificação das mais estáveis. A partir dos resultados obtidos foi proposto um modelo de interação carcinógeno-substrato, levando-se em consideração as energias do HOMO (DNA, RNA, proteínas) e do LUMO (carcinógenos) e considerando a transferência de elétrons do substrato para a substância carcinogênica como etapa primária da carcinogênese química.

Por fim procurou-se, baseado no modelo proposto, identificar a possível atividade protetora de algumas substâncias, sendo analisada principalmente o caso da Vitamina C e seus metabólitos.

#### **Título: Desenvolvimento de um Sistema Potenciométrico de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) para Dosagem do Ácido Ascórbico Utilizando a Ascorbato Oxidase Imobilizada em Pérolas de Vidro**

Aluna: Isabel Duarte de Holanda Cavalcanti Marques

Orientadores: José Luiz de Lima Filho e Valdinete Lins da Silva

Área: Química

Data de defesa: 28/7/94

Instituição onde foi defendida: UFPE

Desenvolvimento de um Sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) para determinação do Ácido Ascórbico em fluidos biológicos, como sucos de frutas. A enzima ascorbato oxidase [E.C.1.10.32.3], extraída da *cucurbita máxima* e parcialmente purificada por precipitação com sulfato de amônio a 40-60% (p/v), foi imobilizada em pérolas de vidro alquilamina (poro = 500 Å, D = 80-120 mesh) utilizando glutaraldeído como agente bifuncional. Uma coluna de plástico (L = 8cm, D = 0,5cm) foi preenchida com a enzima imobilizada. A amostra de ácido ascórbico (180 µL), foi injetada no sistema e impulsionada pelo tampão citrato-fosfato (0,1 M, pH 6,0, EDTA 2 mM), numa vazão de 2,9 mL/min. atravessando a coluna enzimática, onde ocorre a reação de oxidação do ácido ascórbico, consumindo o oxigênio presente no meio proporcional a concentração do ácido. O decaimento da concentração de oxigênio foi continuamente detectado por um eletrodo de oxigênio potenciométrico de baixo custo, construído no próprio laboratório.

A concentração de proteínas imobilizadas nas pérolas de vidro foi de 4,0 µg/mg de suporte. O pH ótimo para a enzima imobilizada foi em torno de 6,0. A atividade específica da enzima imobilizada foi de 1,91 mM ac. asc. /min.mg de proteína. Neste sistema foi possível analisar em torno de 50 amostras por hora, com um desvio padrão de 1%, numa faixa linear de 0,05 a 3,0 mM de ácido ascórbico. A coluna enzimática foi utilizada durante dois meses, realizando-se 600 determinações sem nenhuma perda considerável da atividade. Este sistema foi aplicado na determinação do ácido ascórbico nos seguintes sucos de frutas concentrados comerciais: acerola (*Malpighia coccifera L.*), 41,20 mM; cajá (*Anacardium occidentale L.*), 13,40 mM; graviola (*Annona cearensis Barb. Rodr. L.*), 0,90 mM; pitanga (*Myrcia ramulosa D.C.*), 0,066 mM; cajá (*Spondias lutea brasiliensis*), 0,60 mM.

Utilizando o conhecimento teórico do sistema associado a dados experimentais, foi desenvolvido um modelo matemático baseado no trabalho de Lilly e Hornby (1966): sendo, posteriormente, utilizado no desenvolvimento de um programa em Turbo-Pascal, visando um melhor entendimento do sistema, bem como sua otimização.

## TESES DE DOUTORAMENTO

### **Título: Microscopia de Varredura Eletroquímica: Estudo do Fluxo de íons na Interface Sólido/Líquido.**

Aluno: Maria Helena Troise Frank

Orientador: Dr. Pécio Augusto Mardini Farias

Área: Química Analítica

Data da Defesa: 29/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: PUC/Rio

Microeletrodos e a técnica de Microscopia de Varredura Eletroquímica (SECM) foram utilizados para monitorar potenciometria e amperometricamente o fluxo de íons em interfaces sólido/líquido. Em particular, investigou-se os fluxos de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$  na interface entre um filme eletropolimerizado de polianilina e solução. Os fluxos de  $\text{Cl}^-$  foram monitoradas potenciometricamente enquanto os de  $\text{H}^+$  foram acompanhados amperometricamente. Os experimentos potenciométricos para o estudo dos fluxos de  $\text{Cl}^-$  constituem-se nos primeiros de gênero reportados na literatura, e demonstraram a possibilidade de ampliar a faixa de aplicações do SECM a situações nas quais a detecção amperométrica não é viável. Incluiu-se um estudo da resposta amperométrica de estado estável de microdiscos de Pt para uma série de raios de microdiscos, concentrações de HCl e de NaCl com o propósito de suportar o princípio da medida amperométrica da concentração de  $\text{H}^+$  com um microeletrodo. Os resultados apresentados fornecem evidência direta da influência da força iônica (sob pH constante) nos mecanismos do filme, e em particular na relação entre os comportamentos de  $\text{H}^+$  na interface filme/solução e o de elétrons na interface filme/eletrodo. As potencialidades da técnica para o acoplamento do fluxo de íons foram também investigadas com outros substratos, além da polianilina. Este trabalho demonstrou a viabilidade e a sensibilidade do modo de voltametria ponta-substrato do SECM para o estudo do fluxo de íons na interface sólido/líquido. Mais, ele confirma a validade do monitoramento do transporte de íons através de uma interface como um meio para investigar as propriedades de corpo de um material eletroativo.

### **Título: Efeito da Estrutura e Composição Sobre as Propriedades Físicas e Químicas de Copolímeros Graftizados de Poli(Metacrilato de Metila) Poli(Óxido de Propileno-b-Óxido de Etileno)**

Aluno: Elizabete Fernandes Lucas

Orientador: Clara Marize Oliveira

Área: Físico-Química de Polímeros

Data da defesa: 17/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Três tipos, estruturalmente diferentes, de copolímeros graftizados de poli(metacrilato de metila) com poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) foram preparados por reação entre metacrilato de metila e três macromônmeros distintos: metacrilato de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno), metacrilato de poli(óxido de propileno-b-óxido de etileno) e metacrilato de poli(óxido de etileno)-bloco-poli(óxido de propileno)-bloco-poli(óxido de etileno). Os macromônmeros foram preparados por reação entre os referidos polióxidos e cloreto de metacrilofila. A preferência de incorporação de macromônmero ao copolímero foi analisada. Os copolímeros graftizados foram caracterizados e suas propriedades térmicas e capacidade de adsorção na interface água/tolueno foram avaliadas.

### **Título: Influência de Oligo (Ciclo Pentadieno) Hidrogenado nas Características Morfológicas, Mecânicas e Térmicas de Sistema Binários e Ternários à Base de Polipropileno Isotático e Polietileno de Alta Densidade.**

Aluno: Luiz Cláudio Mendes

Orientador: Professora Eloisa Biasotto Mano

Área: Tecnologia de Polímeros

Data da defesa 18/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Misturas binárias e ternárias de alguns produtos comerciais como polipropileno isotático (iPP), polietileno de alta densidade (HDPE) e oligo(ciclopentadieno) hidrogenado (HOCP) foram preparadas pela técnica de fusão. Os sistemas estudados foram iPP/HOCP, HDPE/HOCP, iPP/HDPE e (iPP/HDPE)/HOCP. Foi verificado que os sistemas iPP/HOCP e HDPE/HOCP eram parcialmente miscíveis. O sistema ternário apresentava algumas propriedades de ambos os sistemas binários. A presença de HOCP aumenta o módulo de Young e modifica a morfologia do sistema iPP/HDPE.

### **Título: Modificação Química de Elastômeros EPDM com Anidrido Maleico**

Aluno: Maria Inês Paes Ferreira

Orientador: Professora Fernanda M. B. Coutinho

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 16/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Três tipos de elastômeros EPDM foram modificados com anidrido maleico (MAH) através de processo em massa, empregando peróxidos orgânicos como iniciadores. A graftização foi conduzida em câmara de mistura do plastógrafo Haake System 40, utilizando planejamento estatístico de experimentos. Através da análise estatística foi possível detectar a influência e os efeitos de interação das diversas variáveis de processo na eficiência de graftização e na extensão relativa de oxidação. Visando a otimização das condições reacionais bem como o controle das reações laterais, foram usados estabilizadores, doadores de elétrons e diferentes iniciadores. Assim conseguiu-se obter elevadas eficiências e redução da degradação da borracha. O EPDM modificado, caracterizado por FT-IR, TGA, DSC,  $^{13}\text{C-NMR}$ , foi misturado com poliamidas e óleos lubrificantes para testes de aplicação e comparação com EPDMs graftizados comerciais.

### **Título: Comportamento de Nitrogênio do Solo em Cronossequência de Florestas-Pastagens em Rondônia**

Aluno: Marisa de Cássia Piccolo

Orientador: Prof. Dr. Carlos Clemente Cerri

Área: Energia Nuclear na Agricultura

Data da Defesa: 17/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: CENA/USP

As concentrações de nitrogênio inorgânico do solo e as taxas líquidas de mineralização e nitrificação foram comparadas durante a estação seca, em uma cronossequência de floresta de terra firme e pastagens de 3, 9 e 20 anos de implantação. A pesquisa foi realizada na Amazônia ocidental brasileira, no Estado de Rondônia, com a finalidade de conhecer a influência da conversão da floresta em pastagem na dinâmica do nitrogênio do solo. A camada superficial (0 a 10cm) do solo, sob condições de floresta, apresentou maiores quantidades de nitrogênio inorgânico do que sob pastagem. Na floresta, as quantidades de nitrogênio na forma de nitrato foram iguais ou maiores que aquelas na forma de amônio, e nas pastagens, o amônio foi a forma dominante de nitrogênio inorgânico. As taxas líquidas de mineralização e nitrificação de nitrogênio foram maiores em solos sob condições de floresta do que sob pastagem. Não foram observadas diferenças nas taxas líquidas de mineralização e nitrificação do nitrogênio entre as pastagens com diferentes tempos de implantação. Na comparação entre incubações em laboratório com amostra de solo peneirado e no campo com amostra de solo indeformado em tubo de cloreto de polivinil (PVC), as primeiras apresentaram as maiores taxas líquidas de mineralização e nitrificação do nitrogênio. As taxas mais elevadas foram quantificadas em 7 dias de incubação em comparação aos períodos mais longos de incubação. A separação das raízes do solo, particularmente naqueles sob pastagens, pode ter causado o aumento das taxas de imobilização e reduzido as taxas líquidas de mineralização do nitrogênio em tubos de PVC com amostra de solo indeformado. Concluiu-se que o melhor método para comparação das taxas líquidas de mineralização e nitrificação do nitrogênio mediante a cronossequência de floresta e pastagem, foi a incubação por 7 dias em laboratório com amostra de solo peneirado. As taxas de nitrificação em solos sob floresta sugeriram um potencial de perdas de nitrato pelos processos de lixiviação e emissão de gases.

