

piloto. Nos EUA e na Alemanha são usadas pequenas unidades para estudos da extração com água e monóxido de carbono em condições supercríticas. Uma discussão acerca do mecanismo e das possibilidades desta extração já foi descrita por nós anteriormente<sup>4</sup>.

Além das limitações econômicas, a natureza do carvão determina o melhor método para se obter os produtos desejados. Estes produtos podem ser um combustível sólido com baixo teor de cinzas e enxofre, quando provenientes de uma conversão moderada, ou gasolina e diesel, quando provenientes de uma conversão enérgica, com maior consumo de hidrogênio. Porém, a natureza do carvão limita as possibilidades. Por exemplo, carvões com alto "rank", como antracitos, não possuem potencial de liquefação; carvões de "rank" médio são razoavelmente aceitáveis para a conversão catalítica, e carvões de baixo "rank" são aceitáveis para o processo de refinação com solventes (SRC), ou outros tipos de extração.

Por outro lado, o carvão nacional mostra-se bastante reativo, facilitando a sua conversão<sup>5</sup>. Estudamos a sua liquefação em laboratório, aplicando os três principais métodos vistos anteriormente, com a finalidade de obter os dados básicos para posteriores considerações.

Os carvões do Rio Grande do Sul com alto teor de cinzas e voláteis, fornecem razoáveis conversões na reação com monóxido de carbono em suspensão aquosa em condições supercríticas<sup>6</sup>. Os produtos, porém, são de baixa qualidade, embora utilizadas as melhores condições, encontradas em nossas experiências com o carvão padrão alemão de Westerholt<sup>7</sup>. Em nosso entender, estes carvões não são apropriados para extrações intensificadas.

A reação dos carvões do Rio Grande do Sul com hidrogênio em óleo de reciclagem, sem catalisador, nos padrões do processo SRC, fornece conversões de até 80% e rendimento em óleo de até 46%, em condições moderada<sup>8</sup>. Este método parece ser bastante promissor para estes carvões, mas o alto teor de cinzas é uma grave limitação técnica, pois a eliminação do óleo de reciclagem é bastante problemática.

Os carvões de Santa Catarina, com menos conteúdo de cinzas e quantidade normal de voláteis, podem ser liquefeitos em óleo de reciclagem na presença de lama vermelha como catalisador, com conversões moderadas de 63 a 70%.

Portanto, o produto é de boa qualidade com rendimento de óleo de 40 a 47%<sup>9</sup>. Para os carvões de Santa Catarina este método parece ser o mais indicado e deve ser detalhadamente estudado.

O fato mais notável é que a velocidade de formação de óleos para estes carvões sul-americanos é quase o dobro, comparada à do carvão-padrão alemão de Westerholt. Esta observação não permite conclusões finais, mas devê ser melhor pesquisada e comparada a outros carvões europeus e norte-americanos. Acreditamos que o grande potencial de liquefação pode ser aproveitado, mas necessita-se encontrar soluções apropriadas para processar estes carvões, pois apresentam características bastante peculiares<sup>9</sup>.

#### Agradecimentos

O autor agradece a colaboração do Prof. Dr. H.H. Oelert da Universidade Técnica de Clausthal, RFA, nestas experiências e o apoio financeiro dado pelo CNPq e FINEP.

#### Referências:

- 1 M. O. Cencig, E. G. Schusterman, U. Schuchardt e C. A. Luengo, *Energia*, **5**, 24 (1983); e literatura citada.
- 2 S. B. Alpert e R. H. Wolk, "Liquefaction Processes" em "Chemistry of Coal Utilization", 2 vol. supl., M. A. Elliot ed., John Wiley and Sons, New York, 1981, p. 1919-1990.
- 3 W. Krönig, "Kohlehydrierung" em "Chemierohstoffe aus Kohle", J. Falbe ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, p. 67-113.
- 4 H. H. Oelert e U. Schuchardt, *Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **34**, 563 (1981).
- 5 R. B. Peel, J. S. Vergara Diaz e C. A. Luengo, *Fuel*, **58**, 298 (1979).
- 6 U. Nguyen-Huu, H. H. Oelert e U. Schuchardt, *Chem.-Ing.-Tech.*, **53**, 972 (1981).
- 7 U. Nguyen-Huu, H. H. Oelert e U. Schuchardt, *Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **35**, 137, 473, 527 (1981).
- 8 J. S. Gao, H. H. Oelert e U. Schuchardt, *Glückauf Forsch.*, **43**, 162 (1982).
- 9 H. H. Oelert e U. Schuchardt, *Inf. Inst. Nac. Tecnol.*, **16**, 3 (1983).

