

DISSERTAÇÕES DE MESTRADO

Título: Estudo de Adsorção em Interfaces SnO₂/H₂O

Aluno: Cláudia Longo
Orientador: Paulo Teng An Sumodjo
Área: Físico-Química
Data de defesa: 19/5/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Estudos da adsorção de prótons e hidroxilas, considerados os íons determinantes de potencial para interfaces óxidos/H₂O, e de surfactantes iônicos e não iônicos foram realizados para duas amostras de SnO₂ obtidas através de métodos de preparação distintos. A adsorção dos íons H⁺ e OH⁻ foi determinada através de titulações potenciométricas ácido-base de suspensões do óxido em meio de KNO₃ 10⁻³ a 0,5 M. Através dos excessos superficiais destes íons, determinaram-se as curvas da variação da densidade de carga superficial em função do pH e da força iônica das suspensões. Os valores de pH correspondentes ao ponto de carga zero da interface determinados foram pH(7,9 ± 0,3) para a amostra I e (7,0 ± 0,1) para a amostra II. O estudo da adsorção de surfactantes consistiu na obtenção e análise de isothermas de adsorção de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS), cloreto de benzilhexadeciltrimetilamônio (CBZ) e Triton X-100 (TX100), determinadas a 25°C em três condições nas quais a interface apresenta valores distintos de carga superficial. O comportamento apresentado pelas isothermas foi discutido em função das interações eletrostáticas e hidrofóbicas que ocorrem no sistema. Para o DBS, verificou-se que a adsorção é favorecida quanto maiores a acidez e a concentração do eletrólito suporte, ou seja, para valores crescentes de carga. Para o TX100, as variáveis de pH e força iônica não exercem influência significativa na adsorção. Os resultados obtidos para o CBZ não permitiram avaliar a influência das forças de atração eletrostática no processo de adsorção deste surfactante no sistema estudado.

Título: Eletrodo de Platina Modificado por Adátomos de Estanho e Chumbo e sua Influência na Eletro-oxidação do n-Propanol em Meio Ácido Sulfúrico

Aluno: Maria Olívia Argueso Mengod
Orientador: Tibor Rabockai
Área: Físico-Química
Data de defesa: 7/1/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Empregou-se o método de voltametria cíclica para o estudo do efeito electrocatalítico de monocamadas de átomos de Sn e Pb depositados a subpotenciais em eletrodos de platina platinizados na oxidação do n-Propanol. O aumento da atividade catalítica foi detectado comparando-se as correntes de oxidação, os potenciais de corrente de pico, as cargas de oxidação do n-Propanol e as energias de ativação aparentes na ausência e presença de adátomo, respectivamente. Este efeito foi interpretado em termos de uma prevenção do envenenamento da superfície do eletrodo e do efeito promotor do adátomo. Deduz-se, portanto, que a modificação controlada da superfície do eletrodo por adátomos de estanho e chumbo acarretam consideráveis alterações nas propriedades catalíticas de tais superfícies.

Título: Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão por Pites dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 254, 316 e 304 em Meios de Cloreto

Aluno: Lorenzo de Micheli
Orientador: Sílvia Maria Leite Agostinho
Área: Físico-Química
Data de defesa: 20/5/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
O comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis 304, 316 e 254 em soluções aquosas contendo íon cloreto, desde traços até 5 M, foi estudado. Foram feitas medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo e levantadas curvas de polarização potencioestática e potenciodinâmica. Foi observado que o aço 254 não sofre corrosão por pites em temperaturas abaixo de 84°C em soluções 0,51 M de NaCl; à temperatura ambiente, a resistência à corrosão por pites se estende até 5 M em cloreto. O potencial de pites dos aços 304 e 316 decresce linearmente com o log[NaCl], porém o aço 304 apresenta uma maior dependência. Dois inibidores orgânicos, o

benzotriazol (BTAH) e o dodecil sulfato de sódio (SDS) foram estudados e sua ação, na elevação do potencial de pites, comparada com a dos íons perclorato. O BTAH se mostrou tão bom inibidor quanto o perclorato. O SDS se mostrou o inibidor mais eficiente. O potencial de pites dos aços 304 e 316 em soluções mais complexas (água do mar natural e sintética) é maior do que o observado em solução contendo apenas NaCl.

Título: O Benzotriazol (BTAH) como Inibidor de Corrosão do Aço Inoxidável tipo 304 Imerso em Banhos de Decapagem Ácidos

Aluno: Hernani Aranha
Orientador: Sílvia Maria Leite Agostinho
Área: Físico-Química
Data de defesa: 7/7/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Foi estudado o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 em meios de ácido sulfúrico, a várias temperaturas, utilizando reagentes de diferentes graus de pureza, na ausência e presença de BTAH. Foram feitos ensaios gravimétricos, medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potencioestática anódicas e catódicas e análise dos produtos de corrosão por espectrometria de emissão atômica. O objetivo deste estudo foi avaliar a "performance" do BTAH como inibidor em banhos de decapagem industriais de H₂SO₄. O BTAH mostrou-se um inibidor efetivo para o aço 304 em toda a faixa de concentração de ácido e de temperatura estudadas. A eficiência do inibidor decresce com o aumento da temperatura e da concentração de H₂SO₄. O filme inibidor obedece à isoterma de Langmuir, tanto a 28,0°C quanto 70,0°C, e os valores de energia livre de adsorção sugerem adsorção química. As impurezas presentes nos reagentes exercem pouco efeito na eficiência do inibidor. Estudos potencioestáticos mostraram que BTAH é um inibidor anódico em toda a faixa de potencial e temperatura estudadas. Do ponto de vista tecnológico, os resultados mais importantes são: o BTAH inibe o processo de corrosão do aço, mas não impede a dissolução dos óxidos (carepa); o BTAH não promove dissolução seletiva dos elementos de liga.

Título: Efeito de Aditivos nas Propriedades de Monocamadas de Anfífilos Carregados

Aluno: Sílvia Maria Batista de Souza
Orientador: Hernan Chaimovich Guralnik
Área: Físico-Química
Data de defesa: 17/6/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Mostramos neste trabalho o efeito de uréia em monocamada de brometo de dioctadeciltrimetilamônio (DODAB), em interface ar-água, utilizando a cuba de Langmuir. As monocamadas foram preparadas com soluções de DODAB em clorofórmio/n-hexano. Na preparação das subfases foram utilizadas soluções de NaF, NaCl, NaBr, NaAc, NaNO₃ ou NaOH na ausência e presença de uréia. A solução de DODAB foi depositada sobre a superfície aquosa, em seguida foi realizada a compressão do filme e obtiveram-se curvas de pressão-área superficial nas temperaturas de 10, 15, 20, 25 e 30 (± 0,2) °C. Para as compressões realizadas na ausência de uréia observa-se que os íons da subfase interagem com a monocamada seguindo a série liotrópica NO₃⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > OH⁻ ~ F⁻ > Ac⁻. À medida em que a uréia é adicionada na subfase não são observadas algumas fases da monocamada e há perda de seletividade para a ligação de íons. O aumento da área mínima por monômero (A_m), e a maior expansão nas isothermas das monocamadas em que adicionou-se uréia na subfase, indicam que provavelmente houve inserção da uréia entre as cabeças polares do anfífilo.

Título: Caracterização Espectroscópica Teórica de uma Nova Espécie Molecular Boreto de Berílio

Aluno: Anna Regina Soares Valentim
Orientador: Fernando Rei Ornellas
Área: Físico-Química
Data de defesa: 13/4/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Este trabalho tem como objetivo a caracterização espectroscópica teórica de uma nova molécula diatômica, boreto de berílio (BeB). Fazendo-se uso de um conjunto base formado por noventa e duas funções Gaussianas Cartesianas contraídas e da metodologia Interação de Configuração

com excitações simples e duplas a partir de um conjunto de múltiplas referências, curvas de energia eletrônica total foram construídas para os estados eletrônicos mais baixos em energia, além de também terem sido calculadas algumas propriedades eletrônicas como momento de dipolo e de transição. Com as curvas de energia eletrônica total calculadas foram obtidas as energias vibrorotacionais e as constantes espectroscópicas para vários estados. Uma comparação das propriedades calculadas com as de outras moléculas diatômicas de berílio é realizada sempre que possível. Através da composição dos orbitais moleculares ativos na ligação desta molécula, e de sua visualização gráfica em função da distância internuclear, pôde-se obter uma melhor compreensão do rearranjo eletrônico durante o processo da formação da ligação. Com as funções momento de transição foram calculadas as probabilidades de transições eletrônicas consideradas mais relevantes e os tempos de vida radiativa.

Título: Estrutura e Reatividade de Clusters Polimetálicos de Rutênio com Aminopirazina

Aluno: Marco Antonio Lemos Olive

Orientador: Henrique Eisi Torma

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 10/2/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP

Este trabalho descreve o estudo de Clusters Trinucleares de rutênio contendo um oxigênio central com 3 aminopirazinas coordenadas periféricamente. Estes compostos são interessantes pois proporcionam unidades estruturais adequadas para obtenção de complexos polinucleares ou de polímeros bidimensionais condutores. Os estudos de eletroquímica mostram que os estados de oxidação podem ser interconvertidos reversivelmente sem que ocorra a decomposição do Cluster. Os potenciais redox são sensíveis em relação ao pH devido à protonação do ligante coordenado. Os espectros eletrônicos exibem uma banda composta na região do IR próximo, atribuída a uma transição interna metal metal no Cluster e uma outra banda atribuída a uma transição de transferência de carga Cluster aminopirazina. Um complexo hexanuclear é obtido pela reação do Cluster com um excesso de íons Ruedta em solução aquosa. Esta espécie foi caracterizada eletro e espectroquimicamente e os mecanismos de dissociação do complexo Ruedta coordenado também foram investigados.

Título: Constituintes Químicos de Pericarpos Virola Multinervia Duke (Myristicaceae)

Aluno: Sergio Massayoshi Nunomura

Orientador: Massayoshi Yoshida

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 20/1/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP

As espécies da família Myristicaceae distribuem-se em regiões tropicais da Ásia, África e América. No continente americano, o gênero *Virola* é o mais abundante e disperso, representando cerca de 75% de todas espécies de Myristicaceae conhecidas. Neste presente trabalho é descrito o isolamento e a identificação estrutural dos constituintes químicos de pericarpos de *Virola Multinervia* Ducke. O fracionamento dos extratos menos polares utilizando métodos de separação usuais levaram ao isolamento de cinco lignanas hinokinina pluviatolídeo, cubebina, alfa-cubebina, beta-cubebina e diidro-cubebina, e dois esteróides: sitostenona e estigmasterol. Os extratos mais polares usando técnicas menos usuais levaram ao isolamento de duas sequilignanas: treo- e eritro-budplenol. Obteve-se também quatro derivados do ácido benzóico: ácido protocatéuico, aldeído protocatéuico, éster etílico do ácido protocatéuico e ácido p-hidróxi-benzóico.

Título: Estudo da Redução do Cobalto (II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio por Polarografia de Pulso

Aluno: Claudia Giovedi

Orientador: Roberto Tokoro

Área: Química Analítica

Data de defesa: 16/3/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP

A solução de cobalto(II) em meio de perclorato apresenta uma onda polarográfica de redução próxima a -1,4V vs ECS a 25°C. A adição de azoteto, N_3^- , causa a antecipação desta onda catódica para a região mais positiva de potencial, devido ao poder catalítico do ligante. A máxima antecipação de 320 mV- é atingida pela adição de 0,600M do ligante em concentrações intermediárias de N_3^- , observou-se o desdobramento da onda inicial em duas ondas com potenciais de meia onda próximos a -1,1 e -1,4V, as quais com base nas curvas de distribuição para o sistema $Co(II)/N_3^-$ mostraram corresponder à redução, respectivamente, das espécies complexas e do aquo-íon. Critérios de caracterização para processos de eletrodo mostraram que a adição do ligante diminui o grau de irreversibilidade do processo de redução do cobalto (II) - na técnica de pulso -

em relação ao meio de perclorato. Especificamente na concentração de azoteto 0,160M, a onda em -1V, na polarografia de pulso diferencial, apresentou um desdobramento bem nítido. Medições coulométricas a potencial controlado, a adição de ácido forte ao sistema e curvas de polarização, forneceram indícios do desdobramento ser devido à formação do intermediário cobalto(I).