### **Título: Nitrato no Solo e Acúmulo de N pelo Milho (*Zea Mays* L.) Fertirrigado**

Aluno: Luis Henrique Bassoi

Orientador: Prof. Dr. Klaus Reichardt

Área: Energia Nuclear na Agricultura

Data da Defesa: 18/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: CENA/USP

Em um experimento de campo em Piracicaba SP, durante o período de inverno, verificou-se o movimento de nitrato e a distribuição do sistema radicular do milho, até a profundidade de 1 m em terra roxa estruturada latossólica, e o acúmulo de nitrogênio pela cultura, em função do modo de aplicação de 120 kg/ha de N na forma de urân: ao lado das linhas de plantas, na dose de 40 a 80 kg/ha de N aos 13 e 47 dias após a emergência (dae), respectivamente (tratamento I) e através do sistema de irrigação por aspersão (fertirrigação), na dose de 4, 6, 45, 30 e 35 kg/ha de N, aos 34, 49, 64, 82 e 101 dae, respectivamente (tratamento F). A solução do solo, para determinação da concentração de nitrato empregando de sistema de análises por injeção em fluxo, foi obtida através de extratores de cápsulas porosas instalados a 50 e 100 cm de profundidade. O sistema radicular foi exposto pela abertura de trincheiras e filmado, para o processamento das imagens e contabilização através de "software" desenvolvido para análise de distribuição de raízes. O acúmulo de matéria seca e de nitrogênio total na parte aérea das plantas de milho foi determinado aos 27, 43, 63, 77, 95, 111 e 150 dae, correspondente aos estágios

de 4, 8, 12, 16 folhas, pendoamento, grãos leitosos e colheita (após a maturidade fisiológica), respectivamente. O nitrogênio total nas plantas foi determinado pelo método micro-Kjeldahl. As estimativas de densidade de fluxo de água obtidas pela equação de Darcy apresentaram-se muito discrepantes, devido à variabilidade espacial da umidade do solo entre os dois tratamentos. Pequenas variações desta umidade originaram valores de condutividade hidráulica não saturada com diferenças em uma grandeza muito maior, devido à relação exponencial entre esses dois parâmetros do solo. A equação do balanço hídrico forneceu tais estimativas com valores mais próximos entre os tratamentos. A concentração de nitrato nas amostras compostas de solução do solo variaram em função da época de extração e com a aplicação do fertilizante nitrogenado, sendo que seus valores diminuíram com o desenvolvimento do milho. A quantidade de nitrato lixiviada entre 8 e 106 dae foi pequena em ambas as profundidades para os dois modos de aplicação de fertilizante (1,98 e 1,32 kg/ha de N em I e 1,76 e 2,01 kg/ha de N em F, a 50 e 100 cm de profundidade, respectivamente). O sistema radicular apresentou, em geral, uma concentração ao redor de 70% até 40 cm de profundidade, com uma redução mais marcante a partir da camada de 40 a 60 cm. Na camada de 80 a 100 cm, verificou-se uma pequena presença de raízes. Inicialmente, as plantas de ambos os tratamentos apresentaram quantidades próximas de matéria seca e de teor de N. Uma maior diferenciação ocorreu a 111 dae, quando as plantas em F mostraram maiores valores em relação ao do tratamento I. Devido a isso e ao aumento do teor de N na matéria seca nas plantas fertirrigadas aos 95 dae, a quantidade de N nas mesmas tornou-se superior aos 111 dae, permanecendo tal comportamento até a colheita. Consequentemente a essas aplicações de N em estágios mais avançados do desenvolvimento do milho, houve uma maior translocação de N para os grãos, maior acúmulo de matéria seca e de N e uma maior produção de grãos de milho, em comparação às plantas fertilizadas via solo.

**Título: Um Novo Método de Determinação de Constantes de Estabilidade de Complexos em Solução Mediante Acoplamento de Troca-Iônica e Absorção Atômica por Técnicas de Fluxo**

Aluno: Homero Marques Gomes

Orientador: Prof. Dr. Manuel Molina Ortega

Área: Química Analítica

Data de defesa: 29/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

Foi desenvolvido um novo método de determinação das constantes de estabilidade de complexos em solução utilizando-se uma minicoluna de troca iônica acoplada a um espectrofotômetro de absorção atômica por meio de técnicas de fluxo, que foi aplicado a diversos sistemas de complexos metálicos com monocarboxilatos, selecionados da literatura, e amplamente estudados por vários outros métodos. Com a resina catiônica estudada (Dowex-50wx8), o método mostrou-se adequado para o estudo de sistemas cuja primeira constante de formação encontre-se na faixa de 350 a 500.000. Outras faixas de estabilidade podem ser atingidas desde que se usem resinas adequadas, em termos de competição pelo íon metálico, da resina e o ligante. O método é direto, rápido e reprodutível, utiliza equipamentos comuns ou de fácil construção e procedimentos de cálculo relativamente simples.

**Título: Obtenção dos Compostos de Estrutura Perovskita: Chumbo, Zinco, Níbio por Técnica de Precipitação Simultânea.**

Aluno: Sergehi Antonio Juiz

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Área: Química Analítica

Data de defesa: 29/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

Alguns métodos de obtenção de compostos de estrutura perovskita PMN e PZN são descritos na literatura. Estes compostos obtidos por reação em estado sólido através da mistura mecânica dos seus óxidos leva a fases indesejáveis ( $P_2N$ ). Neste trabalho os complexos de 8-hidroxiquinolina dos metais Mg, Pb, Zn, Nb foram preparados em solução aquosa os quais foram utilizados para a síntese do PMN e PZN. Para obter o PMN, uma mistura dos complexos de Mg, Pb, Nb foram dissolvidos e precipitados simultaneamente, e o produto obtido foi lavado e calcinado a 700 e 750°C. O mesmo procedimento foi usado para uma mistura dos complexos de 8-hidroxiquinolina de Pb, Zn e Nb, mas o PZN não foi possível obtê-lo nem a 1100°C. Entretanto, o PZN foi conseguido por dopagem com Sr e tratamento térmico a 850°C e 900°C. As fases PMN e PZN foram caracterizadas por técnica de difratometria de raios-X.

**Título: Síntese e Caracterização de Carbonilos de Ferro Contendo Dissulfeto de Carbono e Ligantes Fosforados. Reatividade do CS<sub>2</sub> Coordenado. Reação de Ciclometalização.**

Aluno: Teresa Kazuko Muraoka

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 23/8/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química do Campus de Araraquara - UNESP

Os objetivos deste trabalho envolvem a síntese de novos carbonilos de ferro contendo dissulfeto de carbono e ligantes fosforados, suas caracterizações, o estudo sobre a reatividade do dissulfeto de carbono coordenado ao átomo de ferro e a reação de ciclometalização da trifenilfosfina e trifenilfosfito ligados ao ferro.

Os compostos foram obtidos a partir de reações entre o pentacarbonilo de ferro, dissulfeto de carbono e ligantes fosforados como: trifenilfosfina, trifenilfosfito, metano-bis (difenilfosfina), etano-bis (difenilfosfina), cisteileno-bis (difenilfosfina) e butano-bis (difenilfosfina), na presença de um agente descarbonilante, o trimetilamina N-óxido. Os compostos dessa série foram caracterizados através da espectroscopia na região do infravermelho, UV-visível, RMN de <sup>31</sup>P, voltametria cíclica e análise termogravimétrica.

Os estudos sobre a reatividade do dissulfeto de carbono no composto, dicarbonildissulfeto de carbono bis (trifenilfosfina) ferro (O), frente a compostos de cobre (I), levaram a formação de complexos dinucleares com o dissulfeto de carbono funcionando como ponte entre os átomos de ferro e cobre.

A cicloadição de acetileno-bis (metilcarboxilato) ao dissulfeto de carbono coordenado em dicarbonildissulfeto de carbono bis (trifenilfosfina) ferro (O) originou o 1,3-ditiol-2-ilidenoferro (O). Este produto reagiu com tiocianato de mercúrio para formar um complexo carbênico com ligação Fe-Hg.

Os compostos dicarbonildissulfeto de carbono bis (trifenilfosfina) ferro (O) e dicarbonildissulfeto de carbono bis (trifenilfosfito) ferro (O) sofreram ortometação da trifenilfosfina e trifenilfosfito para formar ciclometalatos.

**Título: Estudo de Complexos Cicloheptadienílicos de Metais de Transição do Grupo VI**

Aluna: Ana Lúcia Americano Barcelos de Souza

Orientador: Prof. Luiz Carlos Ananias de Carvalho

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 8/2/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

O estudo permitiu estabelecer um mecanismo para as reações de substituição associativa em complexos cicloheptadienílicos de molibdênio através da interconversão de haptacidade  $\eta$ -5- $\eta$ -3- $\eta$ -5 do ligante cicloheptadienila, sendo isolados e caracterizados intermediários  $\eta$ 3 cicloheptadienílicos até então inéditos. Foram sintetizados e caracterizados por espectrometria de massa RMN multinuclear e infravermelho treze compostos inéditos de molibdênio e tungstênio com o ligante cicloheptadienila. As estruturas dos cátions  $\eta$ -5-cicloheptadienilcarbonildipiridinomolibdênio e  $\eta$ -3-cicloheptadienildicarbonil-dipiridino-tert-butilnitrimolibdênio foram estabelecidas por meio de difração de raios-x, sendo que o último deles é o primeiro exemplo de estrutura cristalográfica de um complexo catiônico com o anel cicloheptadienila ligado de modo tri-hapto.

**Título: Transformações Químicas da Podofilotoxina e Estudo Sintético de A58365B - Um Inibidor da Enzima Conversora de Angiotensina (ECA)**

Aluno: Dênis Pires de Lima

Orientadora: Profa. Alaíde Braga de Oliveira

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 28/2/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Estudo de um método viável para a obtenção de 4'-desmetilpodofilotoxinas diferente do existente na literatura. Nesta busca relata-se a obtenção da desidroanidropodofilina. Neste trabalho em uma segunda parte preparou-se derivados nitrogenados da podofilotoxina. Investiga-se rotas sintéticas dirigidas para a síntese da substância A58365B - Um inibidor da enzima conversora de angiotensina. Dois planos sintéticos são descritos sendo que um deles levou à preparação de várias substâncias inéditas e um precursor direto da substância alvo.

**Título: Síntese de Análogos da Lincomicina e Estudos para a Síntese Total de Taxóides - Síntese de uma Unidade Construtora para o Ciclo A do Taxol**

Aluno: Rossimiriam Pereira de Freitas

Orientadora: Profa. Alaíde Braga de Oliveira

Área: Química Orgânica

Data da defesa: 3/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

O primeiro capítulo refere-se à modificação química de um antibiótico de uso clínico, a lincomicina, visando a obtenção de análogos potencialmente ativos como antibióticos e/ou antimaláricos. As modificações efetuadas envolveram a proteção seletiva dos diferentes grupos hidroxila da molécula e a alteração de substituintes e/ou estereoquímica na porção d-galacto da lincomicina (carbonos 2 e 7). O segundo capítulo refere-se a estudos voltados para a síntese total de taxóides e apresenta a construção de uma sintona correspondente ao ciclo A do taxol, um poderoso agente antitumoral recentemente liberado para uso clínico. A sintona, representada por um biciclo[3,2,1]-octano, foi obtida em 11 etapas a partir de um material de fácil acesso. A sequência de síntese apresenta como etapa chave uma ciclização intramolecular promovida por dióxido de samário e assegura a estereoquímica absoluta para o ciclo A do taxol.