#### NOVIDADE CIENTÍFICA

### DIAMIDAS NEUTRAS IONÓFORAS – FENILENODIOXIACETAMIDAS<sup>1</sup>

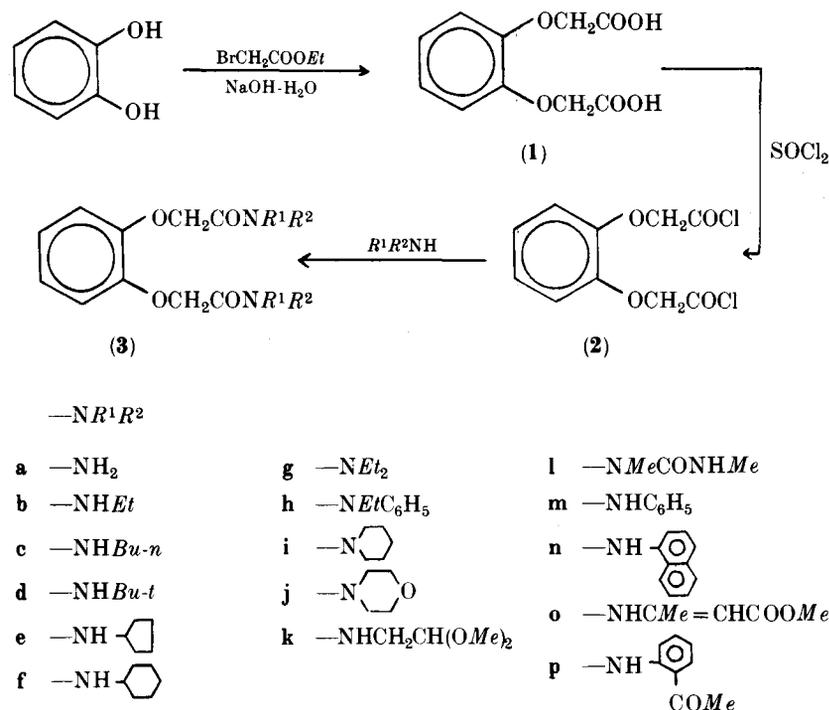
Antonio P. Altoé e Whei Oh Lin

*Seção de Química, Instituto Militar de Engenharia, Praia Vermelha,  
Rio de Janeiro, Brasil*

Recebido em 07/02/83

Ionóforos macrocíclicos e acíclicos de ocorrência natural estão envolvidos no transporte seletivo de cátions de metais essenciais através de membranas biológicas<sup>2a, b</sup>. Ionóforos

sintéticos apresentam interesse, pois podem proporcionar sistemas modelos, que variam bastante em suas estruturas. Eles podem solubilizar cátions de metais em solventes



orgânicos (gordurosos) e são úteis em aplicações tais como análise de cátions, catálise, sínteses orgânicas e em estudos de mecanismos de transporte de ions através de membranas.

Previamente, um sistema acíclico de tipo 1,2 etilenodioxidiacetamida foi descoberto e mostrou complexação seletiva para cátions do Grupo IIA. Foi também mencionado que sistemas análogos, aromáticos e acíclicos mostram propriedades bem amplas com relação à complexação seletiva em elétrodos seletivos de íons. Nós gostaríamos de relatar a síntese de uma série de fenilenodioxidiacetamidas juntamente com os estudos de suas propriedades de complexação, utilizando extração com picrato, absorção atômica e espectroscopia de UV.

O ácido fenilenodioxidiacético (1) já é conhecido. Melhores rendimentos foram obtidos pela reação de catecol com bromoacetato de etila em presença de um excesso de base (10% excesso) em meio aquoso. A reação do cloreto de acila (2) com as aminas em questão produziu as amidas (3).