Título: Determinação das Constantes de Estabilidade para os Sistemas Lantânio (III) com Formiato, Acetato e Propionato

Aluno: Cristiane Ferreira Fernandes Lopes

Orientador: Maria Encarnación Vazquez Suárez Iha

Área: Química Analítica

Data de defesa: 23/9/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP

Tendo em vista obter mais informações sobre os lantanídeos e mais especificamente o La^{3+} , as constantes de estabilidade dos complexos de $La(III)$ com os ligantes formiato, acetato e propionato foram determinadas. Utilizou-se método indireto envolvendo medidas de pH com eletrodo de vidro. Este método consiste na determinação do pH de diversas soluções tampão do ligante L/HL (Variando apenas a concentração de L⁻) antes e após a adição de certo volume de solução do íon metálico. Com o primeiro valor de pH medido, em cada solução tampão, chega-se ao pKa condicional do ácido HL. Os estudos foram feitos em meio aquoso, mantendo-se a temperatura constante em (25,0 + 0,1)°C e força iônica 1,00M ajustada com perclorato de sódio. Os valores das constantes de estabilidade, assim como o número de espécies encontradas são: formiato : $\beta_1 = 13,2 \pm 0,6$; $\beta_2 = 48 \pm 4$; $\beta_3 = 118 \pm 15$; $\beta_4 = 85 \pm 15$; acetato - $\beta_1 = 34 \pm 2$; $\beta_2 = 274 \pm 17$; $\beta_3 = 464 \pm 88$; $\beta_4 = 1925 \pm 111$; propionato $\beta_1 = 42 \pm 3$; $\beta_2 = 299 \pm 25$; $\beta_3 = 1201 \pm 138$ e $\beta_4 = 2527 \pm 174$.

Título: Determinação Espectrofotométrica de Cobalto na Presença de Zinco, Manganês e Níquel

Aluno: Simone Jaconetti Ydi

Orientador: Roberto Tokoro

Área: Química Analítica

Data de defesa: 29/4/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP

O íon cobalto, quando coordenado com ligantes biperidina (BIPY), pode ser reduzido por ataque químico de redutores fortes, como $NaBH_4$ (boridreto de sódio), formando $[Co^{(II)}(BIPY)_3]^+$ azul. Este complexo pode ser determinado espectrofotometricamente por conferir um espectro na região do visível com $\lambda_{max} = 600nm$ ($\epsilon = 5,8 \times 10^3 L Mol^{-1} cm^{-1}$). Somente cobalto estabiliza-se na forma de $[M^{(II)}(BIPY)_3]^+$, enquanto que outros íons metálicos como Mn, Ni e Zn reduzem-se ao estado metálico a estabilização do $NaBH_4$ foi conseguida em DMF (N,N-Dimetilformamida). Foi utilizado o método da adição de padrão, condicionando-se o sistema ao meio H_2O : DMF na proporção de 2:1 (V/V), T = 25°C, excesso de ligante e excesso de 240 vezes de $NaBH_4$. Níquel interfere acima de $2,5 \times 10^{-5} Mol. L^{-1}$, Manganês acima de $5,0 \times 10^{-5} Mol. L^{-1}$ e zinco acima de $1,0 \times 10^{-4} Mol. L^{-1}$, quando Con. $Co(II) = 5,0 \times 10^{-5} Mol. L^{-1}$. Este procedimento foi realizado em amostra NBS 167, encontrando-se valores 1% menores que o valor certificado.

Título: Alguns Estudos sobre as Oxidações Química e Eletroquímica de Soluções Aquosas de Perclorato de Manganês(II) em Meio de Azoteto de Sódio e Ácido Azotídrico

Aluno: Paulo César Pinheiro

Orientador: Roberto Tokoro

Área: Química Analítica

Data de defesa: 4/3/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP

Soluções de perclorato de manganês(II) em meio aquoso contendo azoteto de sódio e ácido azotídrico foram oxidadas eletroquimicamente, através de coulometria galvanostática, e quimicamente utilizando óxido de chumbo(IV), produzindo soluções intensamente avermelhadas. Estudo espectrofotométrico destas soluções indicou qualitativamente a existência do mesmo produto, porém quantitativamente diferentes onde a concentração na solução eletro-oxidada é menor que a quimicamente oxidada. Efeituaram-se titulações potenciométricas e coulométricas utilizando padrão de Fe(II), e os resultados exibiram a oxidação quantitativa do Mn(II) ao estado (IV) pela rota química e não quantitativa pela eletroquímica. Estudo coulométrico não exaustivo de soluções contendo elevada concentração de Mn(II) mostrou a dependência linear entre o potencial do eletrodo de platina e o log $([Mn(II)]/[Mn(IV)])$ para baixas gerações da forma oxidada, indicando a existência do manganês no estado (III). A solução de Mn(II) na presença de azoteto de sódio e ácido azotídrico já causou o

aparecimento espontâneo de uma coloração parda-avermelhada clara, relacionada à oxidação do Mn(II) a provável complexo de Mn(III) com azoteto. O ácido azotídrico é o oxidante, confirmado pela presença de amônio (spot-test) e nitrogênio (bolhas de gás) na solução.

Título: Estudo de Ligas de Alumínio por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES)

Aluno: Mirtis Irene Ariza
Orientador: Elisabeth de Oliveira
Área: Química Analítica
Data de defesa: 24/6/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Os diversos setores industriais do país, que empregam amplamente as ligas de alumínio, controlam suas análises químicas utilizando padrões secundários ou materiais de referência adquiridos no exterior. O presente estudo possibilitou o desenvolvimento de metodologia adequada, para a certificação de materiais de referência de ligas de alumínio, utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES). Os resultados obtidos demonstraram que para a análise química das ligas de alumínio, visando a certificação de materiais de referência, deve-se utilizar curvas de calibração matrizadas para os elementos Ni, Fe, Mn, Cr, Mg, Ti e Zr. Para o elemento Zn, o método proposto só é adequado às amostras cuja relação cobre/zinco não ultrapasse 2,0. O método é sensível, rápido, foi aplicado para a determinação simultânea dos elementos, em padrões de ligas de alumínio NBS e BCS, obtendo-se resultados satisfatórios em termos de precisão e exatidão, exceto para o elemento Cu.

Título: Determinação de Traços de Chumbo e Estanho em Sucos de Frutas Enlatados por Voltametria de Redissolução Anódica

Aluno: Alice Momoyo Ata Sakuma
Orientador: Jaim Lichtg
Área: Química Analítica
Data de defesa: 16/6/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Foi elaborado um método rápido para a destruição de matéria orgânica em sucos concentrados de frutas enlatados e uma metodologia para a determinação conjunta de traços de íons Pb(II) e Sn(IV) por "stripping" nos sucos. O tratamento da amostra baseia-se no aquecimento a seco da amostra com o uso da mistura H₂SO₄:H₂O₂ como "ashing-aid". A amostra é aquecida em chapa elétrica até a secura, queimada em bico de Bunsen e levada à mufla a 400°C até completa destruição da matéria orgânica. O método de quantificação usado foi a voltametria com pré-concentração e redissolução anódica ("stripping"). A solução contendo os íons Sn(IV) e Pb(II) em meio HCl é pré-eletrolisada a -0,70 V vs Ag/AgCl, havendo superposição dos voltamogramas de Sn(IV) e Pb(II) em -0,42 V. Em seguida adiciona-se citrato de sódio e ajusta-se o pH da solução a 7,0. Novamente se faz a pré-eletrólise a -0,70 V vs Ag/AgCl e na varredura obtém-se apenas o pico do Pb(II) a -0,42 V, já que o complexo do Sn/citrato apresenta um potencial de decomposição bem além de -0,70 V. Pelo método da adição de padrão nos meios ácido e citrato pode-se calcular a concentração de íons chumbo e estanho na amostra. O método proposto para a destruição da matéria orgânica é rápido e pode ser usado para a quantificação tanto por "stripping" quanto por absorção atômica. O método de quantificação usado é de baixo custo e apresenta elevada sensibilidade.

Título: Propriedades Fotofísicas e Eletroquímicas de Complexos de Bis(Bipiridina) Rutênio(II) com Ligantes Pirazínicos

Aluno: Sheila Gozzo Câmara
Orientador: Henrique Eisi Toma
Área: Química Inorgânica
Data de defesa: 10/11/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Neste trabalho, descreve-se a síntese e caracterização do complexo [Ru(bpz)₃Ru(bpy)₂Cl](PF₆)₃·3,5H₂O e dos derivados mononucleares [Ru(bpy)₂(pzCO₂)]PF₆·2H₂O e [Ru(bpy)₂(pz)Cl]PF₆·H₂O. Observou-se que todos os compostos apresentam comportamento eletroquímico característico de complexos de bis(bipiridina) rutênio(II), com processos redox centrados no metal e nos ligantes. Através da utilização em conjunto da espectroeletrônica, foi possível atribuir a natureza do ligante associado a cada par de ondas e, posteriormente, com o auxílio dessas duas técnicas, efetuou-se uma atribuição tentativa para as bandas de absorção, obtidas por deconvolução dos espectros eletrônicos. A investigação das propriedades fotofísicas revelou que os complexos mononucleares somente apresentam bandas de emissão a baixa temperatura, ao contrário do complexo binuclear, cuja emissão pode ser observada também a temperatura

ambiente. Estudos de rendimento quântico de emissão para esse complexo indicam que há transferência de energia do rutênio central para o periférico, porém o processo não ocorre de forma muito eficiente. Experimentos para se verificar a ocorrência de supressão por esfera externa foram realizados, obtendo-se um valor da ordem de 10¹⁰ M⁻¹ cm⁻¹ para a constante de supressão do [Ru(bpz)₃]²⁺ com [Ru(bpy)₂(pz)Cl]⁺.

Título: Estudos sobre a Síntese de Dinorditerpenos Barbacenos

Aluno: Paulo Brandão
Orientador: Helena Maria Carvalho Ferraz
Área: Química Orgânica
Data de defesa: 2/12/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
Neste trabalho foram investigadas algumas rotas sintéticas para precursores do produto natural denominado ácido barbacênico e de seus análogos ácido-3-desoxibarbacênico e ácido-oxi-7-carboxi-3,1-seco-barbacênico. Os estudos basearam-se em compostos modelos, através dos quais foi possível obter informações a respeito das etapas-chave de cada rota sintética. Na primeira rota, não foi possível obter os modelos decalínicos adequados. No segundo caminho, houve uma reação de transcetalização ao se tentar a tiocetalização do monocetal da 1,4-ciclo-hexanodiona, inviabilizando o prosseguimento da sequência planejada. Finalmente, foram obtidos resultados contraditórios aos descritos na literatura, quando se tentou a abertura do 2,3-epóxi-1-cetal da ciclopentanona. Estes estudos foram estendidos aos epóxidos análogos de 6 e 7 membros, verificando-se a generalidade da sua reação com hidreto de lítio e alumínio. Nos três exemplos estudados, foi demonstrado que a abertura do epóxido se processa contrariamente ao descrito por outros autores: como produtos dessas reações, foram obtidos os cetais das 2-hidroxi-ciclopentanona, ciclo-hexanona e ciclo-heptanona, e não os respectivos 3-hidroxi-derivados descritos anteriormente.

Título: Estudo Potenciométrico sobre a Determinação de Constantes de Formação entre o Índio(III) e Azoteto de Sódio em Meio Aquoso e em Diferentes Temperaturas

Aluno: Silvio Luis Pereira Dias
Orientador: Roberto Tokoro
Área: Química Analítica
Data de defesa: 12/12/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química - USP
O presente trabalho estudou a formação de complexos entre o ânion azoteto e o cátion metálico índio(III) em solução aquosa pelo método potenciométrico com eletrodo de vidro combinado. As temperaturas foram fixadas em 15, 25 e 35°C e o eletrólito suporte escolhido para manter a força iônica em 2,000 M foi o perclorato de sódio. A calibração do sistema potenciométrico foi realizada com um pseudo tampão de pH = 2,000 M HClO₄ com I = 2,000 M (NaClO₄). A determinação da resposta do eletrodo de vidro para as diferentes temperaturas de estudo foi obtida pela adição de uma solução de HClO₄, 0,0250 M com I = 2,000 M em uma solução de NaClO₄ 2,000 M. A acidez da solução estoque de índio(III) foi determinada pelo método da adição de padrão. As medições de pH foram obtidas a partir de um sistema tampão HN₃/N₃⁻ na ausência e presença do cátion metálico índio(III). Os resultados obtidos demonstram que o sistema em estudo é mono nuclear e 4 espécies foram encontradas nas três temperaturas de trabalho.