#### **Título: Estudo da Aniquilação de Pósitrons em Soluções Sólidas de $\beta$ -dicetonatos**

Aluna: Arilza de Oliveira Porto

Orientador: Prof. José Caetano Machado

Área: Físico-Química

Data da defesa: 4/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

As reações de inibição de formação e "Quenching" de Ps foram estudadas através das técnicas de Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (E.V.M.P.) e Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por efeito Doppler (E.A.R.A.D.) em 16 soluções sólidas binárias de complexos metálicos acetilacetona (2,4-pentanedionato) e dipivaloilmetanatos (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato). Os complexos Al(acac)<sub>3</sub>, Al(dpm)<sub>3</sub> ou Ga(acac)<sub>3</sub>, utilizados como matrizes, apresentam um alto rendimento de formação de o-Ps(I<sub>3</sub>) e os hóspedes Fe(acac)<sub>3</sub>, Fe(dpm)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>3</sub>, Co(dpm)<sub>3</sub>, Mn(acac)<sub>3</sub>, Mn(dpm)<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub>, Cr(dpm)<sub>3</sub>, Ru(acac)<sub>3</sub> e Rh(acac)<sub>3</sub> apresentam baixos valores de I<sub>3</sub>. Nas soluções sólidas Al<sub>(1-x)</sub>Ru<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Rh<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Ga<sub>(1-x)</sub>Co<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub> e Ga<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, foram observadas apenas reações de inibição de formação de Ps nos sistemas Al<sub>(1-x)</sub>Co<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Ga<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>(x)</sub>(dpm)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Co<sub>(x)</sub>(dpm)<sub>3</sub>, Al<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>(x)</sub>(dpm)<sub>3</sub> e Al<sub>(1-x)</sub>Cr<sub>(x)</sub>(dpm)<sub>3</sub> foram observadas além das reações de inibição, reações de oxidação e conversão de spin do Ps, que provocam uma diminuição do tempo de vida desta espécie ("Quenching"). Nos sistemas Al<sub>(1-x)</sub>Ir<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub> e Al<sub>(1-x)</sub>Sc<sub>(x)</sub>(acac)<sub>3</sub> não foram observadas reações de inibição ou "Quenching" de Ps. O comportamento dos hóspedes foi associado às suas propriedades químicas.

#### **Título: Orto-Metalção Dirigida e Reações de Acoplamento Cruzado: Síntese de Orto-Naftoquinonas. Tentativas de Síntese de Radermachol. Síntese de Hidroxi-Alquil e Alquênil Naftoquinonas**

Aluno: Marcos Antônio Fernandes Brandão

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Alaíde Braga de Oliveira

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 7/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Descreve-se neste trabalho uma metodologia para construção regioespecífica de o-naftoquinonas heteroaneladas via reações de metalção orto-dirigida e reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd(0) e sua aplicação na síntese do produto natural  $\beta$ -lapachona. Nós também descrevemos o uso desta metodologia na tentativa de síntese do Radermachol. Uma série de 3-(1-Alquil) e 3-(1-Alquênil)-2-hidroxi-1,4-naftoquinonas foram preparadas via reação de Hooker e alquilação radicalar de 2-hidroxi-1,4-naftoquinonas.

#### **Título: Estudo da Formação, Estabilidade e Condensação de N-alquilbutaniminas**

Aluno: Antônio Flávio de Carvalho Alcântara

Orientador: Prof. David Lee Nelson

Área: Química Orgânica

Data da defesa: 28/3/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Este trabalho descreve o estudo da formação e estabilidade de aldimininas alifáticas e reações oriundas de sua instabilidade. Pelo estudo da formação de N-n-butilbutanimina, N-isobutilbutanimina, N-s-butilbutanimina, N-t-butilbutanimina, N-n-propilbutanimina, N-cicloexilbutanimina e do composto inédito N-adamantilbutaniminas, verificou-se que as melhores condições de obtenção destas aldimininas foi a reação entre n-butanal e as aminas correspondentes, em pentano e na presença de sulfato de magnésio. Pelo estudo da estabilidade e condensação das N-alquilbutaniminas foram obtidas as N-n-butil-2-etilex-2-enimina, N-isobutil-2-etilex-2-enimina, N-s-butil-

2-etilex-2-enimina, N-t-butil-2-etilex-2-enimina, N-n-propil-2-etilex-2-enimina, N-isopropil-2-etilex-2-enimina, N-cicloexil-2-etilex-2-enimina e o composto inédito N-adamantil-2-etilex-2-enimina nas configurações E, bem como os compostos inéditos N-t-butil-2-etilex-2-enimina, N-isopropil-2-etilex-2-enimina, N-cicloexil-2-etilex-2-enimina e N-adamantil-2-etilex-2-enimina nas configurações Z. Também foram estudados os efeitos de temperatura, de solvente e de estrutura na formação do produto de condensação dessas aldimininas possibilitando a proposição de um mecanismo que explicasse a estereosseletividade na formação de tal produto.

#### **Título: Piche de Alcatrão de *Eucalyptus*: Obtenção, Caracterização e Desenvolvimento de Aplicações**

Aluna: Vânia Márcia Duarte Pasa

Orientador: Prof. Choyo Otani

Área: Físico-Química

Data de defesa: 11/4/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Esta tese apresenta o estudo sobre piches de alcatrão de *Eucalyptus* no que concerne à obtenção, caracterização físico-química e transformações poliméricas e térmicas, visando o desenvolvimento de aplicações. Estudou-se inicialmente os piches obtidos em laboratório, gerados por três técnicas de destilação (à pressão atmosférica, arraste de vapor e vácuo), à partir de dois tipos de alcatrão (forno de alvenaria e retorta de carbonização contínua). Posteriormente, foram feitos testes em escala piloto, utilizando-se destilação por arraste de vapor, vácuo e flash. Estes estudos possibilitaram apontar as melhores condições para o fracionamento primário do alcatrão e discutir os mecanismos de formação destes piches. A caracterização físico-química foi feita utilizando-se técnicas usuais, para piches fósseis (P.A., C.R. e análise elementar), para resinas (I.A.) e macromoléculas (CETAE). Para caracterização dos grupos funcionais fez-se estudos espectrométricos (IVTF, RMN<sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C), possibilitando quantificar algumas subestruturas presentes e sugerir um modelo conceitual da estrutura macromolecular destes piches. Visando o desenvolvimento de aplicações, foram feitos testes de polimerização a vácuo e foram levantadas curvas de cura com HMTA, gerando resinas de piches. Foram feitos tratamentos térmicos a 1000 a 2050°C, obtendo-se materiais carbonosos, caracterizados por difração de raios-x e microscopia ótica de luz polarizada.

#### **Título: Estudo Fitoquímico de *Xylopia frutescens* Aubl. e Transformações Microbianas de Cauranos, Afidicolanos e Estemodanos**

Aluna: Jacqueline Aparecida Takahashi

Orientadora: Maria Amélia Diamantino Boaventura

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 11/7/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Esta tese consta de quatro capítulos. O Capítulo 1 trata do estudo químico de *Xylopia frutescens*. Foram isolados seis diterpenos monoméricos caurânicos, já conhecidos, entre eles, os ácidos xilópico (13) e caurenóico (19), obtidos com elevados rendimentos. Dois diterpenos diméricos, constituídos por uma unidade monomérica caurânica e uma labdânica também foram isolados, um dos quais (72), inédito. São relatados testes de ação tripanosomicida, tendo as substâncias 16 e 19 apresentado promissora atividade. O Capítulo 2 descreve a síntese de alguns derivados de 13 e 19, para serem submetidos a biotransformações. O Capítulo 3 refere-se às transformações microbianas das substâncias preparadas no Capítulo 2, utilizando os fungos *Cephalosporium aphidicola*, *Rhizopus stolonifer*, *Mucor plumbeus*, *Trichothecium roseum* e *Gibberella fujikuroi*. Foram obtidos 15 produtos de bioconversão, dos quais, 12 inéditos. As principais transformações ocorridas foram a hidratação ou hidrogenação da ligação dupla C-16/C-17, e hidroxilações em C-3 e C-11. O Capítulo 4 refere-se às transformações microbianas de afidicolanos e estemodanos por *Cephalosporium aphidicola*, voltadas ao estudo das etapas finais da biossíntese da afidicolina (163); por isto, os afidicolanos inoculados foram previamente marcados com deutério. Foram obtidos 13 produtos de biotransformação, entre eles, 8 inéditos. O isolamento de dois novos metabólitos provenientes do metabolismo secundário de *Cephalosporium aphidicola* também é relatado. Um destes, 181, é inédito.

#### **Título: Estudo da Síntese de Glicosídeos e Ésteres Derivados do Ácido 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -óico**

Aluna: Tânia Márcia do Sacramento

Orientador: Prof. Guglielmo Marconi Stefani

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 22/8/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Considerando que o ácido 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -óico (I), iso-



lado do óleo dos frutos de *P. polygalaeiflorus* Benth (Sucupira branca), apresenta atividade analgésica e antiinflamatória e que esta última mostrou-se distinta daquela apresentada por inibidores da ciclo-oxigenase dos ácidos graxos [Nunan, 1985], tornou-se oportuno obter novos derivados seus para estudos biológicos, visando uma possível melhoria nas propriedades farmacodinâmicas. Neste trabalho são relatadas as sínteses e caracterização de glicosídeos e ésteres derivados do ácido I, visando alterações no esqueleto furano-diterpênico. O método utilizado para as tentativas de glicosidação de I foi de Köenigs-Knorr, variando apenas os catalisadores. Em seguida, os derivados obtidos nesta etapa foram submetidos a tentativas de desacetilação. Deste modo foram sintetizados os seguintes derivados inéditos: 6-formil-7-norvouacapan-17 $\beta$ -oato de 2,3,4,6-tetra-O-acetil- $\beta$ -D-glicopiranosila (VIII), 6-formil-7-norvouacapan-17 $\beta$ -oato de etila (VIIIa) e 6-formil-7-norvouacapan-17 $\beta$ -oato de metila (VIIIb). A síntese de uma série de ésteres derivados de I também foi planejada para possibilitar comparações quanto à atividade farmacológica, uma vez que o éster metílico (III) apresentou maior atividade analgésica do que os demais compostos já ensaiados [Alves]. Foram sintetizados os seguintes derivados inéditos: 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de etila (IX), 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de propila (X), 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de isopropila (XI), 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de butila (XII), 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de cicloexila (XIII), 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de isobutila (XIV) e 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -oato de t-butila (XV).

