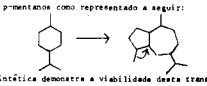
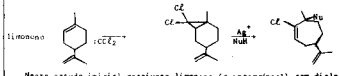
S.C. BB - 5 | ADIÇÃO DE DICLOROCARBENO A LIMONENO. Timothy John Brocksom (DQ-UFSCar), Vilma A. Rodrigues e Yussef S. Awad (DQ-UFSCar)

Alguns sesquiterpenos α-metileno-γ-butirolactonicos apresentam uma variedade grande de atividades biológicas. Ao mesmo tempo o seu isolamento de fontes naturais em quantidades suficientes é anti-econômico, sugerindo assim a sua síntese total ou parcial. Como matéria prima podem ser indicados os monoterpenos abundantes dos oleos essenciais de plantas Brasileiras.

Mais especificamente propõem-se a síntese dos guaianolidas e pseudoguaianolidas a partir de p-mentanos como representado a seguir:



Uma análise sintética demonstra a viabilidade desta transformação através da expansão do hexanel e subsequente anelação de um pentanol. A expansão do anel pode ser feita por adição de diclorocarbeno e rearranjo do norcarano produzido.



Neste estudo inicial reagiu-se limoneno (e α-terpineol) com diclorocarbeno para investigar a regioquímica e estereoquímica. A reação de adição de diclorocarbeno ocorre seletivamente na dupla ligação tri-substituida com formação do produto indicado no esquema. Em seguida é formado o produto de duas adições, como demonstrado em reações estudadas detalhadamente a 45°C e 60°C.

Pelos resultados obtidos demonstramos a possibilidade de obter o mono diclorociclopropil-limoneno puro e em bom rendimento.

S.C. BC - 1 | COMPLEXOS DE CROMIO(III) COM LIGANTES OXIGENADOS MONODENTADOS. Antonio Carlos Massabni, Marian Rosaly Davolos, Maria Fedrina Dalponte Mattioli, Vania Martins Nogueira e Adriana Castro Ferreira (Instituto de Química de Araraquara).

O presente trabalho é parte de um amplo projeto de estudos e caracterização de complexos sólidos de ligantes oxigenados monodentados(fosfinóxidos, arsinóxidos, piridina-óxidos, aminóxidos, etc)com íons metálicos de transição (Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), etc).

Neste trabalho são descritos os métodos de preparação e as propriedades de complexos sólidos envolvendo como ligantes trifenilfosfinóxido(tfpo), tribenzilfosfinóxido(tbpo), trifenilarsinóxido (tfas$_a$o), piridina-óxido(py-o) e trimetilaminóxido(tmao) e como sais metálicos o cloreto, o tiocianato, o nitrato e o perclorato de cromio(III).

Na preparação dos complexos sólidos foram utilizados solventes anidros(etanol, benzeno, acetona, etc) variando-se a proporção metal:ligante de 1:2 até 1:6.

Foram obtidos os seguintes complexos:$CrCl_3.3(tfpo)$,$CrCl_3.4(tfa_so)$ $CrCl_3.6(tmao)$, $CrCl_3.4(py-o)$, $Cr(NCS)_3.4(tfpo)$, $Cr(NCS)_3.3(tfa_so)$, $Cr(NCS)_3.6(tfa_so)$, $Cr(NCS)_3.(tbpo)$,$Cr(NO_3)_3.2(tfpo)$, $Cr(NO_3)_3.4(tfa_so)$ $Cr(NO_3)_3.6(tmao)$ e $Cr(NO_3)_3.6(py-o)$. O complexo de $Cr(NCS)_3$ com tbpo não foi ainda analisado.

O metal foi analisado como cromato, por espectrofotometria de absorção e em alguns casos foi feita a análise gravimétrica dos íons cloreto e nitrato.

Os compostos estão sendo caracterizados por medidas de condutância, pontos de fusão, momentos magnéticos, espectroscopia eletrônica e vibracional (infravermelho).

Os dados obtidos até o presente, indicam que os complexos são todos octaédricos e que os ânions Cl^-, NCS^- e NO_3^- podem estar coordenados ou não. A coordenação do NCS ao Cr(III) é através do N e o nitrato apresenta-se como mono ou bidentado.

Serão apresentados outros dados relativos às propriedades estudadas.