A complexação de vários cátions com os ligantes 3 foi estudada em metanol, um solvente para o qual existem muitos dados de complexação de éteres de coroa. A absorção de 3 apresenta um singlete largo próximo de 270 nm, o qual varia desde um aumento da absorbância até a formação de um dublete, quando complexado com diferentes cátions; uma situação que lembra o comportamento do dibenzo-18-coroa6, outro éter de coroa derivado do catecol. Uma estimativa qualitativa do grau de complexação de 3 com vários sais foi obtida pelo método de Pedersen. O espectro de U.V. foi obtido em presença de um grande excesso (usualmente cinco vezes) de sal para maximizar a possibilidade de complexação. Embora diferentes ânions tenham sido usados, dados nossos e de trabalhos já efetuados com éteres de coroa, sugerem que a diferença entre ânions é negligenciável desde que o sal seja solúvel em metanol e não apresente absorção na região de 270 nm.

A Tabela I mostra os cátions que formam complexos. Variando o substituinte no átomo de nitrogênio do ligante 3, desde o grupo etil em 3 b até fenil em 3 m ou naftil em 3 n, ou —C(Me)=CHCOO Et em 3 o ou o-acetilfenil em 3 p, a força de sua habilidade para complexar cátions de metais desaparece. Fica claro que a basicidade do nitrogênio do ligante 3 é decrescida pela introdução de grupos insaturados e como consequência reduzindo sua habilidade para participar da complexação com cátions de metais.

**Tabela 1**  
Estudos de Complexação por Espectrometria em UV

Ligantes	Cátions
3 a	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Mn <sup>++</sup>
3 b	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup>
3 c	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup>
3 d	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Mn <sup>++</sup> ≈ Al <sup>+++</sup> ≈ Li <sup>+</sup>
3 e	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Mn <sup>++</sup> ≈ Ba <sup>++</sup>
3 f	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Ba <sup>++</sup> ≈ Mn <sup>++</sup>
3 g	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Al <sup>+++</sup> > Mg <sup>++</sup>
3 h	Ca <sup>++</sup> > Sr <sup>++</sup>
3 i	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> ≈ Mn <sup>++</sup> ≈ Ba <sup>++</sup> > Mg <sup>++</sup> ≈ Al <sup>+++</sup> ≈ Na <sup>+</sup>
3 j	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Al <sup>+++</sup> > Mg <sup>++</sup>
3 k	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Mn <sup>++</sup>
3 l	Ca <sup>++</sup> ≈ Sr <sup>++</sup> > Mn <sup>++</sup> ≈ Ba <sup>++</sup> ≈ Na <sup>+</sup>

#### Extração de Picratos de Cátions Metálicos pelos Ligantes:

A extração de picratos de cátions metálicos da fase aquosa para uma fase orgânica por um ligante potencial fornece uma rápida visão da seletividade de um cátion por um ligante, e é um método de comparação, relativo à habilidade de quelação de diferentes ligantes.

A Tabela 2 sumariza a extratibilidade relativa de cátions por vários ligantes. O ligante 3 k bem como o 3 j com a possibilidade de ter um número maior de centros de ligação, não apresentam uma seletividade extra nem maior força de complexação (—OMe em 3 k —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— em 3 j). A não complexação de 3 m-p confirmam os resultados obtidos pelos estudos de UV. Variando de amidas mono-substituídas para di-substituídas (3 f para 3 i, 3 b para 3 g) a capacidade de quelação para diferentes cátions mantém-se a mesma. Alguns dados de extração com picratos foram também confirmados por extração semelhantes, porém com ausência de ácido pícrico. A concentração do íon metálico antes e depois da extração foi medida por absorção atômica; os resultados são mostrados na coluna B da Tabela 2.

**Tabela 2**  
Extração de Cátions de Metais por Ligantes

Ligante	Ca <sup>++</sup>		Sr <sup>++</sup>		Ba <sup>++</sup>		Mn <sup>++</sup>	
	Ab	Bc	A	B	A	B	A	B
3 b	0,06	—	0,08	—	0,06	—	0,12	—
3 c	0,06	0,22	0,12	0,15	0,06	0,07	0,10	0,05
3 d	0,06	—	0,09	—	0,06	—	0,09	—
3 e	0,06	—	0,09	—	0,06	—	0,10	—
3 f	0,06	0,22	0,15	0,12	0,06	0,05	0,12	0,07
3 g	0,06	—	0,08	—	0,06	—	0,08	—
3 h	0,06	—	0,06	—	0,06	—	0,06	—
3 i	0,06	0,12	0,16	0,31	0,13	0,16	0,07	0,05
3 j	0,06	—	0,07	—	0,06	—	0,06	—
3 k	0,06	0,18	0,15	0,12	0,06	0,05	0,10	0,05

- a — Procedimento experimental como descrito  
[ligante] = 1,4 x 10<sup>-3</sup> N; [ácido Pícrico] 7,0 x 10<sup>-5</sup> M;  
[Cátion] = 1,0M. O limite de erro foi estimado como sendo menor que 0,01 para extração feita em triplicata. Fração extraída = 0,02 sem ligante.
- b — Dados obtidos através de extração com picratos.
- c — Dados obtidos através de espectroscopia de absorção atômica.