#### **Título: Estudo da Síntese de Animais e Amidas Derivadas do Ácido 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -óico**

Aluna: Célia Regina Álvares Maltha

Orientador: Prof. Guglielmo Marconi Stefani

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 29/8/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

O ácido 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -óico (ADV) isolado dos frutos de *Pterodon polygalaeiflorus* Benth apresentou atividade antiinflamatória e analgésica. Derivados do ADV têm sido sintetizados com o objetivo de obtenção de substâncias com maior hidrossolubilidade, bem como dar prosseguimento às pesquisas no sentido de elucidação do mecanismo de ação biológica. Este trabalho relata a síntese e caracterização de amidas e aminas derivadas do ADV. Foram obtidos os seguintes derivados inéditos: 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-N-cicloexil-vouacapan-17 $\beta$ -amida, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-N-benzil-vouacapan-17 $\beta$ -amida, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-N-etil-vouacapan-17 $\beta$ -amida, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-N,N-di-*isopropil*-vouacapan-17 $\beta$ -amida, N-(2-aminoetil)-6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -amida, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-N-propil-vouacapan-17 $\beta$ -amida, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-N-isopropil-vouacapan-17 $\beta$ -amida, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dimetoxil-N,N-di-*isopropil*-vouacapan-17 $\beta$ -amida, Ácido 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diacetoxivouacapan-17 $\beta$ -óico, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dimetoxil-N,N-di-*isopropil*-vouacapan-17 $\beta$ -amina, 6 $\alpha$ -hidroxil-17-azavouacapano-7 $\beta$ ,17-carbolactona, 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -diidroxil-17-Nor-vouacapan-14 $\beta$ -amina e Ácido 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -dimetoxivouacapan-17 $\beta$ -óico. Todas as substâncias tiveram suas estruturas confirmadas por espectros no IV, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

#### **Título: Estudo Conformacional de Compostos Heterocíclicos. Tiadiazolidinas, Oxatiazolidinas e Oxatiazanos**

Aluna: Amélia Maria Gomes do Val

Orientador: Prof. Afonso Celso Guimarães

Área: Físico-Química

Data de defesa: 30/9/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Foram relatadas as sínteses e a caracterização de alguns heterociclos de 5 membros, a 2,5-difenil-1-oxo-1,2,5-tiadiazolidina e uma série de 2-oxo-1,2,3-oxatiazolidinas, sendo que dois destes são inéditos na literatura. Também foi descrita a síntese de um composto cíclico com 6 membros, o 3-fenil-2-oxo-1,2,3-oxatiazano. A análise conformacional dos heterociclos foi realizada a partir de alguns modelos encontrados na literatura e através dos parâmetros obtidos da interpretação dos espectros de RMN, prótonica e de carbono-13, adquiridos em diferentes solventes. Baseado nesta análise, foram sugeridas as conformações mais prováveis para cada composto, em solução à temperatura ambiente. O estudo da influência do solvente no equilíbrio conformacional das 2-oxo-1,2,3-oxatiazolidinas foi realizado também através de espectros de infravermelho. Uma exaustiva investigação das possíveis conformações dos heterociclos sintetizados foi executada usando-se dois métodos teóricos: um método da mecânica molecular, MM+, e um método quantum-mecânico semi-empírico, PM3. Estes cálculos levaram a resultados divergentes quanto a estrutura e estabilidade relativa dos conformêros. As discrepâncias entre teoria e experimento foram discutidas e algumas questões foram levantadas sobre a aplicação desses métodos no estudo teórico das geometrias de compostos heterocíclicos de 5 a 6 membros.

#### **Título: Propriedades Estruturais e Magnéticas de Óxidos de Ferro Presentes em Solos Magnéticos Oriundos de Basalto e Tufitos**

Aluno: Antônio Taranto Goulart

Orientador: Prof. Milton Francisco de Jesus Filho

Área: Físico-Química

Data de defesa: 7/11/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Amostras de solos magnéticos desenvolvidos de rochas máficas, basaltos e tufito, ocorrentes nas regiões do Triângulo Mineiro e do Alto Paranaíba respectivamente, foram utilizadas neste estudo. As amostras foram desagregadas, secas ao ar e decompostas em suas frações granulométricas. As frações mais grosseiras (areia e silte) foram magneticamente concentradas obtidos, assim como também as frações argilas totais, foram analisados por microscopia ótica de reflexão, difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e análises químicas por via úmida. Nos concentrados magnéticos e na fração argila total o mineral responsável pelo magnetismo foi identificado como maghemita. Foi comprovado que a maghemita era de origem diagênica e que nas amostras, principalmente naquelas desenvolvidas de tufitos, ocorria mais que um tipo de maghemita, um contendo alumínio como o principal substituinte isomórfico do ferro e o outro, com o magnésio nesta função. A presença de dois tipos de hematitas foram também identificados. Por meio de espectroscopia Mössbauer, realizada a 4,2 K, sob a influência de um campo magnético externo de 6,0 Tesla e cálculos estequiométricos realizados a partir de dados de análises químicas, foi proposta uma fórmula para a maghemita ocorrente na fração areia do solo derivado do basalto.

#### **Título: Estudo Químico e Bioquímico de Diversas Variedades de Soja (*Glycine max*-Leguminosae)**

Aluna: Tânia Toledo de Oliveira

Orientador: Prof. Tanus Jorge Nagem

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 17/11/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

Este trabalho envolveu o estudo químico e bioquímico de nove cultivares de soja *Glycine max* Leguminosae, desenvolvidas na UFV possuindo o mesmo estágio de maturação e cultivado no mesmo solo. O estudo dos cultivares DOKO, IAC-8, FT-CRISTALINA, UFV-1', UFV-5', UFV-7', UFV-9', UFV-10' e UFV-15' levou ao isolamento, identificação pelos métodos convencionais (UV, IR, RMN) e quantificação de quatro ácidos fenólicos: Ácido Cafeico (2), Ácido Ferúlico (3), Ácido Clorogênico (4), Ácido P-Coumárico (5), além de 13 flavonóides sendo uma flavona [Naringenina (15)], seis flavonas [Kaempferol (14), Morina (31), Rutina (53), Quercetina (13), Quercitrina (11), Isoquercitrina (97)], e seis isoflavonas [Daidzeína (12), Daidzina (30), Genisteína (16), Genistina (112), Biochanina A (18) e Formononetina (17)]. O cultivar UFV-5' mostrou as maiores concentrações dos ácidos fenólicos e flavonóides. Estes constituintes foram testados como antioxidantes e os melhores resultados foram obtidos para Ácido Ferúlico (3), Genisteína (16), Genistina (112), Morina (31) e Quercitrina (11) mostraram a maior ação inibitória sobre aldose redutase, e Quercetina (130) sobre peroxidase. Testes envolvendo animais experimentais mostraram que Formononetina (17), Biochanina A (18), Rutina (53), Quercetina (13), Quercitrina (11), isoquercitrina (97) promoveram abaixamento da concentração de lipídeos em soro de ratos. Também sendo observada a ação destas substâncias sobre algumas enzimas metabolizadoras de drogas sem contudo apresentar diferenças significativas entre os compostos testados.

#### **Título: Isolamento Biomonitorado e Identificação dos Componentes Antimalárico da *Vernonia brasiliensis*, Tripanosomicida da *Mikania obtusata* e Moluscicidas do *Guaiacum officinale***

Aluna: Tânia Maria de Almeida Alves

Orientador: Prof. Tanus Jorge Nagem

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 18/11/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal de Minas Gerais

O fracionamento químico, descrito pela primeira vez, do extrato hexânico da *Vernonia brasiliensis* (L) Druce (Asteraceae), guiado pelos ensaios biológicos *in vitro* com formas intra-eritrocíticas do *Plasmodium falciparum*, um dos protozoários causadores da malária, forneceu duas frações que reduziram a parasitemia em mais de 95% quando empregadas na concentração de 100  $\mu\text{g/ml}$ . Uma destas frações era constituída por uma mistura de triterpenos, identificados como lupeol,  $\beta$ -amirina e germanicol. Seu constituinte majoritário foi isolado e identificado como sendo o lupeol. Esta substância reduziu em 50% a parasitemia, quando utilizada na concentração de 25  $\mu\text{g/ml}$  (59  $\mu\text{M}$ ) o que corresponde a cerca de 600 vezes menos ativa que

a cloroquina (IC<sub>50</sub> = 0,09 µM). A mistura constituída de β-amirina e geraniol foi inativa contra o *P. falciparum* na concentração de 50 µl. Do fracionamento químico do extrato etanólico da *Mikania obtusata* D.C. (Asteraceae) foram obtidos os diterpenos ácido *ent-caur-16-en-19-óico* (MOB 1) e o ácido cinamoil grandiflorico (MOB 2). O fracionamento foi guiado por ensaios biológicos com formas tripomastigotas do *Trypanosoma cruzi*, agente causador da Doença de Chagas. MOB 1 mostrou uma IC<sub>50</sub> de 0,5 mg/ml (1,66 mM), sendo aproximadamente 20 vezes menos ativa que a violeta de genciana, a droga usada para esterilizar sangue infectado com *T. cruzi*. O diterpeno MOB 2 e seu produto de hidrólise, o ácido grandiflorico foram inativos contra o *T. cruzi*. Esta é a primeira vez que a *M. obtusata* foi investigada quimicamente e pela sua atividade biológica. Guiando-nos por ensaios biológicos com caramujos *Biomphalaria glabrata*, um dos hospedeiros do *Schistosoma mansoni* que é o agente causador da esquistossomose mansoni, quatro saponinas foram isoladas a partir do extrato metanólico dos pericarpos do *Guaicum officinale* L. (*Zygophyllariaceae*). Suas estruturas foram determinadas como sendo o ácido 3-O-(β-D-glicopiranosilurônico)-oleânico (GOF 1); ácido 3-O-[[α-L-ramnopiranosil(1→3)-α-L-ramnopiranosil(1→2)-α-L-ramnopiranosil(3→1)]-β-D-glicopiranosil]-30-norolean-12,20(29)dien-28-óico (GOF 2, Guaianin D); β-D-glicopiranosil 3-O-[[α-L-ramnopiranosil(1→3)-α-L-arabinopiranosil]-30-norolean-12,20(29)dienonato (GOF 3, Guaianin B) e [β-D-glicopiranosil 3-O-[[α-L-ramnopiranosil(1→3)-β-L-arabinopiranosil]oleanolato (GOF 4, Guaianin C). As saponinas monodesmosídicas GOF 1 e GOF 2 mostraram LC<sub>100/24h</sub> de 2,5 e 10 ppm, respectivamente, enquanto que as saponinas bidesmosídicas GOF 3 e GOF 4 foram inativas. As hidrólises básicas de GOF 3 e GOF 4 geraram as saponinas monodesmosídicas correspondentes GOF 5 (Guaianin), ativa a 2,5 ppm e GOF 6 (Guaianin H), ativa a 5 ppm, respectivamente. As saponinas ativas obtidas do *Guaicum officinale*, apresentaram um potencial moluscicida da mesma ordem que o dos moluscicidas sintéticos empregados atualmente.

**Título: Efeito dos Potenciais de Oxidação de Complexos Polipiridínicos e Fenantrolínicos de Rutênio Frente à Oxidação Eletro-Catalítica de Alguns Álcoois e Dióis.**

Aluno: Marcelo Navarro

Orientador: Prof. Dr. João Baptista Sargi Bonilha

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 6/6/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

Neste trabalho investigou-se a influência dos potenciais de oxidação de vários complexos de Rutênio sobre seus poderes de oxidação frente a alguns álcoois e dióis. Utilizou-se métodos eletroquímicos para regeneração do oxidante, uma vez que este é utilizado em quantidades catalíticas.