S.C. BC - 2 | ESPECTROS E ESTRUTURA DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE HEXAFLUOROARSENATOS LANTANÍDICOS. I) HEXAMETILFOSFORAMIDA(HMPA) E TETRAMETILUREIA(TMU)

MELO, S.M. (Dept° de Química Orgânica e Inorgânica - UFC)
SERRA, O.A.(Fac. Filos. Ciências Letras - USP, Ribeirão Preto)

A síntese e caracterização dos compostos de adição entre hexafluoroarsenatos lantanídicos e os ligantes hexametilfosforamida(HMPA) e tetrametilureia(TMU) foram por nós anteriormente relatadas.

Obtivemos os espectros de fluorescência dos compostos $Eu(AsF_6)_3.6(HMPA)$ e $Eu(AsF_6)_3.6(TMU)$ em temperatura ambiente no fluorímetro Perkin-Elmer MPF-44B acoplado com registrador Linear de duplo canal e intercalando-se antes do monocromador de emissão o filtro 43 que corta abaixo de 430 nm. Na análise destes espectros anotou-se os seguintes detalhes:

No espectro do complexo de TMU, obtido na temperatura ambiente, observou-se uma transição muito intensa e aguda em 16892 cm^{-1} correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sendo sua intensidade cerca de 3 vezes maior que as demais transições existentes. Já as transições devido a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são largas com 4 máximos(incluindo as componentes vibrônicas) entre os valores 16556 cm^{-1} e 16181 cm^{-1}.

No espectro do complexo de HMPA observou-se a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em torno de 17068 cm^{-1}; na região das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ anotou-se pelo menos duas transições de máximos não muito bem definidos ocorrendo em torno de 16992 cm^{-1} e 16863 cm^{-1}; as transições de $^5D_0$ para $^7F_2$ foram observadas em 16407 cm^{-1} e 16207 cm^{-1}.

A separação do nível $^7F_2$ foi possível ser medida diretamente nos dois casos: para o complexo com TMU o valor medido, tendo-se a separação devida a transição $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, foi 237 cm^{-1}; e no complexo com HMPA esta separação, tomada em relação a transição de $^5D_0$ para $^7F_2$, foi de 200 cm^{-1}.

Desta maneira constata-se que o composto $Eu(AsF_6)_3.6(TMU)$ possui uma simetria muito mais próxima do octaédro do que o composto $Eu(AsF_6).6(HMPA)$.

Agradecimentos são feitos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Organização dos Estados Americanos(SMM).

S.C. BC - 3 | SÍNTESE E REATIVIDADE DE COMPOSTOS COM LIGAÇÃO Fe-Hg. Maria Aparecida C. Mancini e Antonio Eduardo Mauro (Instituto de Química de Araraquara).

Os compostos $(C_5H_5)_2Fe(CO)_4$ e $(SO_4)Hg_2Fe(CO)_4$ foram preparados, o primeiro pela reação de $Fe(CO)_5$ com $NaCl_3$ em etanol e o segundo pela reação entre $Fe(CO)_5$ e $HgSO_4$ em meio aquoso.

Os espectros infravermelho, medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 425 usando a técnica de emulsão em nujol, surgiram com base no número de frequências de estiramento CO observadas uma simetria octaédrica ao redor do átomo de ferro com os átomos de mercúrio em posição cis. No derivado $(SO_4)Hg_2Fe(CO)_4$ o $SO_4^{=}$ provavelmente encontra-se coordenado aos dois átomos de mercúrio, sendo sua simetria C_{2v}. Está sendo investigada a reatividade desse composto frente a tiouréia e derivados desta.

FAPESP.

S.C. BC - 4 | COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE HEXAFLUOROARSENATO DE ELEMENTOS LANTANÍDICOS. I) TETRAMETILUREIA E HEXAMETILFOSFORAMIDA

MELO, S.M., JATAHY, L.M.C. e ALBUQUERQUE, V.L.M.
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, Fortaleza

O estudo de compostos de adição de lantanídios utilizando íons não-coordenantes nos tem estimulado a utilizar novas espécies aniônicas.Pela primeira vez descreve-se na literatura a obtenção de compostos de adição utilizando o AsF_6^- como ânion. A escolha da tetrametilureia(TMU) e da hexametilfosforamida(HMPA) para este estudo,recaiu em face de suas excelentes propriedades coordenantes com relação às terras raras aliada a possibilidade de realizarmos um estudo comparativo das propriedades dos complexos preparados com aquelas já existentes na literatura.