Título: Seletividade na Reação de Cicloadição de Diocloreto

Aluno: Lucimar Aparecida Moreira
Orientador: Timothy John Brocksom
Área: Química Orgânica
Data da Defesa: 19/1/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar
Os sesquiterpenos tricotecanos possuem diversas atividades biológicas importantes, e dentro da sua estrutura encontra-se a unidade p-mentânica, modificada principalmente no grupo isopropílico pela construção de um ciclopentano, bastante funcionalizado e possuindo até quatro centros estereogênicos. A nossa abordagem sintética parte de monoterpenos p-mentânicos possuindo um grupo isopropenílico, e envolve a cicloadição [2+2] regio- e estereosseletiva com dicloroceteno, seguida por expansão do anel. Foram estudadas as cicloadições [2+2] entre dicloroceteno e dez derivados de isopulegol onde variou-se a função oxigenada em C3 de álcool a cetona a cetal cíclico e aos álcoois protegidos como acetato, éteres de silício e cetal BOM. Nos casos do acetato de isopulegol e o seu éter dimetil-terc-butil-silil as estruturas tri-dimensionais dos correspondentes cicloadutos foram determinadas por difração de raio-X de monocristal, e assim permitiu propor um modelo para o estado de transição desta cicloadição. Este estudo confirma as quimio- e regioseletividades conhecidas e determina a estereosseletividade da cicloadição de dicloroceteno sob a influência de grupos funcionais em C3.

Título: Emprego de Algumas Reações Pericíclicas visando a Síntese da Cetona da Artemisia e Precursores dos Sesquiterpenos Lactaral e Iludosina

Aluno: Márcio Galdino dos Santos

Orientador: Ursula Brocksom

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 26/10/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

Três tipos de reações pericíclicas (as reações de fragmentação 1,5 e 1,3 intraanulares, rearranjo de Cope e reação "ene") foram estudadas visando a obtenção do monoterpeno cetona Artemisia e de intermediários dos sesquiterpenos lactaral e iludosina.

Pela análise retrosintética, a 2,2,4,4-tetrametil-3-tosil-ciclohexanona (obtida a partir da dimedona por dimetilação, redução e posterior proteção da hidroxila) foi utilizada como substrato de partida na síntese da cetona da Artemisia. Esta cetona quando submetida a diversas condições reacionais de fragmentação 1,5 não reagiu. No entanto, a reação de fragmentação 1,3 (com metóxido) forneceu o éster correspondente em bom rendimento. Rearranjo de Cope do ceteno cetal proveniente do éster e subsequente hidrólise levaria a cetona da Artemisia. Porém, não foi possível isolar o ceteno cetal. Utilizou-se, então, a 2,2,4,4-tetrametil-3-hidroxi-ciclohexanona como substrato na reação de fragmentação 1,3 (com hidreto de potássio), que forneceu o aldeído desejado como único produto. Este foi convertido em dois enóis éteres de silício e em seu acetato, que quando submetidos ao rearranjo de Cope também não forneceram a cetona desejada. O aldeído quando submetido a reação "ene" intramolecular, em condições catalíticas, forneceu uma mistura diastereoisomérica de 4,4-dimetil-2-propeno ciclohexanol (1,5:1,0 *cis:trans*). Em condições térmicas obteve-se somente o isômero *cis* em bons rendimentos. Este álcool é um intermediário na síntese dos sesquiterpenos lactaral e iludosina.

Título: Síntese de Sesquiterpenos Ciperanos e Síntese de Intermediários para os Alcalóides *Daphniphyllum*

Aluno: Marco Antonio Ceschi

Orientador: Timothy John Brocksom

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 10/11/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

Os sesquiterpenos ciperanos são produtos naturais relativamente simples contendo um núcleo hidrindano, e de estrutura ainda não definida. Por outro lado os alcalóides *Daphniphyllum* são triterpenos complexos e policíclicos, e onde boa parte sofreu degradação metabólica para vinte dois ou tres carbonos. Nesta tese propõe-se a síntese enantiosseletiva dos ciperanos a partir da R(-)-carvona através de pentanelação, e adição 1,4 na junção dos anéis. A síntese total dos alcalóides envolve a reação de Diels-Alder entre uma timoquinona substituída e 1-vinil-ciclopenteno, e expansão de anel de seis para sete por ciclopropanação/rearranjo.

A R(-)-carvona foi reduzida, alilada em Cl e sofreu a reação de Wacker, e após separação os epímeros foram ciclizados às duas hidrindononas. Adição 1,4 de cianeto conduziu separadamente a dois nor-ciperanos, que após proteção, modificação funcional e adição de metil-Grignard levou a duas das quatro séries diaestereoisoméricas dos ciperanos, e onde a estrutura tri-dimensional foi determinada por difração de raio-X de monocristal de apenas uma das duas.

A reação de Diels-Alder entre 2-carbometoxi-timoquinona e 1-vinil-ciclopenteno levou, em condições catalíticas, a um cicloaduto apropriado para modificação funcional e ciclopropanação/rearranjo criando assim um intermediário avançado contendo um sistema tricíclico com anéis de seis, sete e cinco átomos de carbono. Entretanto ainda não foi possível introduzir um átomo de nitrogênio no local correto para depois fechar o anel heterocíclico.

Título: Estudo Teórico de Propriedade Termodinâmicas e Estruturas de Líquidos e Soluções Diluídas

Aluno: José Roberto dos Santos Politi

Orientador: Luiz Carlos Gomide de Freitas

Área: Físico-Química

Data da Defesa: 22/8/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

O método de Monte Carlo com algoritmo de Metrópolis foi utilizado para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais de líquido puros, misturas binárias e soluções diluídas. As médias configuracionais foram obtidas no esemble isotérmico-isobárico, considerando condições de contorno periódicas. As moléculas foram representadas por estruturas rígidas, interagindo segundo uma superfície de potencial obtida pela soma de funções de Lennard-Jones e Coulomb.

As misturas binárias clorofórmio-acetona e dissulfeto de carbono-ace-

tona foram estudadas. Para estas misturas binárias, variações de energia em função de concentração e da composição foram correlacionais com resultados experimentais para a pressão parcial de vapor. As informações sobre a energia foram utilizadas para explicar desvios, positivos e negativos, da Lei de Raoult. Distribuições radial de pares foram obtidas e correlacionadas com a energia interna destes sistemas. Para o caso especial da mistura clorofórmio-acetona estas distribuições indicaram a formação de dímeros ligados via ponte de hidrogênio. Estas observações foram possíveis dado detalhes estruturais incluídos nos modelos moleculares utilizados na representação do solvente.

Com a teoria de perturbação termodinâmica foram calculadas variações na energia livre de processos de solvatação de íons e moléculas neutras. A energia livre de solvatação do íon sódio em água, metanol e na mistura equimolar foi calculada. Os resultados obtidos foram utilizados para discutir dados experimentais divergentes. Estes resultados revelaram que a água solvata melhor o íon do que os outros solventes. A correlação de pares cátion-solvente mostrou que na mistura, o íon é circundado preferencialmente por moléculas de metanol. Estes efeitos estão relacionados com a energia de interação soluto-solvente e com estrutura do solvente.

A influência da conformação das moléculas 1,4,7,10,13,16 hexaóxociclo-octadecano e 12-ol-2 dodecanona na energia de hidratação foi investigada. Os dados obtidos mostram que o critério de momento de dipolo para análise do conformero mais estável (modelo de Onsager) em solução aquosa nem sempre consegue reduzir as observações experimentais, indicando a importância de se considerar interações específicas (ponte de hidrogênio entre soluto e solvente).

Título: Estudo da Eletrorredução de Piridina sobre Eletrodos de Chumbo e Platina

Aluno: Lauriberto Paulo Belem

Orientador: Luis Otavio de Sousa Bulhões

Área: Físico-Química

Data da defesa: 25/11/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

No presente trabalho realizou-se o estudo eletroquímico da redução da piridina através da técnica de voltametria cíclica em soluções aquosas e não-aquosas com diferentes eletrodos e eletrólitos. Em soluções de carbonato de propileno o íon piridínio reduz-se por um processo monoelétrônico, produzindo o cátion radical que dimeriza. Utilizando um microeletrodo com área geométrica igual a $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, obteve-se uma constante de dimerização para o cátion radical da ordem de $5,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O efeito da adição de ácido perclórico na estabilidade do cátion radical foi investigada com a espectroscopia na região do uv-visível.

Nos voltamogramas cíclicos com os eletrodos de chumbo e platina em meio aquoso foram observados dois processos de redução, sendo o primeiro correspondente à redução do próton e o segundo associado a redução do íon piridínio.

A eletrólise do íon piridínio sobre eletrodo de chumbo utilizando uma densidade de corrente da ordem de $0,11 \text{ A/cm}^2$ produziu piperidina que foi isolada e caracterizada pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Título: Triterpenos Quinona-Metídeos de *Salacia Campestris* (Hippocrateaceae)

Aluno: Luciano Moraes Lião

Orientador: Paulo Cezar Vieira

Área: Química Orgânica

Data de Defesa: 4/2/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

O presente trabalho descreve o estudo da espécie vegetal *Salacia campestris*-Walp (Hippocrateaceae) que ocorre no cerrado, sendo vulgarmente conhecida como bacupari do campo. Seu estudo fitoquímico resultou no isolamento de várias substâncias, que foram identificadas através de métodos espectroscópicos.

A investigação do extrato proveniente da partição hexânica das raízes forneceu os esteróides: β -sitosterol, estigmasterol e campesterol; os triterpenos: α -amirina, β -amirina e 30-hidroxi-friedelan-3-ona; os triterpenos quinona-metídeos: tingenona, 20-epi-hidroxitingenona, 22-hidroxitingenona, celastrol, pristimerina e tingenol, que é pela primeira vez relatado na literatura, além do triterpeno 14,15-eno-quinona-metídeo netzahualcoiemo, ainda não descrito em espécies da família Hippocrateaceae.

O estudo da fração hexânica dos extratos do caule resultou no isolamento dos triterpenos α e β -amirina esterificados por ácidos graxos e no fitalato de n-butil-benzila.

Os triterpenos quinona-metídeos são relatados na literatura como portadores de atividades biológicas, tais como: antitumoral, antiótica, antileucêmica e anticâncer de pele.

Título: Interação Inseto-Planta: Aspectos Químicos Envolvidos no Fenômeno de Galhas em *Picramnia bahiense* (Simaroubaceae) e no Uso de *Canavalia ensiformis* (Leguminosae) no Controle de Formigas Cortadeiras

Aluno: Marcos Roberto Monteiro

Orientador: Paulo Cezar Vieira e João Batista Fernandes

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 28/1/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

A presente dissertação descreve o estudo, sob o ponto de vista químico, de dois fenômenos que envolvem uma relação inseto-planta: galhas em *Picramnia bahiense* e o uso das folhas de *Canavalia ensiformis* no controle de saúvas.

Visando o estudo das diferenças de composição química entre tecidos foliares envolvidos no fenômeno das galhas, as folhas de *Picramnia bahiense* tiveram sua composição química investigada. Os resultados apresentados indicam que não houve uma diferenciação de composição química entre os tecidos foliares galheados e não galheados.

De *Picramnia bahiense* isolou-se β -sitosterol, campesterol, 3-O-glicopiranosil- β -sitosterol; crisofanol, aloe-emodina, 3-acetil-aloe-emodina, crisofanefina e plumatefina; 7-hidroxicumarina, 6-metoxi-7-hidroxicumarina e dimetoxi-hidroxicumarina.