**Título: Estudo do Efeito da Interação de Complexos Micela-Polímero nas Reações de Fotossustituição Nucleofílica Aromática.**

Aluno: Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro

Orientador: Prof. Dr. João Baptista Sargi Bonilha

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 7/10/1994

Instituição onde foi defendida a tese: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

Rendimentos quânticos de ânions 3-nitroaril-óxidos derivados de foto-hidrólises de 3-nitroanisil, n-nitrofenil éter e 2-cloro-5-nitroanisil, foram obtidos em soluções aquosas de agregados de complexo dodecil sulfato de sódio (SDS)-poli(vinilpirrolidona)(PVP). Foi também estudado o efeito de inibição do íon brometo nestas reações de foto-sustituição nucleofílica aromática na presença do complexo de SDS/PVP. Foi proposto um esquema mecanístico para a foto-hidrólise dos n-butil-3-nitrofenil éter e 3-nitroanisil, onde após a excitação do nitroaril éter na presença do complexo SDS/PVP, são formados estados excitados triplete de longa vida, que migram do interior do complexo micelar-polímero para a fase aquosa. Uma vez na fase aquosa, o estado triplete pode ser atacado pelo íon hidróxido para formar complexos σ. Coeficientes de partição em soluções aquosas de agregados de complexo SDS/PVP para os nitroaril éteres nos estados fundamental e excitado, indicam que os estados excitados tripletes de mais baixa energia são muito mais hidrofílicos do que os seus respectivos estados fundamentais.

**Título: Estudo da Reatividade de Organossilanos frente a As<sub>4</sub> e Complexos de Metais de Transição**

Aluno: Nadia M. Comerlato

Orientador: Inês Valéria P. Yoshida

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 11/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Neste trabalho foi estudada a reatividade do tetramesitildissileno e do 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis (feniletinil)dissilano frente a arsênio elementar (As<sub>4</sub>) e a compostos de metais de transição, respectivamente. Da reação do tetramesitildissileno com As<sub>4</sub> obteve-se uma mistura de quatro novos derivados heterocíclicos com ligação Arsênio-Silício, todos estáveis à temperatura ambiente: [As<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>MeS] **19**, [As<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>MeS<sub>8</sub>] **21** e [As<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>MeS<sub>8</sub>] **22**. A termólise do heterociclo **19** levou à obtenção do biciclobutano, **20**. Os produtos foram caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, espectrometria de massa e análise elementar. Os heterociclos **21** e **22** tiveram suas estruturas moleculares determinadas por Difração de raios-X de monocristal. Os heterociclos obtidos se comportaram como ligantes em potencial frente a diferentes complexos de metais de transição. Reagindo-se o heterociclo **20** com [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh)<sub>2</sub>], observou-se da inserção da platina na ligação As-As fornecendo um complexo do tipo arsenilo. Os compostos **20** e **19** reagiram com W(CO)<sub>5</sub>THF fornecendo os complexos monodentados W(CO) [As Si Mes] e W(CO) [As Si Mes]. O 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(feniletinil)dissilano reagiu com [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)dppf] (dppf = 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno) fornecendo uma mistura dos complexos mono e dinucleares, estáveis à temperatura ambiente. As técnicas de caracterização como IV e RMN de <sup>1</sup>H, P e C indicaram que o fragmento metálico [Pt(dppf)] está ligado ao dissilano através do grupo alquino, com coordenação do tipo η<sup>2</sup>.

**Título: Acetilacetona, Diacetamida e N-(2-piridil)Acetamida Imobilizadas na Superfície de Sílica Gel - Preparação, Caracterização, Adsorção, Termoquímica e Espectroscopia de Complexos Suportados.**

Aluno: Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 28/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Os ligantes acetilacetona(ac), diacetamida(da) e N-(2-piridil)acetamida(pa) foram imobilizados em sílica obtendo-se os produtos ≡Si-ac, ≡Si-da e ≡Si-pa. Estes materiais foram caracterizados por medidas físicas e indicaram a presença de 0,616; 0,286 e 0,345 mmol de ac, da e pa ligados por grama de sílica.

Os materiais funcionalizados foram equilibrados com soluções de cloretos divalentes Co, Cu, Ni, Zn, Cd e Hg em etanol e acetona e Cr(VI) em meio ácido a 298K. A adsorção destes íons seguem o modelo de Langmuir, donde determinou-se a capacidade máxima (N<sup>s</sup>) (molg<sup>-1</sup>) e a intensidade de adsorção (K') (1mol<sup>-1</sup>). Os valores de N<sup>s</sup> mostraram que para um determinado cátion metálico, a adsorção em acetona foi sempre maior que em etanol.

As titulações calorimétricas das suspensões das superfícies funcionalizadas com as soluções catiônicas em etanol e acetona resultaram em isotermas que obedecem à Equação de Langmuir. A linearização destas isotermas possibilitou a determinação dos parâmetros termoquímicos K<sub>e</sub>, ΔH, ΔG e ΔS da interação cátion-ligante suportado. Os espectros de absorção eletrônica dos complexos suportados sugerem: a) simetria tetraédrica para Co e Ni, e b) simetria octaédrica com fortes distorções tetragonais para o Cu.

**Título: Alguns Aspectos Sobre Reduções de β-enaminocetonas. Síntese de γ-aminoálcoois e β-aminocetonas. Ensaio Sobre a Utilização de Fermento de Pão (*Saccharomyces cerevisiae*).**

Aluno: Maria Inês Nogueira de Camargo Harris

Orientador: Prof. Dr. Antonio Claudio Herrera Braga

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 13/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O trabalho apresenta alguns estudos sobre a síntese de β-aminocetonas e γ-aminoálcoois. Redução de β-enaminocetonas com boro-hidreto de sódio, utilizando ácido acético como solvente, levou à obtenção de γ-aminoálcoois em bons rendimentos químicos (70 a 98%) e excessos diastereoméricos, com formação preferencial do isômero *syn*, entre 75 e 95%. O excesso diastereomérico foi determinado pela análise dos derivados 3,4,6-trissubstituídos de tetraido-1,3-oxazinas, obtidos através da ciclização dos γ-aminoálcoois com formol em éter em rendimentos quantitativos. Estudos complementares sobre a conformação de γ-aminoálcoois e tetraido-1,3-oxazinas, foram realizados usando-se métodos computacionais do pacote de programas MOPAC6.

Foi utilizado o método de planejamento fatorial na obtenção das condições para redução de  $\beta$ -enaminocetonas a  $\beta$ -aminocetonas e foi estudada a possibilidade de utilização de processos fermentativos com *Saccharomyces cerevisiae* (fermento de pão) na obtenção de derivados quirais de  $\beta$ -enaminocetonas, analisando-se os resultados dos processos de fermentação em função de tempo, relação entre massa de fermento adicionada por milimol de substrato, temperatura, e outras alterações como imobilização em crisotila e adição de compostos de cobre (II).

#### **Título: Caracterização de Látex Poliestirênicos por Centrifugação em Gradiente de Densidade**

Aluno: José Machado Moita Neto

Orientador: Fernando Galembeck

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 13/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

A tese compreende 5 partes: 1- Síntese dos látex de poliestireno e poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)], onde são expostas algumas informações básicas sobre polimerização em emulsão e é descrito o procedimento utilizado na síntese dos látex de PS e PSAA. 2- Caracterização dos látex de poliestireno e poli[estireno-*co*-(ácido acrílico)], onde os produtos de síntese são analisados por várias técnicas. 3- Propriedades reológicas do látex de poliestireno, onde é descrito o comportamento reológico do látex de poliestireno em diferentes concentrações de sal, de partículas e em presença e ausência de tensoativos. 4- Centrifugação em gradiente de densidade: a técnica, onde são expostos os princípios sobre centrifugação em gradiente de densidade e são apresentadas determinações de linearidade, estabilidade e reprodutibilidade dos gradientes de densidade de sacarose. 5- Centrifugação de látex em gradiente de densidade, onde é apresentado o comportamento dos látex de PS e PSAA em gradiente de densidade de sacarose e é estudado o efeito de meio salino, tipo de eletrólitos e surfactantes sobre o perfil de migração destes látex. O látex de poliestireno em presença de sal apresenta três populações com densidades diferentes, revelando que esta amostra tem uma heterogeneidade que não foi evidenciada até aqui, na literatura, por outros métodos.

#### **Título: Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares**

Aluno: Nelson Henrique Morgon

Orientador: Rogério Custódio

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 30/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O Método da Coordenada Geradora (MCG) tem mostrado ser de grande utilidade no estudo de funções de base. É um modelo que considera as funções monoelétrônicas  $\psi(1)$  como uma transformada integral, onde  $f(\alpha)$  e  $\phi(\alpha,1)$  são as funções peso e geradora, respectivamente e  $\alpha$  é a coordenada geradora. Analisou-se estas características: a) no uso de funções STO como função geradora, para átomos e moléculas diatômicas e observou-se a descrição correta da função peso. Isto permitiu o desenvolvimento de uma receita para atingir o limite Hartree-Fock; b) no estudo da estabilidade de estruturas de íons  $C_6H_4Br^+$  e na geometria de CaF usando-se cálculos *ab initio* com todos os elétrons e pseudopotencial. Obteve-se funções peso bem descritas e resultados em acordo com dados experimentais ou cálculo *ab initio* mais rigorosos; c) no desenvolvimento de um procedimento para melhorar conjuntos de base convencionais. Cálculos de propriedades de  $HCN^+ \cdots HCN$  em nível HF com a base modificada foram usados como referencial para analisar o desempenho de outros procedimentos para incluir funções de polarização e d) na investigação de uma possível correlação entre o MCG e a Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Estudos mostraram que é possível obter funções peso em nível de TFD com excelente concordância com as funções obtidas a nível HF, além de poder investigar o efeito de correlação eletrônica nestas funções. Empregou-se técnicas de paralelismo nos cálculos de integrais de repulsão eletrônica para melhorar a eficiência de cálculos.

#### **Título: Óxido de Nióbio(V) Enxertado Sobre Sílica Gel Estabilidade Térmica Acidez e Reatividade de Espécies Adsorvidas**

Aluno: Silvia Denofre

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 24/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

A sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio(V), SiNb,

foi sintetizada através da reação dos grupos silanóis da sílica com alcóxido de nióbio(V), gerado *in situ*, na presença de tetracloreto de carbono com solvente. A quantidade de óxido de nióbio enxertado na superfície da sílica gel foi de  $0,89 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ . Através da análise de XPS, foi observado apenas a presença de Nb(V) sobre a superfície da sílica, o qual se encontra, na forma  $Nb_2O_5$ .

A SiNb mostrou-se altamente estável ao tratamento térmico.

Espectros vibracionais, Raman e infravermelho (transmissão e detecção fotoacústica) foram obtidos para a SiNb,  $SiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , tratados a diferentes temperaturas. Através destes estudos, verificou-se que a grande estabilidade do óxido disperso na superfície da sílica deve-se à formação da ligação Si-O-Nb. Além disso, pela análise no infravermelho utilizando-se piridina (py) como moléculas sonda, foram determinadas as propriedades ácidas do óxido enxertado. Verificou-se um aumento na estabilidade térmica dos sítios ácidos de Lewis para a forma suportada.