Os compostos obtidos não são higroscópicos,mostraram-se bem comportados, e definidos numa formulação $Ln(AsF_6)_3.6(TMU)$ sendo Ln=La, Gd, Eu e Lu, e $Ln(AsF_6)_3.6(HMPA)$ sendo Ln= Ce, Eu, Gd,Lu e Y; não se notando por meio da análise química mudanças no número de ligantes dentro destas séries.

O pequeno número de bandas de absorção do íon na região do infravermelho (duas) contribui para um melhor estudo sôbre a variação nas frequências de absorção apresentada pelos ligantes na forma coordenada.

Os espectros na região do infravermelho não apresentaram bandas de absorção da água e indicaram que a coordenação do íon lantanídio com os ligantes ocorre; através do grupo P=O no caso da hexametilfosforamida e através do oxigênio da carbonila no caso da tetrametiluréia.

Os estudos dos espectros de fluorescência do composto de europio com a TMU no estado sólido mostraram estarmos diante de um composto de simetria O_h, enquanto que o mesmo elemento com a HMPA apresentou uma simetria pontual equivalente a um octaedro ligeiramente distorcido.

CNPq/OEA (S.M.M.)

CAPES (V.L.M.A.)

S.C. BC - 5 | COMPLEXOS DE HALETOS DE COBRE(II) COM OXILIGANTES MONODENTADOS. Antonio Carlos Massabni (Instituto de Química de Araraquara - UNESP)

Pouco se sabe sôbre os estudos de estruturas de complexos sólidos de halogenetos de cobre(II). Foram obtidos complexos de cobre(II):$CuCl_2.3(tfa_so)$ e o $[CuCl(tfa_so)_3]$ [$CuCl_3$][$(tfa_so)_3$(aqua)] onde ligantes oxigenados por neutralização do primeiro em acetona anidra, ocorre a ruptura parcial da Cu^{+2} e Cl^-. O segundo complexo $[Cu_2Cl(tfa_so)_4]_2^{+2}$ contem $CuCl_4^{=}$ e um estanho quadrado-planar e o íons de $CuCl_2^-$ linear.

Também com o $CuBr_2$ e tfa_so foram obtidos dois compostos:um formulado como $[CuBr_2(tfa_so)_2]$(aquoso) e o outro é o $[CuBr_3(tfa_so)_3]$ [$CuBr_3$] de cobre(II). Na ativação da literatura [B.M.C. Cooldgee and L.V. Cotton, J. Chem. Soc. 2128(1967)] - No composto $[CuBr_3][tfa_sH]$ $[tfa_sH]$ $[tfa_sH]_2$ op cido em meio aquoso ambos em presença de HBr, ocorre a redução do estanhoxido a estano e deve conter H^+ associado a estano.

Com o tiphenylthiophosphoxide (tpbo) e o $CuCl_2$, em meio acetônico em presença de HCl, foram obtidos os compostos sólidos: $[CuCl_2]$ $[(tpbo)_2(H^+)]$ $[(ativsenado)$ e o $[CuCl_2]$ $[(tpbo)_2(H^+)]$ $[(mercion)]$ o primeiro composto contem o anion tetraedro $CuCl_4^{=}$ e o segundo contem o tipo associadas duas a duas por um ion H^+ e o segundo contem o anion dímero $[Cu_2Cl_6]^{=}$ e o mesmo cation do mercion.

Com o $CuBr_2$ e o tpbo o composto bipirido em meio etanólico foi formulado como $[CuBr_2]$ $[(tpbo)_2(H^+)_2]$.

Foram determinadas as estruturas por difração de raios-X dos compostos: $[CuCl(tfa_so)_4]_2[CuCl_4]$ e $[CuCl_2]$ $[(tpbo)_2(H^+)_2]$ e $[CuBr_2(tfa_so)_2]$ $[(tpbo)_2(H^+)_2]$.

Serão apresentadas características dos compostos obtidos e dados estruturais deduzidos de estruturas determinadas.

ERRATA

1. Andrejus Korolkovas – Química Nova, 2, 4, pág. 171, 1979.

Onde se lê: Estes e alguns outros fabricam somente produtos populares, . . .

Leia-se: Estes e alguns outros fabricam principalmente produtos éticos. Os demais, em sua grande maioria, fabricam somente produtos populares, . . .

2. Simão Mathias – Química Nova, 2, 4, pág. 178, 1979.

Onde se lê: de potência instalada – que aliás é o consumo "per capita" da França³. Mudar os hábitos é, no entanto, . .

Lêia-se: de potência instalada – que aliás é o consumo "per capita" do Brasil e cerca de um terço do da França³. Mudar os hábitos é, no entanto, . . .