Com relação ao controle de formigas cortadeiras, a combinação de observações de campo e estudos de laboratório conduziram ao estudo de *Canavalia ensiformis*. Através de monitoramento da atividade fungicida, frente ao fungo simbiote de formigas cortadeiras da espécie *Atta sexdens rubropilosa*, procedeu-se o estudo fitoquímico.

Os resultados apontam a uma mistura de ácidos graxos como principal agente fungicida das folhas de *Canavalia ensiformis*.

A separação e purificação dos constituintes químicos dos extratos foram realizadas principalmente por cromatografia líquida. A elucidação das estruturas das substâncias isoladas foi feita através da análise dos dados de E.M., I.V., RMN ¹H e RMN ¹³C.

Título: Síntese de Aza Compostos Potencialmente Espermicidas

Aluno: Valéria Belloti Nogueira

Orientador: Quézia Bezerra Cass

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 21/10/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

As técnicas de controle da fertilidade masculina até o momento são muito limitadas, o desenvolvimento de formas adicionais seguras e reversíveis torna-se necessária, para que o homem possa ter controle sobre sua própria fertilidade.

Várias tentativas já foram feitas a fim de obter o controle da fertilidade masculina através de interferência da espermatogênese e/ou maturação do esperma por agentes hormonais ou químicos. Na procura de um composto químico, uma série de aza-compostos foi sintetizada, para ser testada como agentes espermicidas e/ou espermatoestáticos.

Os compostos sintetizados, foram escolhidos baseados nos resultados dos análogos do metronidazol e cetoconazol. Estes resultados sugerem a possibilidade de obtenção de um composto que atue a nível de epidídimo.

Na tentativa de delinear o farmacoforo ativo, a nível de epidídimo, os compostos selecionados mativeram o padrão 2,4-(diclorofenil)aquil amina e/ou 2,5-dissubstituído e 5-substituído oxazol.

Levando em consideração os objetivos do projeto, o planejamento sintético dos compostos, foi feito de maneira a se obter o maior número de produtos formados, à partir de um mesmo intermediário sintético.

Os testes biológicos iniciais demonstraram atividade espermicida/espermatoestática *in vitro* da série amina. O composto N-2-(2,4-diclorofenil)etil morfolina foi selecionado para dar prosseguimento aos testes farmacológicos e como composto padrão para síntese de uma série de análogos.

Título: Estudos sobre a Síntese da (\pm)-forskolina

Aluno: Ivani Malvestiti

Orientador: Quézia Bezerra Cass

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 21/12/94

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFSCar

Este trabalho descreve a preparação de dienos e dienófilos, e o estudo da reatividade destes sob condições de cicloadição [4+2], visando a síntese dos anéis A e B e do anel pirano C da (\pm)-forskolina.

A forskolina é um diterpeno polioxygenado e tem despertado o interesse dos químicos orgânicos sintéticos devido a suas propriedades biológicas juntamente com suas características estruturais.

Na tentativa de construção dos anéis B e C da forskolina em uma única etapa, reações de Diels-Alder intermoleculares, sob condições de

alta pressão, foram examinadas. Para construção dos anéis A e B as reações de cicloadição [4+2] intramoleculares de ésteres de α -ionona, também foram examinadas.

A construção dos anéis A e B foi efetuada com sucesso pela reação intramolecular, em condições térmicas, do butinoato de α -ionona. O aduto cristalino formado: (2a,8a,8b)-3,6,6,8b-tetrametil-4-acil-2a,7,8,8a-hexahidro-2H-[1,8bc]-furan-2-ona, teve sua estrutura confirmada por raio-x.

A redução da cetona seguida por epoxidação da dupla ligação dos carbonos 7 e 8 do cicloaduto formado e, então abertura do epóxido, do diastereoisômero majoritário, usando LDA, levou a formação de um composto com as características necessárias ao estudo de funcionalização na posição 6.

Em paralelo ao estudo de construção dos anéis A, B e C da (\pm)-forskolina, o epoxi-acetado, obtido como co-produto na epoxidação do α -ionona, foi utilizado na preparação de um precursor para a síntese dos produtos naturais actinidiolida, dihidroactinidiolida e tetrahidroactinidiolida.

TESES DE DOUTORAMENTO

Título: Caracterização da Expansão de UF₆ em Feixe Molecular Supersônico por Espectroscopia no Infravermelho

Aluno: Maria Esther Sbrampato

Orientador: Paulo Sérgio Santos

Área: Físico-Química

Data de defesa: 7/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Neste trabalho, foi estudada a expansão supersônica contínua de UF₆ puro e em misturas com argônio, nitrogênio e hélio, através de uma tubeira bidimensional sem contorno, utilizando a espectroscopia no infravermelho, de baixa e de alta resolução, na região da banda de absorção v. Os resultados obtidos por ambas as técnicas permitiram avaliar a temperatura das moléculas no feixe e verificar a formação de aglomerados para algumas condições de expansão. A determinação da temperatura das moléculas através dos espectros de baixa resolução foi feita medindo-se a largura da banda e comparando-a com a obtida de espectros simulados. Nos espectros de alta resolução, a temperatura foi determinada através da intensidade das linhas rovibracionais. As temperaturas translacional, vibracional e rotacional das moléculas, além das outras variáveis do fluxo, foram calculadas por dois métodos, um considerando que a expansão se dá em equilíbrio e o outro por adaptação do método numérico das diferenças finitas de um fluxo quase - unidimensional em não equilíbrio, estando os dados obtidos em boa concordância com os avaliados pelos espectros. Com a tubeira utilizada foi possível chegar a temperaturas de \approx 120K e a fatores de supersaturação da ordem de 10¹⁵, sem que houvesse a formação de aglomerados em quantidade suficiente de modo a serem detectados nos espectros.

Título: Estudo do Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de FeS₂ em Meio Ácido

Aluno: Biagio Fernando Giannetti

Orientador: Tibor Rabockai

Área: Físico-Química

Data de defesa: 15/8/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Realizaram-se estudos do comportamento eletroquímico de eletrodos de dissulfeto de ferro em meio ácido desaeado. Os eletrodos foram construídos a partir de várias amostras: uma marcassita e três piritas de origem natural, e uma pirita sintética. Foram determinadas as características físicas e químicas das amostras (como a cristalinidade, a presença de fraturas e de cristais intercrescidos, concentração de elementos traços e da relação Fe/S nas amostras), e verificou-se que todas as amostras apresentavam "imperfeições físicas e químicas". Interpretações termodinâmicas e cinéticas, da estabilidade dos eletrodos, foram feitas a partir dos dados obtidos por medidas de potencial a circuito aberto, de capacitância elétrica, de polarização linear, voltamétricas, fotoeletroquímicas, experimentos que combinavam perturbações potencioestáticas e potenciodinâmicas, microscopia eletrônica de varredura e microanálises de raio-X por energia dispersiva.

Título: Espectroscopia Raman Ressonante de Alguns Complexos de Metais de Transição com Ditiolenos

Aluno: Maria Terezinha Sansiviero de Mello

Orientador: Paulo Sérgio Santos

Área: Físico-Química

Data de defesa: 14/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Os complexos quadrado-planares monoaniônicos de cobalto, níquel e

cobre com benzenoditiolato (1,2) (bdt) e o complexo de maleonitriladitiolato (mnt) com níquel foram investigados através de espectroscopia raman ressonante (Rr). Os três complexos de bdt apresentam uma transição em cerca de 400nm atribuída a transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Uma pré-ressonância com esta banda de modos relacionados com o estiramento metal-enxofre indicam a ligação metal-enxofre como grupo cromóforo. No caso do complexo de cobalto, uma transição eletrônica intensa em 670 nm apresentou como grupo cromóforo a porção (C = C + C - S), indicando uma transferência de carga para um orbital molecular com caráter mais predominante do ligante. Os complexos de níquel apresentam uma forte absorção na região do infravermelho próximo, e numa pré-ressonância com esta transição notamos uma intensificação de modos do ligante. O complexo dianiônico de 1,1 - dicianoetileno-2,2 ditiolato (imnt) com níquel foi investigado através de espectroscopia Rr. O perfil de excitação raman (per) experimental foi comparado com o per teórico obtido pelo método da transformada. Um bom ajuste entre as duas curvas foi obtido usando-se somente o termo Condon linear nos cálculos, indicando uma intensificação via termo A de Albrecht.

Título: Propriedades Supramoleculares de Porfirinas Polinucleares

Aluno: Koiti Araki

Orientador: Henrique Eisi Toma

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 18/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

A síntese e a caracterização de uma série de porfirinas polinucleares, por meio de análise elemental, espectroscopia eletrônica e raman ressonante, voltametria cíclica e espectroeletróquímica, são apresentadas nesta tese. Estas supermoléculas foram obtidas pela coordenação de quatro grupos Ru(edta) ou Ru(bipy)₂C 1⁺ aos resíduos piridínicos das meso-tetra(piridil) porfirinas base-livre e metaladas. As propriedades electrocatalíticas, fotoquímicas e fotofísicas foram estudadas, dando especial atenção às propriedades supramoleculares resultantes da interação entre as porfirinas e os complexos de rutênio periféricos. Também foi explorada a capacidade singular desses complexos de formar filmes. Estes materiais são excelentes condutores iônicos eletrônicos, e se comportam como fotocondutores moleculares, possibilitando a conversão de energia luminosa em energia elétrica. A possibilidade de utilizar estes filmes na confecção de dispositivos abre novas perspectivas na área da fotoeletrônica molecular.

Título: Ciclopentadienilos de Lantanídeos (III) e (II) - Reação com a Tetrametiluréia (TMU)

Aluno: Maria das Graças da Silva Valenzuela

Orientador: Léa Barbieri Zinner

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 4/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Estudaram-se compostos organolantanídicos a partir da síntese e caracterização de complexos do tipo Cp₃Ln.TMU e Cp₂Ln.TMU. Os compostos de coordenação no estado de oxidação 3+ foram preparados utilizando-se Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb e Y, enquanto aqueles no estado de oxidação 2+ foram preparados utilizando-se Ln = Sm e Yb. A caracterização dos compostos obtidos foi feita através de análises elementares, espectroscopias de RMN de ¹H e ¹³C, IV-UV-visível e difratometria de raios-X. Em todos os compostos obtidos a TMU está coordenada ao metal pelo átomo de oxigênio. Na série de compostos com Ln (III) algumas diferenças de caráter estrutural foram observadas entre o derivado de ítrio e os outros derivados. A análise do monocristal por difratometria de raio-X foi realizada para os compostos Cp₃Ce.TMU e Cp₃Nd.TMU, mostrando que esses dois compostos são isomorfos e cristalizam com os três grupos Cp coordenados ao centro metálico na forma pentahapto. A análise por difratometria de raios-X também foi realizada para o composto Cp₂Yb.2TMU.

Título: Fotoquímica Supramolecular: Transferência Eletrônica Fotoinduzida em Pares Iônicos entre Complexo Fac-tris(2-Aminometilpiridina) Cobalto (III) / Ânion

Aluno: Maria Amelia de Almeida Azzellini

Orientador: Neyde Yukie Murakami Iha

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 28/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

A foto-reatividade dos pares iônicos formados entre o complexo fac-tris(2-Amino-metilpiridina) Cobalto (III) e os Ânions C₂O₄²⁻ e H₂edta²⁻, foi estudada. O complexo por si só é inerte à irradiação (λ ≥ 313 nm). Entretanto, a fotólise na banda de transferência de carga do par iônico sob atmosfera de nitrogênio conduz à redução do complexo e à oxidação do ânion. Os rendimentos quânticos do processo foram obtidos tanto através da análise do consumo de reagente como da formação dos foto-produtos.

Estes valores foram corrigidos considerando-se a fração de luz absorvida pelo par iônico utilizando-se a constante de associação determinada. O rendimento quântico real (φ_R), assim obtido para o sistema [Co(pic)₃]³⁺ / C₂O₄²⁻ é φ_R = 0,71. O mecanismo para a reação de foto-descarboxilação do par iônico [Co(pic)₃]³⁺ / C₂O₄²⁻ foi também proposto. O estudo mostrou ainda que o complexo atua como foto-sensibilizador eficiente na transferência eletrônica.