O material inorganofuncionalizado foi, ainda, utilizado como adsorvente de íons metálicos tais como:  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . A capacidade de troca aumenta à medida em que o pH da solução torna-se mais básico. A reatividade de íons cobre adsorvidos sobre SiNb, gerando SiNbCu foi caracterizada por voltametria cíclica (CV), onde constatou-se que o potencial médio de superfície do eletrodo modificado SiNbCu é influenciado pelo eletrólito suporte.

#### **Título: Fotoprodução de Peróxido de Hidrogênio em Águas Naturais sob a Ação da Luz Solar**

Aluno: Marco Tadeu Grassi

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Área: Química Analítica

Data de Defesa: 19/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

A fotoprodução do peróxido de hidrogênio foi investigada sob condições simuladas e sob condições naturais. No laboratório, foram utilizadas soluções contendo um sedimento quimicamente caracterizado e ácido húmico comercial como fontes de material particulado e matéria orgânica dissolvida, respectivamente. Uma solução contendo  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  do sedimento gerou  $0,31 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , enquanto a solução que continha  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico produziu  $1,55 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ , após o mesmo período. Quantificando-se os níveis de carbono orgânico dissolvido, durante o período de fotólise, ficou evidenciado que a matéria orgânica não é mineralizada durante o processo de fotoxidação.

Soluções contendo ácido húmico foram contaminadas com os metais Fe(II), Cu(II) e Cd(II), separadamente, e submetidas à irradiação. Na presença de Fe(III) e Cu(II), a produção de  $H_2O_2$  foi menor e diminuiu com o acréscimo da concentração dos metais. Para o Cd(II), ao contrário, observou-se um aumento nas concentrações de peróxido de hidrogênio, proporcional ao aumento da concentração do metal.

Em experimentos realizados *in situ*, níveis de  $H_2O_2$  e de incorporação de carbono inorgânico foram determinados em águas marinhas brasileiras, na região estuarina de Cananéia e na região costeira de Ubatuba.

Utilizando um fotômetro portátil especialmente construído para ser utilizado nas determinações de peróxido de hidrogênio realizadas no campo.

#### **Título: Influência do Tempo de Envelhecimento do Gel de Síntese na Cristalização de Metalossilicatos Zeolíticos com Estrutura MFI**

Aluno: Paulo César Bodstein Gomes

Orientador: Eduardo Joaquim de Souza Vichi

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 2/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do tempo de envelhecimento do gel de síntese na cristalização e composição de zeólitas do tipo MFI (IV-FT), contendo B, Fe, Cr, Co/B e Co/Al. As zeólitas foram caracterizadas por Espectrometria Infra-vermelha, Difração de Raios X (EDS e WDS) e Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS). As modificações nos tamanhos dos cristais finais devidas ao envelhecimento do gel foram acompanhadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As curvas de cristalização mostram que, de um modo geral, as amostras envelhecidas apresentam menor tempo de cristalização e cristais mais uniformes que as não envelhecidas. A presença de B nos cristalinicos, em sítios tetraédricos, foi confirmada por  $^{11}\text{BNMR}$  (MAS e DEC). Nos cristalinicos contendo Fe os espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) mostram a presença de  $Fe^{3+}$  na estrutura zeolítica, em sítios de troca iônica e em sítios estruturais com distorção de simetria, e

nos que contêm Cr mostram  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura zeolítica. Os espectros de EPR também mostraram a presença de espécies de Cr(V) em cristaltos submetidos a tratamento térmico em presença de  $\text{O}_2$ . Porém a ausência de qualquer sinal após calcinação total mostra que, nessas condições, todo o Cr(III) é oxidado a Cr(VI), o que foi confirmado por Espectroscopia Fotoacústica (PAS). Esta técnica aplicada aos compostos de Co/B e Co/Al indicou a presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura zeolítica e em sítios extraestruturais.

**Título: Propriedades Eletroquímicas de Hexacianoferratos Adsorvidos pela Sílica Gel Quimicamente Modificada com Óxido de Zr (IV)**

Aluno: Elza Isabel Suely Andreotti

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 29/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Sílica gel foi quimicamente modificada com Zr(IV) através da reação de  $\text{ZrCl}_4$  ou  $\text{ZrOCl}_2$ . O complexo hexacianoferrato II (HCF) foi adsorvido pela  $\equiv\text{SZrOH}$  em solução ácida, resultando na  $\equiv\text{SZrHCF}$ . A reação deste material com Cu(II), resultou num filme muito estável do complexo hexacianoferrato cúprico (HCFCu).

Os espectros na região do infravermelho mostraram a banda de estiramento CN ( $\nu_{\text{CN}}$ ) deslocadas para região de maior energia em relação às observadas para o HCF e HCFCu não adsorvidos. As bandas  $\nu_{\text{CN}}$  foram observadas em 2080, 2090 e 2100  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Para as medidas de voltametria cíclica as amostras foram incorporadas em eletrodos de pasta de carbono. Para as amostras de  $\equiv\text{SZrHCF}$  recém-preparadas, o potencial médio,  $E_{1/2}$ , do par redox  $\text{Fe}^{\text{III/II}}$  foi observado em ca. 0,23 V vs ECS. Após envelhecimento, outro par foi observado em ca. 0,87 V vs ECS usando KCl 1 M como eletrólito. Estes mesmos pares redox foram observados nas amostras envelhecidas de  $\equiv\text{SZrHCF}$ Cu, além do característico par redox com  $E_{1/2}$  em ca. 0,69 V vs ECS devido à formação do complexo HCFCu.

A  $\equiv\text{SZrHCF}$  apresentou propriedade mediadora de elétrons na oxidação eletrocatalítica do ácido L-ascórbico ( $\text{H}_2\text{AA}$ ). Os valores de corrente eletrocatalítica foram proporcionais à concentração de  $\text{H}_2\text{AA}$  na faixa de 0,5 a 5 mM. Esta propriedade foi utilizada para determinar a quantidade de  $\text{H}_2\text{AA}$  em pastilhas de vitamina C e em sucos de frutas naturais e processados.

**Título: Manipulação Gravimétrica Automática de Soluções**

Aluno: Ildenize Barbosa Silva

Orientador: Celio Pasquini

Área: Química Analítica

Data de Defesa: 1/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Este trabalho descreve a construção de uma unidade gravimétrica versátil automática de manipulação de soluções. Esta unidade é composta por uma balança eletrônica conectada a um microcomputador tipo IBM-PC. O sensor da balança é conectado a três frascos, utilizados para transferir soluções para recipientes externos à unidade. A variação de massa dos frascos é monitorada pelo microcomputador através de uma porta de comunicação serial tipo RS232. A adição de soluções é controlada por válvulas eletromecânicas de PTFE colocadas dentro da unidade. A quantidade de titulante liberada pode ser controlada pelo tempo de abertura destas válvulas. Os frascos podem ser realimentados automaticamente por reservatórios externos à unidade gravimétrica. Esta realimentação automática é possível devido à presença de sensores ópticos que monitoram o nível de solução em cada frasco. Além do controle da unidade de adição, a aquisição e tratamento de dados são efetuados pelo microcomputador através de programas adequados.

O instrumento teve sua performance avaliada através do desenvolvimento de programas aplicativos que possibilitaram a automação de procedimentos titulométricos e de potenciometria direta. Desta forma, a unidade gravimétrica foi aplicada a titulações de oxido-redução monitoradas potenciometricamente ou biamperometricamente. Neste último caso, desenvolveu-se um procedimento automático para a determinação do teor de lignina em polpa de celulose (número Kappa). A técnica de potenciometria direta automática foi aplicada à determinação de fluoreto em água potável.

**Título: Complexos Derivados de 1,1'(Bis-difenilfosfina) Ferroceno, Caracterização de Propriedades Catalíticas**

Aluno: Annelise Engel Gerbase

Orientador: Eduardo J. S. Vichi

Área: Química Inorgânica

Data de Defesa: 14/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Uma parte importante da química organometálicos atual centra-se no estudo de compostos heterobimetálicos com o propósito de avaliar de que modo as possíveis interações entre os metais podem alterar a reatividade dos centros metálicos presentes na molécula. Os ligantes ferrocenos têm sido bastante utilizados para obter-se compostos desta natureza.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar novos compostos derivados do 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno e estudá-los no estado sólido ou em solução.

Foram pela primeira vez sintetizados os compostos  $\text{dppfFe}(\text{NO})_2$  (1),  $[\text{dppfCo}(\text{NO})_2][\text{SbF}_6]$  (2) e  $\text{dppfNi}(\text{CO})$  (3) e  $[\text{dppfNi}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  (4) os quais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  {1H}, análise elementar de C, H e N, condutividade molar no caso do composto catiônico (2) e difração de Raios-X de monocristal, no caso do composto (1).

Foram também estudados por espectroscopia Mössbauer, à baixa temperatura, os compostos (1), (2), (3), (4) e  $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$   $\text{dppf}$ .

Os complexos derivados do  $\text{dppf}$  exibem um processo de oxidação centrado no ferroceno além dos processos de oxiredução presentes nos outros centros metálicos da molécula. Sendo assim, neste trabalho foi realizado um estudo eletroquímico, por voltametria cíclica, dos compostos (1), (2) e  $\text{dppfFe}(\text{CO})_3$  (5).

Estudou-se, também a atividade catalítica dos compostos (1), (2), (3), (4), (5) e  $\text{dppfNiCl}_2$  (6) frente ao butadieno, na ausência e presença do cocatalisador,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ .

**Título: Modelamento Mecânico-Quântico de Tensores Polares**

Aluno: Harley Paiva Martins Filho

Orientador: Roy Edward Bruns

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 2/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Os tensores polares de onze moléculas de halometanos e haletos de carbonila e tiocarbonila foram determinados com o objetivo de verificar a validade de modelos de eletronegatividade para previsão de invariantes tensoriais e somas de intensidades previamente estabelecidos. O método de determinação baseou-se na comparação dos diversos conjuntos de tensores experimentais com tensores calculados teoricamente em nível SCF *ab initio* ou com tensores de moléculas relacionadas isotopicamente.

Os halometanos enquadram-se bem em um modelo prévio de previsão do invariante momento dipolar médio dos átomos de carbono. Em relação a outro modelo prévio para previsão de cargas efetivas e somas de intensidades, apenas as moléculas de CF Cl e CFCI não podem ser enquadradas de modo quantitativo, principalmente por causa da falha nas previsões das cargas efetivas do cloro e do flúor nestas moléculas.

Os haletos de carbonila e tiocarbonila não podem ser enquadrados nos modelos, embora seus tensores apresentem ligeira tendência a seguir as correlações em que se baseiam os modelos.

**Título: Dispositivo Eletrocromico Poli(pirrol)/WO<sub>3</sub>: Síntese, Montagem e Caracterização**

Aluno: Ana Maria Rocco

Orientador: Marco-Aurélio De Paoli

Área: Físico-Química

Data de Defesa: 13/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Polímeros intrinsecamente condutores são polímeros que contêm seqüências de ligações duplas conjugadas na cadeia e passam de isolantes a condutores através de um processo chamado "dopagem". O poli(pirrol) é um desses polímeros e tem sido intensivamente estudado. Filmes finos inorgânicos condutores iônicos também podem apresentar eletrocromismo. O óxido de tungstênio é um dos mais estudados. Este óxido mostra grande estabilidade eletroquímica e é utilizado como material eletrocromico ativo em dispositivos.