Em medidas através de extração com picratos, assume-se que somente ânions picratos são transferidos e não Cl<sup>-</sup>, o qual é usado na preparação in situ dos picratos metálicos. Isto foi demonstrado como sendo válido para extração de picratos de cátions mono-valentes com actinas. Dados para cátions divalentes não têm sido avaliados. Os resultados de absorção atômica mostraram que em casos de cátions divalentes não apenas o ânion picrato, mas também o outro ânion, por exemplo Cl<sup>-</sup> tem sido transferido da fase aquosa para a fase orgânica. A quantidade de Ca<sup>2+</sup> transferida por 3 c com picrato de cálcio sozinho, ou com picrato de cálcio mais CaCl<sub>2</sub>, contendo diferentes quantidades em excesso de Cl<sup>-</sup> apresentou variações de apenas 3%. O ânion picrato é orgânico, e é conhecido como sendo melhor solvatado por

solventes orgânicos do que ânions inorgânicos, com isto a pequena diferença citada nas duas extrações acima, juntamente com os resultados de absorção atômica sugerem que na mistura de picrato com excesso de CaCl<sub>2</sub> o picrato é extraído predominantemente e somente quando sua extração atinge o máximo o CaCl<sub>2</sub> começa a ser transferido. Desta forma o uso da transferência de picrato poderia somente estimar a quantidade relativa de cátions divalentes transferidos por diferentes ligantes.

A idéia original da variação de seletividade dos ligantes com relação a diferentes cátions devido ao aumento do número de centros de coordenação do sistema, partindo de 3 i para 3 j ou 3 k ou 3 o ou 3 p não foi observada. Isto sugere que a participação do oxigênio contido no grupo terminal é mínima. O único complexo cristalino isolado foi 3 l. Ca(SCN)<sub>2</sub> com estequiometria 1:1. Os dados de CHN mostram (3 l) C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, cal. C52, 45%, H6, 0,5%, N15, 29%, encontrado C52, 19% H6, 0,5%; N15, 29%; para (3 l) Ca (SCN)<sub>2</sub> calc. C41, 38% H4, 21%, N16, 16%; encontrado C41, 35%, H4, 25%, N16, 20%.

Provavelmente uma ponte de hidrogênio intra-molecular forma uma estrutura rígida, a qual aumenta a capacidade de complexação e deste modo sugere uma possível participação dos grupos carbonílicos terminais.

#### Agradecimentos:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo suporte financeiro.

#### Referências:

- W. O. Lin e A. P. Altoé, *Monatsh. Chem.*, **113**, 101 (1982).
- a) P. B. Chock, E. O. Titus, *Progress in Inorg. Chem.*, Vol. 18 pp. 287-382. New York: Wiley. 1973. b) Prelog V., *Pure Appl. Chem.* **25**, 197 (1971). c) Simon W., *Structure and Bonding*, Vol. 16, pp. 113-160 New York: Springer, 1973.
- a) D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz, L. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1535 (1975). b) I. J. Borowitz, W. O. Lin, T. C. Wun, R. Bittman, L. Weiss, V. Diakiw, G. B. Borowitz, *Tetrahedron* **33**, 1697 (1977). c) R. B. Frohlich, *Chem. Ber.* **40**, 2780 (1907).
- H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 600 (1971).
- a) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 391 (1970). b) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2495 (1967). c) H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4684 (1971).
- D. H. Haybes, B. C. Presman, *J. Memb. Biol.* **18**, 1 (1974) M. Bourgoïn, K. H. Wong, J. Y. Hui, J. Schmid, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 3462 (1975).
- G. Eisenman, S. Ciani, G. Szabo, *J. Memb. Biol.* **1**, 294 (1969).