Título: Compostos de Intercalação de Pentóxido de Vanádio Hidratado com Metaloporfirinas e Íons Lantanídios

Aluno: Herenilton Paulino Oliveira

Orientador: Henrique Eisi Toma

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 28/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

A matriz de óxido de vanádio possui estrutura lamelar que permite a intercalação de moléculas orgânicas, íons e polímeros condutores. Cabe salientar que as matrizes de óxido de vanádio apresentam propriedades semicondutoras e electrocrômicas. Inicialmente, enfatizou-se o domínio da metodologia sintética dos filmes de óxido de vanádio e o estudo electroquímico e electrocrômico. O efeito dos metais alcalinos e metais de transição "f" sobre a estrutura lamelar dessas matrizes foi estudado utilizando-se as técnicas de Raio-X e espectroscopia vibracional. Investigou-se também as propriedades electroquímicas, espectroelectroquímicas e magnéticas desses compostos de intercalação. Na fase final, foram sintetizados compostos de intercalação com porfirinas. Além da análise elemental, espectroscopia eletrônica e vibracional, foram utilizadas as técnicas de fluorescência, difração de Raio-X e espectroscopia Mössbauer na caracterização desses compostos. Foram investigadas as propriedades electroquímicas e electroelectroquímica e a atividade catalítica do composto de intercalação com ferro-porfirina no que diz respeito à redução do oxigênio molecular usando a técnica do eletrodo de anel-disco rotatório.

Título: Cetenoditioacetais: Oxidação Electroquímica e com Dimetildioxirano

Aluno: Denise Curi

Orientador: Hans Viertler

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 26/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Foram estudadas as oxidações electroquímica e com dimetildioxirano de cetenoditioacetais e seus α-oxo-derivados. Nos estudos electroquímicos empregou-se as técnicas de voltametria cíclica e eletrólises preparativas. Os compostos estudados foram: R¹R²C = C(SR)₂ [1a: R¹ = nPr, R² = H, R = Me; 1b: R¹ = nPr, R² = Me, R = Me; 1c: R¹ = nPr, R² = Me, R = Et; 1d: R¹ = Ph, R² = H, R = Me; 1e: R¹ = Ph, R² = R = Me, 1f: R¹ = R² = Ph, R = Me; 1g: R¹, R² = -(CH₂)₃-] e R¹C(O)CR² = C(SMe)₂ [2a: R¹ = p-MeOPh, R² = H; 2b: R¹ = Ph, R² = H; 2c: R¹ = Ph, R² = Me]. Os voltamogramas mostram que os compostos são oxidados irreversivelmente e que os Ep/2 são independentes da ligação dupla carbono-carbono ser tri- ou tetra-substituída. Nas eletrólises observou-se que: os compostos 1a e 1d sofrem hidrólise; dímeros são obtidos nas eletrólises de 1a e 2b; os cetenoditioacetais com ligação dupla tetrassubstituída forneceram sulfóxidos e α-hidroxitioestéres como produtos principais. As voltametrias foram realizadas em CH₃CN anidro 0,1 M NaClO₄ e anodo pérola de platina e as eletrólises em CH₃CN/H₂O 0,2M NaClO₄ e anodo placa de Pt. Em ambos experimentos o eletrodo de referência foi Ag/AgI. As oxidações dos compostos 1 e também de alguns tioacetais e tiocetais com 4 equivalentes de dimetildioxirano mostraram ser um excelente método para preparações de dissulfonas, uma vez que estas são obtidas em rendimentos maiores que 90%.

Título: 4,5-Epóxi-decalinas: Síntese, Estudo de RMN de ¹H e ¹³C e Análise Conformacional

Aluno: Adrian Martin Pohlit

Orientador: Helena Maria Carvalho Ferraz

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 6/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Neste estudo foram sintetizadas 4,5-epóxi-decalinas 3-substituídas e as octalinas análogas com a finalidade de obter e analisar os seus espectros de RMN de ¹H e ¹³C. Embora a grande maioria destes compostos já se encontra descrita na literatura, os seus dados de RMN de ¹H e ¹³C faltam ou estão incompletos. Obtiveram-se dados conclusivos de que se pode utilizar os espectros de RMN de ¹H e ¹³C para determinar a configuração do epóxido e do substituinte em C3. Os efeitos da metila angular em C10 e dos epóxidos foram avaliados. Efeitos gama do epóxido variam de pequenos a médios e não são constantes em magnitude. Efeitos beta e

gama da metila angular foram utilizados na análise conformacional das substâncias e fornecem previsões de conformação de acordo com as constantes de acoplamento de vários prótons vicinais. Os modelos decalínicos e octalínicos análogos às decalinas foram considerados para o cálculo dos efeitos do epóxido sobre os deslocamentos químicos. As vantagens e desvantagens de cada tipo de modelo, bem como as consequências da escolha de modelo também são discutidas. Resultados preliminares indicam que os modelos decalínicos apresentam a vantagem sobre os modelos octalínicos de fornecer efeitos gama-sin e gama-anti calculados de alta consistência.

Título: Síntese e Rearranjo de Ramberg-Bäcklund de Sulfonas Benzílicas α -Metilíto Substituídas

Aluno: Marcio Henrique Zaim
Orientador: Blanka Wladislaw
Área: Química Orgânica
Data de defesa: 28/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

A presente tese apresenta uma nova síntese de vários vinil sulfóxidos, importantes dienófilos e aceptores de Michael, a partir de matéria-prima facilmente disponível, qual seja álcoois ou haletos benzílicos. A rota sintética desenvolvida envolve a transformação de álcoois ou haletos benzílicos nos correspondentes benzil isopropil sulfetos, que são oxidados. As benzil isopropil sulfonas resultantes são, posteriormente, sulfeniladas em posição alfa, dando origem a alfa-metilíto benzil isopropil sulfonas que sofrem rearranjo de Ramberg-Bäcklund quando tratadas com t-butóxido em tetracloreto de carbono, gerando os vinil sulfenos em bons rendimentos. Um número considerável de compostos novos foram sintetizados, entre eles cinco benzil isopropil sulfonas, nove sulfonas alfa-sulfeniladas, quatro vinil sulfetos, três vinil sulfóxidos e cinco alfa-sulfonil sulfonas, além de três sulfetos intermediários. Além da parte sintética, a presente tese apresenta uma discussão sobre a estabilidade e reatividade relativas de intermediários envolvidos nas reações de sulfenilação e de Ramberg-Bäcklund, quais sejam o alfa-sulfonil e o alfa-metilíto alfa-sulfonil carbânion, destacando-se a influência do grupo metilíto.

Título: Síntese, Reatividade e Potencial Sintético de Sistemas Insaturados Contendo Telúrio. Estudos Visando a Síntese Total da Macrolactina A

Aluno: Fábio Cohen Tucci
Orientador: João Valdir Comasseto
Área: Química Orgânica
Data de defesa: 21/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Cianocupratos vinílicos Z foram preparados através da reação de transmetalização entre cianocupratos de ordem superior e teluretos vinílicos Z. Esses cupratos vinílicos reagiram com cetonas alfa, beta insaturadas e com epóxidos, gerando, respectivamente, cetonas 4-vinil substituídas e álcoois homoalifáticos em bons rendimentos. Todas as transformações ocorreram com total retenção de configuração da ligação dupla Z do telureto de partida, o que foi constatado por análise dos espectros de ^1H RMN. A metodologia de transmetalização de teluretos vinílicos e cupratos de ordem superior foi aplicada à síntese do fragmento C7-C16 da Macrolactina A, uma lactona macrocíclica isolada da fermentação de uma cultura de bactérias do fundo do mar, que apresenta atividade anti HIV. O sucesso da sequência sintética empregada para a síntese do fragmento C7-C16 da Macrolactina A vem demonstrar a potencialidade de teluretos vinílicos Z como equivalentes sintéticos de ânions vinílicos Z.

Título: Desenvolvimento de Métodos Catalíticos para Determinação de Dióxido de Enxofre no Meio Ambiente

Aluno: Arnaldo Bona
Orientador: Eduardo Fausto de Almeida Neves
Área: Química Analítica
Data de defesa: 9/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Ions de cobalto(II) em meio contendo ions azoteto, N_3^- , sofrem lenta oxidação aos azido-complexos de cobalto(III) com significativa mudança espectral, com máximo de absorção em 365nm. As diversas formas de enxofre(IV) aceleram esta reação, a qual ocorre sem período de indução na presença de manganês(II). A reação pode ser empregada para determinação de S(IV) ao nível de traços em amostras do ambiente. A tese contém extensa parte monográfica cobrindo dados bibliográficos sobre os pseudo-haletos, problemas analíticos no meio ambiente e reações catalíticas de interesse analítico. Com relação à catálise de oxidação do Co(II) a Co(III) em meio azoteto, diversos parâmetros foram examinados: otimização das proporções de Co(II)/Mn(II); efeitos da temperatura na velocidade e viabilidade da reação; efeito do ion sulfato; estudos dos estabilizantes de padrões de S(IV), amins, amônia e formaldeído; estudos dos interferentes

Fe(III) e Cu(II) na reação e como contornar seus efeitos; uso do molibdato para remover peróxidos e aumentar a sensibilidade da reação; tentativas de substituir o Mn(II) com Ni(II) e molibdato. Desenvolvimento de métodos catalíticos para determinação de dióxido de enxofre no meio ambiente.

Título: Estudo de Misturas Poliméricas a Partir de Poliolefinas e Polímeros Líquido-Cristalinos Termotrópicos

Aluno: Elisabeth Grillo Fernandes
Orientador: Emo Chiellini (Università Degli Studi Di Pisa-Itália)
Área: Química Analítica
Data de defesa: 28/11/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

O efeito da temperatura sobre os polímeros é de grande relevância nas condições de processamento ou de uso. As técnicas termoanalíticas são úteis nesse sentido. Estudou-se quatro misturas poliméricas em que as matrizes foram o polietileno de alta densidade e o polipropileno isotático. Para o segundo componente, empregou-se dois tipos de poliésteres líquido-cristalinos, semiflexíveis, termotrópicos (LCP). Os LCPs nomeados C_m obteve-se a partir da metil-hidroquinona e do bis-oxi-tereftaloila- α,ω -alquileno e os C_n baseiam-se no ácido di-oxi-dibenzóico-4,4'-alquileno e di-4-hidroxibenzoato- α,ω -alquileno. Observou-se os efeitos do tamanho e tipo do segmento flexível; a composição da mistura; e os tratamentos térmicos de têmpera e de recozimentos. Nosso objetivo foi avaliar a miscibilidade de novas misturas poliméricas concentrando nossa atenção em cinco técnicas termoanalíticas: TGA; DSC; DMA; DEA; e, TOA. Verificou-se que as misturas a base de polietileno são imiscíveis e com a matriz de polipropileno houve indicações de miscibilidade parcial, através das técnicas de TGA e DEA. O fato de apenas duas técnicas oferecerem dados do grau de miscibilidade deve-se a sobreposição dos fenômenos e a sensibilidade do instrumental utilizado.

Título: Estudo Termoanalítico de Resinas Acrílicas e Melamínicas Empregadas em Esmaltes Polimerizados por Ação de Calor

Aluno: Luci Diva Brocardo Machado
Orientador: Gilberto Orivaldo Chierice
Área: Química Analítica
Data de defesa: 6/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

As técnicas termoanalíticas foram aplicadas ao estudo de sistemas poliméricos termorrígidos, à base de resinas acrílicas e melamínicas, utilizados na produção de esmalte da linha automotiva e indústria em geral. Foram preparadas três resinas acrílicas e duas melamínicas. As resinas foram misturadas entre si, duas a duas, na proporção respectiva de 70:30, dando origem a seis diferentes combinações. Alguns estudos foram feitos também com misturas de proporções 60:40 e 80:20. A estabilidade térmica comparativa das resinas e das misturas foi determinada por termogravimetria (TG). A cura ou copolimerização das duas resinas foi acompanhada por TG, medindo-se a variação de massa resultante do despreendimento de produtos voláteis das reações de policondensação. O calor de reação foi calculado a partir de dados das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A interferência das reações de autocondensação da resina melamínica sobre a copolimerização da mistura foi investigada por TG e DSC. A termogravimetria dinâmica permitiu a determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica dos polímeros curados, bem como a correlação do tempo de vida útil, estimado para as diferentes misturas, com outras características como: composição monomérica, massa molecular e reatividade das resinas componentes da mistura.