Um dispositivo eletrocromico é uma cela eletroquímica constituída de eletrodos transparentes à luz (normalmente usa-se vidro recoberto com  $\text{SnO}_2$ ), filmes finos de materiais eletrocromicos complementares depositados sobre os eletrodos e, um eletrólito (sólido ou líquido) transparente. Neste trabalho estudou-se os dispositivos eletrocromicos mistos ITO/pPyDS/eletrolito/ $\text{WO}_3$ /ITO, nas configurações sólida e líquida.

Estudou-se a estabilidade óptica e elétrica de filmes de pPyDS e  $\text{WO}_3$  por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os materiais apresentaram bom contraste cromático e estabilidade na faixa de potencial

utilizada. O WO<sub>3</sub> apresentou excelente memória óptica tanto da forma clara quanto da escura e o pPyDS apresentou boa memória óptica da forma escura. Portanto, ambos eletrodos são adequados para a aplicação em dispositivos electrocrômicos.

**Título: Estudo Fitoquímico do Gênero *Pachyrhizus Rich***

Aluno: Shirlei Scaramin

Orientador: Aderbal Faria de Magalhães

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 29/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Este trabalho foi desenvolvido em duas partes. Na primeira parte realizamos o estudo fitoquímico de quatro espécies do gênero *Pachyrhizus* (consta de cinco espécies). Foram isoladas e identificadas 16 substâncias, sendo que o isoflavono **12** e o 2-arilbenzofurano **14** são substâncias inéditas e a isoflavona **11** é inédita como produto natural. Nesta primeira parte também procedemos à análise quantitativa de alguns componentes dos extratos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das sementes de *P. ferrugineus* e *P. ahipa*, utilizando a CLAE em fase reversa.

Na segunda parte tentamos a síntese de 3-fenilcumarina **9** (isolada de *P. ferrugineus*) e do 2-etóxiisoflavono **130**. Para atingir este objetivo, sintetizamos o 5-formil-6-hidróxicumarano (**88**) e tentamos a transformação do aldeído 2,4-5-trimetóxi-benzaldeído (**124**) no homólogo **128**, que através de uma condensação aldólica com **88** forneceria a 3-fenilcumarina correspondente. Entretanto, em lugar do aldeído **128**, obtivemos dois derivados inéditos, **136** e **138**, além da clorodrina **141**.

**Título: Síntese Total da (+)-Cularina, (+)-Sarcocapnina e (+)-sarcocapnidina**

Aluno: Joana D'Arc

Orientador: José Augusto R. Rodrigues

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 8/8/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Os alcalóides (+)-cularina foi isolado por Manske em 1938 de plantas pertencentes ao gênero *Dicentra* e *Corydalis*. Duas rotas sintéticas alternativas e convergentes foram propostas para a obtenção da 3-4-diidrocularina e 3,4-dihydrosarcocapnidina na etapa chave. O iminofosforano foi preparado através de uma reação de Staudinger em 95% de rendimento, ou pelo procedimento de Mitsunobu em 98% de rendimento. Após condensar o iminofosforano e o ceteno ou via uma reação *aza-Wittig* em tolueno a 76°C/14hs, isolou-se as 1-benzil-1,2-diidroisquinolinas e em 76% e 78% de rendimento, respectivamente. Após desbromação de com butilíto e desbenzilação, foi obtido o produto com 83% de rendimento. A ciclização remota intramolecular com NaH e depois com PIFA deu a diidrocularina (acoplamento *para*) em 36% de rendimento e dihidrosarcocapnidina (acoplamento *orto*) em 58% de rendimento, provavelmente através de um intermediário fon oxênio. A cularina foi também preparada começando com um derivado nitro que foi reduzido para uma amina com 88% de rendimento e depois de uma diazotação na presença de azoteto de sódio deu uma azida que foi submetida a uma ciclização remota intramolecular com ácido trifílico (-10°C) para dar o aminodiidrocularina com 83% de rendimento. A diazotação forneceu a diidrocularina com 80% de rendimento. Tratamento com cloroacetato de (+)-fenilmetila em metanol durante a noite e depois com boroidreto de sódio deu (+)-O-desmetilcularina com 95% de rendimento, p.f. 127-128°C (lit. 126-127°C), [α]<sub>D</sub> 323,5°. A reação de com diazometano forneceu a (+)-cularina.

**Título: Síntese de Produtos Naturais**

Aluno: Antonio Bezerra Carvalho

Orientador: Paulo Mitsuo Imamura

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 17/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Recentemente foi isolado a partir da alga marinha *Hyrtilis erectus*, um sesterterpeno chamado hirtiosal, o qual possui um esqueleto carbônico inédito. Considerando que este produto natural ainda não foi sintetizado nem teve sua configuração absoluta determinada, resolveu-se fazer um estudo visando desenvolver rotas sintéticas enantioseletivas para a síntese do hirtiosal e do seu esqueleto básico, representado pelo hidrocarbônico hirtiosano.

Além deste trabalho fez-se também um estudo sobre reações de cloração seletiva de açúcares visando preparar açúcares clorados a fim de

investigar a atividade biológica destes compostos com respeito à atividade anti-concepcional masculina.

**Título: Rotas Sintéticas Exploratórias a partir do Ácido L-(+)-tartárico e D-manitol**

Aluno: Antonia Maria das Graças Lopes

Orientador: Eva Gonçalves Magalhães

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 22/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Em busca de intermediários adequados para a futura síntese de poliácetilenos naturais quirais isolados de espécies Lobeliaceae (A) e Araliaceae (B, C), preparamos 16 compostos derivados do ácido L-(+)-tartárico e 13 de D-Manitol.

Entre os 29 compostos obtidos, destacamos uma nova olefina e um novo álcool acetilênico quiral uma vez que em suas estruturas moleculares reconhecemos respectivamente fragmentos comuns às moléculas dos poliácetilenos C-14 isolados de Lobeliaceae (um diol vicinal ligado a um alceno) e de um poliácetileno C-17 isolado de Araliaceae (um álcool propargílico de cadeia longa).

Para testar várias das reações feitas, também preparamos 05 derivados do isopropilidenoglicérol. O álcool 1-fenilpropargílico para averiguar a eficiência do acetileno de lítio gerado *in situ* e o 1,2-epoxioctano para testar a reação de alquilação via abertura do epóxido.

As estruturas moleculares foram caracterizadas através dos respectivos dados espectrais (IV, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C e EM).

O novo álcool acetilênico quiral mostrou atividade antibiótica para *Escherichia coli* (ATCC 2592), quando testado através do monitoramento do CO<sub>2</sub> liberado na respiração microbiana, utilizando o sistema FIA.

Finalmente devemos mencionar que o trabalho apresentado nesta tese é pioneiro no grupo de pesquisa que se dedica à química de poliácetilenos no IQ - UNICAMP.

**Título: Desenvolvimento de um Programa Gerenciador de Biblioteca de Espectros e de um Programa Especialista para Identificação de Grupos Funcionais de Compostos Orgânicos a partir de Espectros de Infravermelho**

Aluno: Paulo Sérgio de Souza

Orientador: Célio Pasquini

Área: Química Analítica

Data de Defesa: 7/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Um programa elaborado em linguagem Quick-Basic, versão 4.5, capaz de adquirir dados de espectros de I.V., através de digitalização com instrumentos que empregam transdutores de posição do tipo denominado "mesa digitalizadora" é descrito.

Os dados espectrais originam uma biblioteca de espectros, que podem visualizar graficamente, apagar e/ou incluir espectros e compará-los de forma fácil e efetiva com o uso dos recursos gráficos da linguagem empregada.

Os espectros presentes na biblioteca podem ser preparados para serem interpretados, através de sistemas especialistas desenvolvidos em linguagem Turbo Prolog.

O sistema foi desenvolvido com o objetivo de identificar, automaticamente, grupos funcionais de compostos orgânicos através de dados obtidos de espectros de infravermelho (I.V.). Uma vez que o espectro digitalizado é colocado na forma de uma lista (formato requerido pelo Prolog), o programa pode ser utilizado para interpretação do espectro através de regras baseadas em conhecimento. Esta interpretação possibilita a identificação dos grupos funcionais presentes no composto que deu origem ao espectro. Uma avaliação do sistema especialista revela um índice médio de acerto maior do que 90%, na identificação de grupos funcionais, quando presentes nos compostos analisados.

**Título: Redução de Alguns Compostos Carbonílicos Derivados de Fenil Cetonas Empregando-se Fermento de Pão**

Aluno: Eugenia C. S. Brenelli

Orientador: Paulo José Samenho Moran

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 29/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Neste trabalho estudou-se a redução assimétrica por fermento de pão de alguns compostos carbonílicos pertencentes às seguintes classes fenil cetonas α-alquil substituídas, α-dicetonas, β-ceto ésteres e derivados de ceto ácidos α-substituídos.

A redução do benzoilacetato de etila originou o (S)-(-)-3- hidróxi-1-fenilpropionato de etila em bons rendimentos químicos e ópticos, o qual pode ser utilizado como intermediário chave na síntese de substâncias ativas para o tratamento da depressão como por exemplo a fluoxetina.

Reduziu-se também a 1-fenil-1,2-propanodiona, e verificou-se a obtenção exclusiva do 1,2-diol anti de configuração absoluta (1R,2S), em altos rendimentos químicos e ópticos.

As reduções de ( $\pm$ )-2-bromopropiofenona, ( $\pm$ )-2-cloropropiofenona e ( $\pm$ )-2-azidopropiofenona produziram os diastereoisômeros *syn* e *anti* dos álcoois correspondentes, com excessos enantioméricos variáveis e geralmente com baixos rendimentos químicos, utilizando-se células livres de fermento de pão. O rendimento químico da redução da ( $\pm$ )-2-azidopropiofenona aumentou consideravelmente de 8% para 74% a 89% ao se empregar, na redução, o fermento de pão imobilizado (FPI) em crisotila e em montmorilonita K10 respectivamente. Houve também um aumento no excesso enantiomérico dos azido álcoois *syn* e *anti* e pôde-se fazer várias reutilizações do FPI.

#### **Título: Aplicação da Microscopia Ótica de Fluorescência ao Estudo de Polímeros e Blendas de PVA/PVAc**

Aluno: Deborah Dibbern Brunelli

Orientador: Teresa D. Z. Atvars

Área: Físico-Química

Data de defesa: 22/2/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Estudou-se a separação de fase de blendas poliméricas de PVA (124.000-186.000) (87-89% hidrolisado)/PVAc (alta massa molecular) nas composições relativas 9:1, 1:1 e 1:9, contendo fluoresceína (0,1% em massa). Através da análise das fotomicrografias óticas de fluorescência e utilizando um comportamento fotofísico diferenciado da fluoresceína nos dois homopolímeros, pode-se observar domínios não fluorescentes, mais ricos em grupos acetato e domínios mais ricos em grupos hidroxilícos, e que fluorescem na região do verde. Concluiu-se, portanto, que é possível realizar uma discriminação qualitativa das diferentes fases através da utilização da microscopia ótica de fluorescência, e utilizando-se a fluoresceína como sonda luminescente.