Título: Compostos Organometálicos de Lantanídeos(III) Investigação dos Adutos 1:1 entre os Trisciclopentadienilos de Ln e AB de Lewis HMPA e dos Compostos de Itrébio Mistos com os Anions Cp e Metanossulfonato

Aluno: Eliana Maria Aricó
Orientador: Léa Barbieri Zinner
Área: Química Inorgânica
Data de defesa: 8/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Investigou-se compostos organolantanídicos através da síntese e caracterização de adutos dos trisciclopentadienilos de Ln e a base de Lewis hexametilfosforamida e também dos compostos de Yb(III) com os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato. Para a obtenção dos trisciclopentadienilos de lantanídeos empregou-se uma nova rota de síntese a partir dos metanossulfonatos de Ln e do Ciclopentadieneto de potássio. Os metanossulfonatos de Ln foram previamente caracterizados por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e IV distante, análise térmica e determinação de estrutura cristalina por método de difração de raios-x em monocristal. Os compostos de itrébio com os ânions ciclopentadienetos

e metanossulfonatos foram investigados através de espectroscopia de absorção eletrônica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, além de medidas de susceptibilidade magnética a várias temperaturas. Os adutos dos trisciclopentadienilos de lantanídeos e a base de Lewis hexametilfosforamida foram caracterizados por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e infravermelho distante, espectroscopia de absorção eletrônica (transições f-f e banda de transferência de carga ligante-metal), medidas de ponto de fusão, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons em solução e por medidas de susceptibilidade magnética a várias temperaturas.

Título: Compostos de Coordenação de Picratos Hidratados de Lantanídeos(III) e Ítrio(III) com a Hexametilfosforamida (HMPA)

Aluno: Afrânio Gabriel da Silva

Orientador: Geraldo Vicentini

Área: Química Inorgânica

Data de defesa: 31/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Compostos de coordenação foram sintetizados em solução etanólica pela reação de picratos hidratados de lantanídeos(III) e ítrio(III) com a hexametilfosforamida (HMPA). A partir da titulação complexométrica e micro-análise de C, H, e N, foram sugeridas as seguintes estequiometrias: $M(pic)_3(HMPA)$ ($M=La-Eu, Y$), exceto Pm, $M(pic)_3(HMPA)_3(M=Eu-Lu)$. Medidas de condutância eletrolítica molar evidenciaram que os compostos são não eletrólitos, tanto em nitrometano quanto em acetonitrila, indicando que os ânions picratos estão coordenados. Os dados de espectros de absorção na região do infravermelho, permitiram inferir que a hexametilfosforamida está coordenada através do átomo de oxigênio. Investigações espectroscópicas da região do visível dos compostos foram feitas com base nas transições hipersensitivas. A partir desses estudos, parâmetros ópticos β , δ e $b^{1/2}$ foram estimados, indicando caráter eletrostático para as ligações lantanídeo-ligantes. As intensidades das bandas do espectro eletrônico de absorção foram avaliadas com base na Força do Oscilador. Espectros de emissão dos complexos $Eu(pic)_3(HMPA)_3$ e $Eu(pic)_3(HMPA)_2$ indicam simetria D_{3h} distorcida para C_{3v} e C_{2v} , respectivamente. Difractogramas de Raios-X de Pó-evidenciaram a existência de seis séries isomórficas. Para os compostos $Nd(pic)_3(HMPA)_3$, $Ho(pic)_3(HMPA)_2$ e $Y(pic)_3(HMPA)_2$, foram determinadas as estruturas a partir de monocristais.

Título: Desenvolvimento de Novas Técnicas de Inteligência

Artificial para a Identificação de Esqueletos de Triterpenos

Aluno: Patrícia de Almeida Telles Macari

Orientador: Vicente de Paulo Emerenciano

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 10/11/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Vários trabalhos visando a determinação estrutural de substâncias orgânicas têm sido publicados. Dentre esses podemos destacar o DENDRAL que começou a ser desenvolvido em 1960.

Um dos maiores problemas encontrados pelos pesquisadores que desenvolveram o DENDRAL é a geração de propostas inconsistentes com produtos naturais. No sistema especialista SISTEMAT desenvolvido no IQ-USP o objetivo é utilizar regras heurísticas previamente estabelecidas para realizar a identificação de produtos naturais. Para que essas regras sejam obtidas é necessário que seja feita a caracterização de cada classe de produtos naturais que serão usadas pelo gerador. Pretende-se que o gerador proponha estruturas obedecendo certas limitações sendo assim impossível a geração de estruturas incompatíveis com produtos naturais. O objetivo desse trabalho é a caracterização de triterpenos. Para isso foi montado um banco de dados com 2443 triterpenos publicados na literatura que possuíssem algum dado físico-químico (espectro de RMN ^{13}C ou espectro de massas) ou origem botânica. Esses dados foram usados em vários programas denominados aplicativos do SISTEMAT que juntos formam o sistema TRITEG. Este utiliza todos os dados disponíveis (físico-químicos e botânicos) e propõe os esqueletos mais prováveis para o triterpeno não contido no banco de dados.

Título: Procura de Espécies Excitadas na Ativação Metabólica

Aluno: Virginia Elisabeth Gillio

Orientador: Giuseppe Cilento

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 17/11/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

A condição padrão para a quimiluminescência e consumo de oxigênio *in vitro* para TC(tetraciclina)/HRP/ H_2O_2 é 2,0 mM/4 μ M/310 $^{-4}$ M e para CTC(cloro tetraciclina)/HRP/ H_2O_2 é 0,5mM/4 μ M/3x10 $^{-4}$ M. A quimiluminescência é função da concentração de substrato, de H_2O_2 , de HRP e do

pH do meio, sendo o pH ótimo no valor de 8,6 (tampão Tris 0,1M). No caso da TC há consumo total de oxigênio e no caso da CTC há consumo de 80% de O_2 do meio. A emissão da TC cai drasticamente em condição de anaerobiose (promovida por glicose/glicose oxidase e sob o fluxo de N_2). Os valores de rendimento quântico de quimiluminescência são O (TC)= 2,1x10 $^{-7}$ hv/ O_2 .e O (CTC)= 7,8x10 $^{-7}$ hv/ O_2 . No sistema TC/HRP/ H_2O_2 há quatro bandas na região do visível sendo uma delas na região do vermelho (410-650nm) e no sistema CTC/HRP/ H_2O_2 a região de emissão é 397-550 nm. O cátion rutênio (II) trisbipiridila intensifica a emissão destes dois substratos tendo como valor o produto $k_{ET} \cdot \tau$ (TC)= 4,2x10 3 M $^{-1}$ e $k_{ET} \cdot \tau$ (CTC)=5,2x10 3 M $^{-1}$. A emissão da TC quando metabolizada por neutrófilos, é função da concentração do substrato e de H_2O_2 , do n° de células, do pH do meio e da incubação da TC com neutrófilos, sendo a condição otimizada de TC/ H_2O_2 = 0,2mM/3x10 $^{-4}$ (3x10 6 células) em tampão tris 0,1M pH 8,6. A dependência da emissão em relação a mieloperoxidase foi confirmada através de azida.

Título: Interação de "Macroíons" com Micelas Iônicas

Aluno: Rose Mary Zumstein Gerogetto Naal

Orientador: Frank Herbert Quina

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 29/11/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

O objetivo desse trabalho é desenvolver um modelo para a interação de "macroíons" com micelas iônicas. Com essa finalidade, escolheu-se como sistema de estudo as micelas catiônicas de CTAB e a série homóloga de complexos de rutênio (II) representadas como RuL_3 , RuL_2 , RuL_1 , e RuL_0 , com cargas 4-, 2-, zero e 2+ respectivamente. Esses complexos são luminescentes e absorvem e emitem luz na região visível do espectro, permitindo o estudo de sua interação com micelas de CTAB através da supressão da emissão dos mesmos pelo cátion orgânico MCP $^+$. Os resultados dos experimentos de supressão foram confirmados por cromatografia líquida micelar. Os resultados mostraram que a sonda RuL_1 , que é neutra, não interage com micelas, indicando que qualquer interação com as mesmas deve ser determinada por fatores eletrostáticos. A sonda RuL_0 , positiva, é repelida pela superfície micelar. A partição das sondas RuL_3 e RuL_2 foi tratada por uma generalização do formalismo de troca iônica que relaciona o potencial elétrico sentido pela sonda com o potencial elétrico sentido pelos contraíons brometo na superfície micelar. Para íons de mesmo tamanho, o potencial elétrico para ambos é o mesmo, e a partição obedece a um equilíbrio convencional de troca iônica. Para contraíons de tamanhos bem diferentes, como RuL_3 ou RuL_2 e o íon brometo, o potencial elétrico será diferente e a seletividade é tratada por um modelo de troca-iônica diferenciado.

Título: Constituintes Químicos de Aniba sp

Aluno: Maria Helena Rossi

Orientador: Massayoshi Yoshida

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 6/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

As cascas e madeira do tronco de Aniba sp coletadas nas proximidades de Belém (PA), após secas e moídas, foram extraídas com solventes orgânicos. Os extratos hexânicos e etanólicos obtidos foram submetidos à partição por solventes e as frações resultantes a técnicas cromatográficas. Foram assim isolados: a) Ésteres: benzoato, 2=hidroxi, 2,5=diidroxi e 2-metoxi benzoatos de benzila. b) Flavonóides: 3,5-diidroxi-7,4'-dimetoxi, 5-hidroxi-3,7,4'-trimetoxi, 3-acetoxi-5-hidroxi-7,4'-dimetoxi, 5-acetoxi-3-hidroxi-7,4'-dimetoxi, 3,5-diacetoxi-7,4'-dimetoxi, 3,5,4'-triacetoxi-7-metoxi, 2,3-diidro-5-hidroxi-7,4'-dimetoxi, 2,3-diidro-3,5-diidroxi-7-metoxi, 2,3-diidro-3,5-diidroxi-7,4'-dimetoxiflavonas e 6,7,3',4',5'-pentametoxiflavana. c) neolignan benzofurânicas: Licarina-A, burchelina, *cis*-burchelina, burchelina e *cis*-burchelina rearranjadas; a neolignana tetraidrofurânica aristolignina e 4 neolignanas biciclooctânicas do tipo guianina: 2 com anel guaiaicílico sendo uma delas 6'-oxo e outra 4'-oxo e 6'-oxo e 2 com anel veratrílico sendo uma 6'-oxo e outra 3'-oxo. d) Pironas: 4-metoxi-6-(11,12-dimetoxi-*trans*-estiril)-2-pirona, 6-(11,12-metilenodioxi-*trans*-estiril)-4-metoxi-2-pirona e dois dímeros da 4-metoxi-6-(11,12-dimetoxi-*trans*-estiril)-2-pirona. As estruturas dos compostos isolados foram elucidadas através da análise de espectros no IV, EM e de RMN de próton e carbono ^{13}C . Dentre as substâncias isoladas 5 são inéditas.

Título: Constituintes Químicos de Sementes de Virola Surinamensis

Aluno: Ema Ester de Almeida Blumenthal

Orientador: Massayoshi Yoshida

Área: Química Orgânica

Data de defesa: 14/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Este trabalho descreve o isolamento e a elucidação estrutural de alguns constituintes químicos de sementes (tegumentos e amêndoas) de frutos maduros de *Virola surinamensis* (Rol.) Warburg (Myristicaceae), coletados em Altamira-PA (A) e na Ilha de Combu-PA (B). O fracionamento cromatográfico dos extratos hexânico e clorofórmico das sementes A forneceu: a) 2 lignanas dibenzilbutanodiolílicas: (-)-diidroscubebina e (-)-monolaurato de diidroscubebina. b) 2 lignanas furofurânicas: (+)-sesamina e (-)-asarina. c) 3 lignanas dibenzilbutiroilactolílicas: (-)- β - e (-) α -cubebina, (-)- β -O-metilcubebina e (-)- α -O-metilcubebina. d) 1 lignana dibenzilbutiroilactolílica: (-)-hinoquinina. e) 1 neolignana ariltetralílica: (-)-galbulina. f) 2 policetídeos: 1-(15-fenilpentadecanoil)-3-hidroxi-2,6-ciclohexanodiona e 1-(5-fenilpentanoil)-2,6-ciclohexanodiona. Os extratos hexânico e clorofórmico das sementes B, submetidos a processos cromatográficos forneceram: a) 2 neolignanas ariltetralílicas: (-)-galbulina e (-)-galcatina. b) 7 neolignanas tetraidrofurânicas: (+)-veraguensina, caloptina, austrobaibai-lignana-7, (-)-galbelgina, (-)-galbacina, 3,4,5,3',4'-pentametoxi-8.8',7.0.7'-neolignana e 4'-hidroxi-3,4-metilenodioxí-3'-metoxi-8.8',7.0.7'-neolignana. c) 3 derivados de propiofenona: 3,4-dimetoxi, 3,4,5-trimetoxi e 4-hidroxi-3-metoxipropiofenona. Dentre os compostos isolados 4 são inéditos. A elucidação estrutural das substâncias foi baseada na análise dos espectros e dados obtidos através de métodos instrumentais (IV, EM, RMN de ^1H e ^{13}C e polarimetria).

Título: Cristalografia Química e Estrutural dos Complexos de Sc(III), Y(III) e Ln(III) com os Ligantes 2,4,6-Trinitrofenolato e 1,4-Ditiano-1,4-Dióxido

Aluno: José Danilo Ayala
Orientador: Geraldo Vicentini
Área: Química Inorgânica
Data de defesa: 22/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

Este trabalho descreve preparação, estudos cristalográficos e caracterização dos complexos de terras-raras (TR) (Sc, Y, La, Lu, exceto Pm) com picrato e trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido (TDTD). Os complexos foram sintetizados a partir das soluções aquosas dos picratos de TR e do ligante TDTD. Os compostos de Sc, Ce, Er, Yb e Y cristalizam no sistema monocliníco P2₁/c (14) e os de La, Tm e Lu no sistema tricliníco P-1 (2). Todos os complexos são polímeros tridimensionais. Os poliedros ao redor de dois íons Sc são octaédros e o terceiro um prisma trigonal monoencapuzado. As interações Sc-Sc estão entre 3,32-3,46Å. No complexo catiônico de La, a esfera de coordenação é formada por 3 oxigênios de 3 TDTD, 3 moléculas de água, 2 íons picratos bidentados, totalizando NC=10. Os compostos isoestruturais de Ce, Nd, Eu e Er apresentam como poliedro de coordenação o prisma trigonal triencapuzado (D3h). Os complexos de Tm e Lu apresentam estruturas diferentes. O primeiro íon Ln tem NC=8 (antiprisma quadrado) e o segundo íon tem NC=7 (prisma trigonal monoencapuzado). Os complexos foram caracterizados por titulação complexométrica com EDTA e CHN. Os espectros IR evidenciaram coordenação do oxigênio, do grupo S=O, ao íon metálico. Com base no espectro de emissão (compostos de Eu a 77K), conclui-se que o íon Eu está envolvido em simetria C_{3v}.

Título: Fotólise de Brometos de Orto-Xilila: Um Estudo em Solventes Apolares

Aluno: Daisy de Brito Rezende
Orientador: Vicente Guilherme Toscano
Área: Química Orgânica
Data de defesa: 1/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química - USP

A fotólise (254nm), em benzeno e iso-octano, de α -bromo-*o*-xileno (MBX), α, α' -dibromo-*o*-xileno (DBX), α, α' -dibromo-*o*-xileno, α, α, α' -tribromo-*o*-xileno e $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -tetrabromo-*o*-xileno causa homólise da ligação C-Br. A seguir, reações de abstração de H[•] e de recombinação sempre produzem xilenos menos e mais bromados que o da partida. Não há formação de *o*-xileno, pois não houve cicloadição a ciclo-hexeno. Os Φ obtidos sugerem sensibilização, pois os valores para a fotólise em benzeno de MBX (0,33) e DBX (0,52) são superiores àqueles em iso-octano (0,22 e 0,32). Dados cinéticos e espectrais dos intermediários envolvidos nas fotólises por pulso de laser em iso-octano (Nd-YAG, 266nm) e em benzeno (XeCl, 308nm), indicam homólise da ligação C-Br, formando um radical ($\tau = \mu\text{s}$) que, ao perder um segundo elétron, forma um cátion ($\tau = \text{ms}$).

Título: Síntese de um Intermediário Avançado para a Forskolina

Aluno: Milton Faccione
Orientador: Timothy John Brocksom
Área: Química Orgânica
Data de Defesa: 02/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

A forskolina é um diterpeno do grupo labdano com importantes atividades biológicas e uma estrutura altamente funcionalizada contendo oito centros estereogênicos, sete dos quais contíguos. Propõe-se nesta tese a sua síntese total a partir da R-(-)-carvona numa abordagem que focaliza inicialmente o esqueleto carbônico dos labdanos. Estudou-se então a síntese de um modelo de labdano, mas já com as características apropriadas para a transformação em forskolina e outros produtos naturais semelhantes.

R-(-)-carvona foi sucessivamente alquilada em C3 com iodometano e 2,3-dicloro-propeno, e então ciclizada com ácido sulfúrico concentrado levando a uma octalona. Cetalização seletiva do grupo carbonílico não conjugado permitiu adição nucleofílica na carbonila conjugada de um pentadienil-lítio funcionalizado. Desproteção seletiva do seu éter de silício gerou novo grupo carbonílico que foi alquilado com metil-Grignard, assim completando o esqueleto labdânico de vinte átomos de carbono. Estudou-se a síntese de vários sintons de cinco e seis carbonos, também apropriados para adição nucleofílica na carbonila conjugada.

Título: Uma Contribuição à Síntese de Diterpenos Macro e Policíclicos

Aluno: Fausto Silva Junior
Orientador: Timothy John Brocksom
Área: Química Orgânica
Data de Defesa: 15/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

Os cebranos são diterpenos macrocíclicos de quatorze membros, e provavelmente precursores biosintéticos de vários diterpenos policíclicos. Nesta tese propõe-se a síntese total destes diterpenos macro e policíclicos por uma abordagem única, onde sintetiza-se um intermediário tricíclico por uma reação de Diels-Alder, e então modifica-se a sua funcionalidade para permitir uma reação de fragmentação aos cebranos ou uma reação de rearranjo do esqueleto aos diterpenos policíclicos.

A reação de Diels-Alder entre timoquinona e 1-vinil-cicloexeno foi estudada detalhadamente em condições térmicas e catalíticas. O principal cicloaduto obtido na reação térmica foi então utilizado para estudar a seletividade da redução do sistema enediona, bem como adição eletrofílica à dupla ligação C-C isolada. A seguir este intermediário foi apropriadamente funcionalizado para estudar uma fragmentação 1,8, o que não foi observada experimentalmente por enquanto. Por outro lado este e outros intermediários semelhantes apresentaram rearranjos moleculares interessantes levando a compostos tricíclicos com anéis de seis, cinco e sete membros.

Título: Estudo de Reações Estereosseletivas em Isopulegol. Aplicações em Síntese de Sesquiterpenos Bisabolanos

Aluno: Silvana Maria de Oliveira
Orientador: Timothy John Brocksom
Área: Química Orgânica
Data de Defesa: 28/9/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

Os sesquiterpenos bisabolanos são monoterpenos p-mentânicos prenilados no C10, e apresentam algumas propriedades comercialmente interessantes bem como atividades biológicas. (+)-Hernandulcina, por exemplo, é extremamente doce nesta forma homoquiral, o que inclui um centro estereogênico em C8. Nesta tese propõe-se a síntese enantiosseletiva de hernandulcina e outros bisabolanos-8-oxigenados através da cicloadição [2+4] regio- e estereosseletiva de óxidos de nitrila a monoterpenos p-mentânicos do tipo isopulegol. Simultaneamente, os cicloadutos obtidos, e seus produtos de transformação simples, são considerados auxiliares quirais interessantes.

Foram estudadas as cicloadições de alguns óxidos de nitrila simples com diversos derivados de isopulegol, e observou-se dificuldades tanto na geração dos óxidos de nitrila quanto na própria cicloadição. Os resultados ora apresentados são promissores e merecem mais estudo, demonstrando alta quimio- e regioseletividade e uma estereosseletividade razoável mas de configuração ainda não determinada.

A epoxidação de Sharpless de neo-isopulegol conduziu a um único epóxido, o que foi submetido a uma investigação detalhada da abertura com nucleófilos carbônicos de Grignard, e complexos de Cobre de baixa e alta ordem, com o intuito de levar estereosseletivamente também aos bisabolanos-8-oxigenados.

Título: Síntese de Intermediários das Lactonas Marinhas Helicascolidas A e B

Aluno: Newton Antonio Varanda
Orientador: Ursula Brocksom
Área: Química Orgânica
Data de Defesa: 20/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

A função δ -lactona está presente no esqueleto carbônico de vários compostos naturais que possuem as mais diversas atividades biológicas. As δ -lactonas Helicascalida A e Helicascalida B possuem três centros estereogênicos contíguos e um centro quaternário no anel e na cadeia lateral uma dupla ligação com estereoquímica E. Nesta tese foram estudadas seqüências sintéticas visando a síntese das duas lactonas, empregando-se como estratégia a reação químio-*regio*- e estereosseletiva de oxidação de Bayer-Villiger de ciclopentanonas.

Na primeira abordagem, foram sintetizadas três diferentes 4-oxociclopentanonas partindo-se do ciclopentadieno, e visando a introdução da cadeia lateral. Estudou-se reações de adição 1,4 de diferentes cupratos a estas enonas. A configuração relativa do 1,2,3,4-ciclopentanotrol-1-acetato, um intermediário na síntese das enonas, foi determinada por difração de Raio-X.

Na segunda abordagem sintética partiu-se da R (+)-pulegona, que foi bromada e submetida ao rearranjo da Favorsky, fornecendo o éster β - γ insaturado correspondente. Este por reação de ozonólise seguida de transesterificação com álcool croftílico, levou ao β -cetoéster que sofreu rearranjo de Carrol conduzindo à (2R, 3R)- [(3R)-3-metil propeno]-3-metil-ciclopentanona. Reação químio-*regio*- estereosseletiva de Bayer-Villiger forneceu a δ -lactona (5R,6R)-5-metil-6[(3R)-3-metil propeno]-3,4,5,6-tetraidropirano. Para a funcionalização do C-3 desta lactona empregou-se a α -selenilação seguida de eliminação, com posterior epoxidação quimiosseletiva da dupla ligação conjugada. A síntese enantiosseletiva das Helicascalidas A e B poderá ser completada em mais três etapas.

Título: Caracterização e Estudo do Comportamento Eletroquímico e Eletrônico do Poli-3-metiltofeno

Aluno: Ernesto Chaves Pereira de Souza
Orientador: Luis Otávio de Sousa Bulhões
Área: Físico-Química
Data da Defesa: 10/1/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

Foram investigados os diferentes aspectos do comportamento eletroquímico e eletrônico de filmes de poli-3-metiltofeno. Foi estudado o efeito de diferentes variáveis de preparação no comportamento eletroquímico dos polímeros e verificou-se que modificações significativas ocorrem quando o polímero é preparado em diferentes concentrações de monômero. A morfologia dos polímeros foi caracterizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão e observou-se que o tamanho de partícula varia entre 30nm a 400nm. Com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura verificou-se a existência de uma camada interna com morfologia diferente de camada externa. Através das medidas de calorimetria diferencial de varredura foram detectados dois processos de transição de fase entre 30°C e 300°C. Ao processo endotérmico, que aparece entre 60°C e 100°C, foi atribuída a fusão da porção cristalina do polímero e ao processo exotérmico, na região de 140°C estão de acordo com os resultados obtidos através de espectroscopia na região do infravermelho e do visível e das voltametrias cíclica, para o polímero submetido a diferentes tratamentos térmicos.