Visando o coramento das outras regiões, preparou-se blendas de PVA/PVAc nas mesmas composições contendo apenas antraceno, e antraceno e fluoresceína, simultaneamente. Análise das fotomicrografias óticas de fluorescência das blendas contendo os dois corantes revelou que as regiões mais ricas em grupos acetato emitem na região do azul (emissão do antraceno) e as regiões mais ricas em grupos hidroxilícos emitem na região do verde (emissão da fluoresceína).

A fim de complementar o estudo da análise qualitativa das diferentes fases, utilizou-se outras técnicas (espectroscopia eletrônica de absorção e emissão de fluorescência, e espectroscopia de absorção na região do infravermelho) e que permitiram chegar às mesmas conclusões sobre o comportamento de cada fase.

#### **Título: Estudo Estrutural de Superfície de Polietileno Empregando Sonda Luminescente**

Aluno: Leda Coltro

Orientador: Teresa Dib Zambon Atvars

Área: Físico-Química

Data de defesa: 10/6/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

O objetivo desse trabalho consistiu no desenvolvimento de duas metodologias, bastante simples, para se estudar a superfície de polímeros: 1) estudo estrutural da superfície de polietileno pela deposição de molécula sonda (antraceno); 2) estimativa da área superficial de filmes poliméricos (polietileno de baixa densidade e de alta densidade). Os resultados obtidos da deposição de antraceno por sublimação em filmes de polietileno mostraram que: a espectroscopia de emissão de fluorescência pode ser uma técnica útil para o estudo dos processos de adsorção de filmes finos em um substrato; o adsorvato pode ter acesso a diferentes micro-ambientes tanto na região superficial quanto em regiões mais internas do substrato; no caso específico de antraceno depositado em polietileno, os diferentes sítios de localização da sonda promovem a resolução vibrônica da banda de fluorescência em: a 380 nm, a sonda possivelmente situa-se na interface entre as regiões amorfa e cristalina, e a 385 nm, em região amorfa; a deposição de moléculas de antraceno em filmes de polietileno por sublimação se restringe à superfície do filme (para tempos de deposição  $\leq$  8 horas), o que pode ser facilmente confirmado pelo processo de supressão de emissão usando um corante receptor (alaranjado de acridina); a área superficial de filmes

poliméricos pode ser estimada a partir da adsorção de moléculas nestes filmes por sublimação.

#### **Título: Intercepção Nucleofílica do Intermediário 5-(2-furiol)-2-penteno-4-INAL a partir da Monotosilhidrazona de Furila. Síntese de Sistemas Cíclicos e Heterocíclicos a partir de Aminas e Hidrazinas**

Aluno: Regina Sparrapan

Orientador: Concetta Kascheres

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 30/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Neste trabalho desenvolvemos um novo método sintético em um só pote para a obtenção da furila, utilizando a tianina (vitamina B.1) como catalizador. Este método se apresenta bastante promissor, pois estudos preliminares mostram que este procedimento pode ser utilizado para a obtenção das 2,2'-piridila [55], 2,2-nila [56] e benzila [57]. Como vantagens sintéticas podemos citar o não uso de cianeto de sódio e rendimentos excelentes comparados aos métodos convencionais. A parte principal deste trabalho envolve o estudo da reatividade da monotosilhidrazona de furila [49] a qual, em meio básico, gela "in situ" a 1,2-, di-furil-2-diazocitanona [50]. As reações de [49] em meio básico com várias aminas, hidrato de hidrazina e seus derivados levaram a obtenção de diversos sistemas cíclicos e heterocíclicos nitrogenados.

Nas reações com aminas e hidrato de hidrazina foram obtidos os 5-(2-furoil-metileno)-2-pirrolidionas 1-substituídas [53] e [62] respectivamente. Na reação com metilhidrazina houve a formação de 1-metil-6-(2-furoil-metileno)-piridazina [64], enquanto que com a fenila p-nitrofenil hidrazinas, os 1-(2-furoil)-6-anilino-6-aza-fulueno [65] e 1-(2-furoil)-6-(4-nitro)- anilino-6-aza fulueno [67] foram obtidos respectivamente tais produtos [53], [64], [65] e [67], são resultantes da interpretação nucleofílica ao intermediário  $\alpha,\beta$ -olefínico,  $\gamma,\delta$ -acetilênico [52] o qual se forma pela decomposição espontânea da  $\alpha$ -dicetona [50]. Apesar de termos utilizado neste trabalho nucleófilos com poder nucleofílicos diferenciados o cetocarbeno [51], que se constitui no possível intermediário entre [51] e [52] não foi identificado.

#### **Título: Síntese e Reatividade de Alguns Clusters Metálicos Carbonilados Contendo Cobalto, Rodio e Irídio**

Aluno: Fatima Squizani

Orientador: Maria Domingues Vargas

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 12/8/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

No capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre síntese, estrutura e reatividade de clusters metálicos carbonilados e é discutida a química do cluster  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$  e seus derivados.

No capítulo 2 é tratada a síntese dos clusters mistos derivados de  $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$  substituídos com fosfinas ou ciclooctadieno. Foi determinada através de estudos de difração de raios-X a estrutura dos clusters  $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{Cod})]$  e  $[\text{CoIr}_3(\text{CO})_{10}(\text{cod})]$ . Com base em dados espectroscópicos, são propostas as estruturas para os isômeros dos compostos mono- e bissubstituídos, produzidos pelas reações de  $[\text{Co}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}]$  com as fosfinas  $\text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{PCy}_3$  e  $\text{PPhMe}_2$ . O capítulo 3 trata da síntese dos compostos provenientes das reações do cluster  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{H})]$  com  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)] [\text{PF}_6]$ . São descritas as estruturas moleculares dos clusters  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh AuPPh}_3)]$  e  $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu}) \text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$ . Os estudos cinéticos do rearranjo do cluster  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{AuPPh}_3)]$ . No cluster  $[(\mu\text{-Ph}_3\text{PAu}) \text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)]$  e os parâmetros de ativação foram determinados. No capítulo 4 é tratada a síntese do cluster pentanucleado  $[\text{RhIr}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)]$  e de sua caracterização. Através de difração de raios-X são descritas as reações de substituição de CO por  $\text{PPh}_3$ . Os produtos foram caracterizados através de métodos espectroscópicos e são descritos os estudos cinéticos destas reações.

#### **Título: Obtenção de Sesquiterpeno do Tipo Triciclo [6.3.0<sup>2,4</sup>] Undecano e Biciclo [4.4.0] Decano.**

Aluno: Carmen Lucia Queiroga

Orientador: Anita J. Marsaioli

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 30/05/94

Instituição onde foi defendida a tese: UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Nosso trabalho envolve a síntese de derivados cadinânicos oxigenados onde foram sintetizados e caracterizados sete cadinóis inéditos na literatura

que utilizados como padrão na análise por CG/EM de componentes-traço de óleos essenciais de diferentes espécies de *Bacharis*, três dos quais foram identificados pela primeira vez como produtos naturais. Outro enfoque foi dado ao desenvolvimento de uma estratégia de síntese do esqueleto aromadendrânico a partir da ciclização de um derivado acíclico contendo um ciclopropano.

**Título: Síntese de Análogo da Capsaicina**

Aluno: Danilo Caldas Queiroz

Orientador: Afrânio Aragão Craveiro

Área: Química Orgânica - Síntese

Data de defesa: 31/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

A capsaicina é o alcalóide mais abundante e o mais importante princípio ativo de várias espécies do gênero *Capsicum*, e mostra além de outras propriedades uma forte atividade analgésica através da inibição de formação e reaccumulação da substância P, neuropeptídeo envolvido na transmissão dos impulsos da dor do sistema nervoso periférico ao sistema nervoso central.

A partir do Citronelal, principal constituinte do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, do  $\alpha$ -pineno, principal constituinte do óleo essencial de *Pinus palustris* Mill., e do Ricinoleato de metila, obtido através da transesterificação do óleo fixo de *Ricinus communis*, via preparação dos ácidos 3,7-dimetil-octanóico, citronélico, pinônico e ricinoléico, foram sintetizados 8 análogos da capsaicina denominados CAP-Ia, CAP-Ib, CAP-IIa, CAP-IIb, CAP-IIIa, CAP-IIIb, CAP-IVa e CAP-IVb.

Foram utilizadas, principalmente, técnicas tais como, hidrogenação catalítica, oxidação com  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  e condensação com vanililamina e o-vanililamina através da utilização, principalmente, de EEDQ como ativante de carboxilas.

Dos capsaicinóides sintetizados, o CAP-Ia e o CAP-IIa, apresentaram um sabor tão picante quanto o da capsaicina. O CAP-IVa apresentou um sabor levemente picante com propriedade analgésica local, além de uma fraca atividade anticancerígena.

**Título: Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste: *Auxemma oncocalyx* Taub.**

Aluno: Otília Deusdênia Loiola Pessoa

Orientador: Telma Leda Gomes de Lemos

Co-orientador: Raimundo Braz Filho

Área: Química Orgânica - Produtos Naturais

Data da defesa: 25/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: Universidade Federal do Ceará

*Auxemma oncocalyx* Taub, popularmente conhecida como pau branco preto, é uma árvore genuinamente cearense. Possui cascas adstringentes, usadas em banhos na cicatrização de cortes e feridas.

O estudo do óleo fixo das sementes de *A. oncocalyx* forneceu uma mistura de ácidos graxos, identificados através de seus respectivos ésteres metílicos. O principal componente desta mistura foi identificado como sendo o ácido linoléico ( $\text{C}_{18}:2$ ; 52,4%), os demais ácidos foram: palmítico ( $\text{C}_{16}:0$ ; 15,6%), oléico ( $\text{C}_{16}:1$ ; 16,2%), esteárico ( $\text{C}_{18}:0$ ; 10,2%), araquídico ( $\text{C}_{20}:1$ ; 3,4%) e behênico ( $\text{C}_{20}:2$ ; 2,2%).

Análise cromatográfica do extrato hexânico do lenho permitiu apenas o isolamento do  $\beta$ -sitosterol, enquanto o extrato etanólico levou ao isolamento e caracterização do glicosídeo do  $\beta$ -sitosterol e sete quinonas terpenóidicas inébricas, com esqueleto estrutural semelhante ao dos cordiacromos (substâncias encontradas em *Cordia*), três delas são 1,4-antracénodionas, duas naftoquinonas e duas antronas hexahidrogenadas.

Para estas substâncias sugeriu-se rotas biossintéticas partindo-se dos precursores, ácido p-hidroxibenzóico e pirofosfato de geranila.

Do extrato etanólico da casca de *A. oncocalyx* obteve-se quantidade significativa de alantoina, substância bastante utilizada em preparações farmacêuticas e cosméticas devido principalmente a sua ação cicatrizante, justificando portanto o uso popular das cascas desta espécie vegetal na cicatrização de ferimentos.

A determinação estrutural das substâncias obtidas foi baseada em técnicas espectrométricas tais como infravermelho, espectrometria de massa e principalmente ressonância magnética protônica e carbono-13, incluindo técnicas especiais como:  $^1\text{Hx}^1\text{H-COSY}$ ,  $^1\text{Hx}^{13}\text{C-COSY}$  ( $^1\text{J}_{\text{CH}}$ , n=1, 2 e 3) e NOE diferencial.