Utilizando as curvas da capacitância em função do potencial foi possível propor um modelo qualitativo para as reações de oxidação e redução do filmes polimérico. A partir dos resultados de reflectância *in situ*, observa-se uma relação entre a absorvância em 680 nm (estado oxidado) e a densidade de corrente nos voltamogramas. Por outro lado, a absorvância em 480 nm, característica do estado reduzido, só se altera significativamente em potenciais próximos ao potencial de pico anódico.

Foi proposto um modelo de duas camadas para explicar os resultados obtidos por espectroscopia de impedância. Tal modelo descreve satisfatoriamente os resultados tanto no estado oxidado como no estado reduzido.

Finalmente, utilizando medidas de ressonância paramagnética eletrônica, foi observada a transição de Peierls, para pastilhas do polímero, na temperatura de 240 K, a qual depende de história térmica do polímero.

Título: Estudo de Estrutura e Propriedades Termodinâmicas de Líquidos por Laser Apróticos e suas Soluções Aquosas Via Simulação Computacional

Aluno: João Manuel Marques Cordeiro
Orientador: Luiz Carlos Gomide Freitas
Área: Físico-Química
Data da Defesa: 15/7/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

O formalismo da mecânica estatística foi utilizado para estudar propriedades termodinâmicas estruturas de líquidos puros, misturas binárias e soluções diluídas. Os cálculos foram efetuados utilizando um programa de simulação computacional que implementa o método Monte Carlo com

o algoritmo de Metrópolis. Propriedades termodinâmicas das misturas binárias água-tetrahidrofurano (THF), água-acetona e água-dimetilformamida (DMF) foram investigadas, em função da fração molar de mistura. Nestes sistemas, as moléculas foram consideradas estruturas rígidas, interagindo através de uma superfície de potencial clássica representada por uma combinação de funções de Lennard-Jones e Coulomb. Dado a natureza aprótica dos líquidos orgânicos estudados, atenção especial foi dada a ocorrência de efeitos hidrofóbicos. Interações entre moléculas do soluto, solvente, e soluto-solvente, e dependência dessas interações com a concentração foram particularmente abordadas. A análise da independência entre aspectos energéticos e estruturais destes sistemas foi feita.

Uma outra versão do programa, que implementa a teoria de Perturbação Termodinâmica, foi utilizada para calcular o efeito da hidratação sobre a barreira de energia livre rotacional, em torno da ligação peptídica da dimetilformamida.

Os resultados obtidos neste trabalho são comparados com dados experimentais e de outros trabalhos teóricos. A qualidade dos resultados termodinâmicos obtidos e a riqueza dos detalhes estruturais oferecidos pelas distribuições radiais de pares atestam a utilidade destes estudos teóricos como uma via importante para o entendimento das relações entre estrutura e propriedade de sistemas químicos.

Título: Simulação Computacional de Líquidos

Aluno: Lúcia de Fatima C. Botelho
Orientador: Luiz Carlos Gomide Freitas
Área: Físico-Química
Data da defesa: 15/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

O método de Monte Carlo, implementando com o algoritmo de Metrópolis, foi utilizado para investigar propriedades termodinâmicas e estruturais de líquidos e soluções diluídas. A conjugação desta metodologia com a exploração de potenciais e modelos para representar a interação entre espécies moleculares é denominada "simulação computacional de sistemas e processos químicos".

Dois tipos de estudos foram efetuados: na primeira parte calculamos propriedades físico-químicas do solvente e características do íon com a energia livre de solvatação. Os resultados desta etapa também foram comparados com dados experimentais e de outros modelos teóricos.

Relações entre parâmetros que caracterizam a superfície de potencial para a interação soluto-solvente e a energia livre de solvatação foram investigadas. Os dados obtidos nestas simulações esclarecem várias das razões existentes entre propriedades termodinâmicas e estruturais dos sistemas estudados.

A análise global dos resultados produzidos nestes trabalho reafirmam a qualidade da simulação computacional implementada com o método de Monte Carlo para estudar líquidos e soluções. Mostram também a aplicabilidade da teoria de perturbação termodinâmica para calcular a variação da energia livre em processos de interesse para a pesquisa básica e tecnológica de sistemas químicos.

Título: Estudo dos Constituintes Químicos das Folhas de *Eugenia Florida DC (Myrtaceae)*

Aluno: Mario José Junges
Orientador: João Batista Fernandes
Área: Química Orgânica
Data da Defesa: 09/12/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

O presente trabalho descreve o estudo fitoquímico das folhas de *Eugenia florida DC (Myrtaceae)* que ocorre tipicamente nas regiões de clima tropical e subtropical. O estudo resultou no isolamento de várias substâncias, que foram identificadas através dos métodos espectroscópicos, com destaque para o RMN¹³C e experimentos de correlações homo, heteronuclear e a longa distância.

As substâncias isoladas no presente estudo foram: 1) do extrato hexânico β -sitosterol, ácido cinâmico e hidrocarbonetos de cadeia linear de C₂₉H₆₀ a C₃₃H₆₈; 2) do extrato diclorometânico triterpenos: a) lupânicos e *nor*-lupânicos: ácido betulínico, betulinato de metila, ácido 3-acetilbetulínico, 3-cetobetulinato de metila, 20,29-epoxibetulinato de metila, ácido 3-acetil-24-acetoxibetulínico, ácido platânico, platanato de metila, ácido 3-acetilplatânico e 3-cetoplatanato de metila; b) ursânicos e oleanânicos: ácido ursólico, ursolato de metila, ácido 3-cetoursólico, ácido 2 α -acetoxi-3-acetilursólico, ácido 3-acetil-24-acetoxiursólico, ácido oleanólico, oleanolato de metila, ácido 3-cetoleanólico, ácido 3-acetil-24-acetoxioleanólico, ácido 3 β -hidroxixiurs-20(30)-28-óico; 3) do extrato metanólico triperpenos lupânico: ácido 19 β -hidroxibetulínico; *nor*-lupânico: 29-hidroxiplatanoto de 28 β -D-glicosila; ursânicos e oleanânicos: 2 α -23-diidroxi- β -amirina, ácido asiático, ácido 2 β -hidroxiepi-ursólico, 19 α -hidroxiasiatato de 28 β -D-glicosila, 2 α -23-

diidroxi- β -amirina, ácido arjunólico, ácido 2 β -hidroxi-*epi*-oleanólico; 4) do extrato aquoso pirogalol, resorcinol e ácido gálico.

As substâncias 2 α -23-diidroxi- α -amirina, 2 α -23-diidroxi- β -amirina, ácido 19 β -hidroxibetulfínico, ácido 3-acetil-24-acetoxibetulfínico, 29-hidroxiplatanato de 28 β -D-glicosila, 20,29-epoxibetulinato de metila, ácido 3-acetil-24-acetoxiursólico e ácido 3-acetil-24-acetoxioleanólico são inéditos.

3-acetobetulinato de metila, ácido platânico, platanato de metila, ácido 3-acetilplatânico, 3-cetoplatanato de metila, 19 α -hidroxiasiatato de 28 β -D-glicosila, ácido asiático, ácido arjunólico, ácido 3-cetoursólico, ácido 3-cetooleanólico, ácido 3 β -hidroxiurs-20(30)-en-28-óico, pirogalol e o resorcinol isolados de *Eugenia florida* DC estão sendo descritos pela primeira vez na família Myrtaceae.

**Título: Constituintes Químicos de *Metrodorea* e *Pilocarpus*:
Contribuição à Quimiosistemática de *Pilocarpinae***

Aluno: Adolfo Henrique Müller

Orientador: Paulo Cezar Vieira

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 4/3/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

No presente trabalho realizou-se o estudo químico de *Metrodorea nigra* e *Pilocarpus riedelianus*, com o objetivo de contribuir para a quimiotaxonomia da subtribo *Pilocarpinae*.

De *Metrodorea nigra* foram isolados os esteróides estigmasterol e sitosterol; as cumarinas umbeliferona, aurapteno, escopoletina, limetina, 5,7,8-trimetóxicumarina, bergapteno, xantoxina, imperatorina, isopimpenlina, isogoserol, isoimperatorina e dosoxibruceol; os alcalóides furoquinolínicos esquimianina, Z-rhoifolinato de metila e E-rhoifolinato de metila; a lignana furofurânica eudesmina; além de duas diidrochalconas preniladas.

De *Pilocarpus riedelianus* foram isolados os esteróides estigmasterol e sitosterol; as cumarinas aurapteno, escopoletina, ostol, meranzina hidratada, esfondina, pimpinelina, 3-metóxiangelicina, 3,6-dimetóxiangelicina; o tanino hidrolisável 1,6-di-O-sigiringil- β -D-glicosil; e o aminoácido N-metilprolina. Destas substâncias, 3-metóxiangelicina, 3,6-dimetóxiangelicina e o tanino estão sendo descritas pela primeira vez.

A identificação estrutural foi realizada com base nos métodos espectrométricos usuais, especialmente RMN ^1H e ^{13}C , obtenção de derivados, e comparação com dados da literatura.

Os gêneros estudados apresentaram o perfil químico típico da família Rutaceae. A alocação de *Metrodorea*, *Pilocarpus* além de *Esenbeckia*, numa única subtribo (*Pilocarpinae*), levando-se em consideração apenas dados morfológicos encontrou sustentação nos dados químicos obtidos no presente trabalho.

Título: Estudos Sintéticos Visando a Obtenção do Africano

Aluno: Francisco de Assis Marques

Orientador: José Tércio Barbosa Ferreria

Área: Química Orgânica

Data da Defesa: 20/5/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

O produto natural marinho africano foi isolado em 1974 por B. Tursch e colaboradores a partir do coral *lemnalia africana*. A metodologia desenvolvida por Piers et al foi utilizada como etapa chave na síntese proposta. Tal metodologia consiste no emprego de um iodeto vinílico como precursor de um ânion vinílico que se adiciona de maneira intramolecular a uma carbonila. A abordagem sintética utilizada possibilitou a construção do sistema tricíclico [5.3.1.0], presente nos compostos naturais pertencentes ao grupo dos africanos, de uma maneira rápida e eficiente, apesar de ter fornecido o estereoisômero do composto desejado. O produto natural pode ser obtido, em baixo rendimento, utilizando uma reação intramolecular entre um radical cetil, gerado com iodeto de semário, e uma olefina.

Os estudos efetuados abriram perspectiva para a síntese dos produtos naturais africaneno, leptografiol e isoleptografiol.

**Título: Estabilização do Pó e Sintetização do Sistema $\text{ZrO}_2\cdot\text{MgO}$
Dopado com TiO_2 , CuO E ZnO**

Aluno: Ricardo Silveira Nasar

Orientador: Elson Longo

Área: Físico-Química

Data da Defesa: 10/10/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

A estabilização do sistema zircônia-magnésia foi estudado utilizando os metais de transição (TiO_2 , CuO , ZnO). Observou-se que em concentrações inferiores a 0,05 % mol auxiliam na estabilização e concentrações superiores aumentam a fase monoclinica. Por outro lado, os dopantes CuO e ZnO aumentam a taxa de sinterização, enquanto que o TiO_2 tem pouca influência neste parâmetro cinético.

**Título: Efeito da Temperatura de Calcinação e Adição de Óxidos
de Cério e Ferro na Estabilização da Zircônia**

Aluno: Isabel Ramos Ruiz

Orientador: Elson Longo

Área: Físico-Química

Data da Defesa: 12/4/94

Instituição onde foi defendida a tese: UFSCar

A céria estabiliza a zircônia na fase cúbica em concentrações igual e/ou superiores a 8% em mol e entre 4,5 a 7,9% em mol a fase tetragonal. A adição de óxido de ferro no sistema zircônia-céria em concentrações inferiores 0,045% em mol aumenta a porcentagem de fase cúbica e/ou tetragonal, mostrando que este óxido auxilia em baixas concentrações na estabilização da zircônia. O óxido de ferro também aumenta a taxa de sinterização do sistema zircônia-céria.