

# **III SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA**

**REALIZADO NO  
CENTRO DE CONVENÇÕES DA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
DURANTE AS COMEMORAÇÕES DOS  
20 ANOS DA UNICAMP**

**PROGRAMA E RESUMO DAS  
LINHAS DE PESQUISA  
APRESENTADAS**

**SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA  
10 A 12 DE DEZEMBRO DE 1986  
UNICAMP – CAMPINAS**

# III SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA (III SNQI)

## PROGRAMA

DIA	10	11	12
Presidente		Lea B. Zinner	Elia Tfouni
8:30- 8:50		FFCL-Rb	PUC-RJ
8:50- 9:00		UFCE	UFBa
9:00- 9:10	Inscrição	UFCE	UFMG
9:10- 9:20		UFCE	UFPI
9:20- 9:30		UFRN	UFPe
9:30- 9:40		UFAI	FUEM
9:45	Abertura		
9:45-10:30		Painéis	Painéis
10:30-11:30	Conferência – Geraldo Vicentini	Mesa Redonda: Ensino de Química	Conferência – Manuel A. V. Ribeiro
11:30-12:30	(IQ-USP) (a)	Inorgânica (c)	da Silva (Univ. do Porto) (e)
12:30-14:00	Almoço	Almoço	Almoço
Presidente	Yoshitaka Gushikem	Antonio C. Massabni	Douglas W. Franco
14:00-14:30	IQ-USP	IQ-UNICAMP	IQ-UNESP
14:30-14:45	UFSCar	IFQ-SCar	UFRJ
14:45-14:55	UFPb	UnB	UFMS
14:55-15:05	UFSC	UFMS	UFRS
15:05-16:00	Painéis	Painéis	Painéis
16:00-17:00	Mesa Redonda: Avaliação e Pers-	Mesa Redonda: Química Inorgânica	Encerramento
17:00-18:00	pectivas da pesquisa Inorgânica no Brasil. (b)	e Indústria (d)	
18:00	Confraternização entre os par- ticipantes		
(a)	Título da Conferência: "Pesquisas recentes sobre com- plexos lantanídicos".	(c)	(e)
		Ernesto Giesbrecht – IQ-USP	Título da conferência:
		Ilzamaro Schneider – UFMS	"A termoquímica no estudo da
		Otom A. Oliveira – UFRGN	ligação metal-ligando".
		Carlos A. Filgueiras – UFMG	
		Yoshitaka Gushikem – IQ-UNICAMP	
		(Coordenador)	
(b)	Augusto Leite Coelho – UFCE	(d)	
	Antonio E. Mauro – IQ-UNESP	Mário Gelmetti – Nitroquímica	
	Henrique E. Toma – IQ-USP	Alberto Sota Kovacs – Peróxido do	
	Douglas W. Franco – IFQSC-USP	Brasil Ltda.	
	Claudio Airoldi – IQ-UNICAMP	Udo Stein – Degussa S/A	
	(Coordenador)	Augusto Cesar Miele – Telebrás	
		Marco-Aurélio De Paoli – IQ-UNICAMP	
		(Coordenador)	

## APRESENTAÇÃO

O III Simpósio Nacional de Química Inorgânica realiza-se este ano inserido nas atividades comemorativas dos 20 anos da UNICAMP.

Este evento vem dar continuidade aos outros Simpósios já realizados em Araraquara e São Paulo.

O objetivo deste Simpósio será no sentido de discutir, divulgar e trocar informações sobre as linhas de pesquisas existentes em Química Inorgânica, nas várias instituições de ensino e pesquisa do país. Além disso, propiciará ampla discussão em mesas redondas, envolvendo ensino, pesquisa, relação com a indústria e tentará detectar as novas tendências na área de Química Inorgânica.

Os resumos apresentados nestes Anais foram reproduzidos diretamente dos originais enviados pelos autores.

Comissão Organizadora do  
III Simpósio Nacional de Química Inorgânica

Campinas, Dezembro de 1986.

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Claudio Airoidi	(IQ-UNICAMP) - Presidente
Yoshitaka Gushikem	(IQ - UNICAMP)
Lea B. Zinner	(IQ - USP)
Antonio C. Massabni	(IQ - UNESP - Araraquara)
Elia Tfouni	(FFCLRP - USP)
Douglas W. Franco	(IFQ - S. Carlos)
Eduardo J.S. Vichi	(IQ - UNICAMP) - SBQ

### Promoção

Sociedade Brasileira de Química

### Patrocínio

FAPESP, CNPq, CAPES

### Colaboração

Importação, Indústria e Comércio Ambriex S/A  
Produquímica Indústria e Comércio Ltda.

### Agradecimentos

À Universidade Estadual de Campinas pelo apoio e facilidades concedidas para a realização do evento.

## ÍNDICE

Programa . . . . .	46	Kuya, Miuaco kawashita . . . . .	64
Linhas de Pesquisa por autores . . . . .	49	Lechat, Johannes R. . . . .	64
Airoldi, Claudio . . . . .	50	Luca, Maria Augusta de . . . . .	64
Alves, Oswaldo Luiz. . . . .	50	Malta, O.L. . . . .	65
Andrade, Jailson B. de . . . . .	50	Mangrich, Antonio S. . . . .	65
Baibich, Ione M. . . . .	51	Marques Netto, A. . . . .	65
Bessler, Karl Eberhard . . . . .	51	Massabni, Ana Maria Galindo . . . . .	66
Braga, Luiz Sergio P. . . . .	51	Massabni, Antonio Carlos . . . . .	66
Brinn, Ira M. . . . .	52	Matos, F.A.P. . . . .	67
Campos, Joaquim T. de Souza . . . . .	52	Matos, José Everardo Xavier de . . . . .	67
Carvalhoes, Sergio F. de . . . . .	52	Mattioli, Maria Pedrina . . . . .	67
Carvalho, L.R.F. de . . . . .	53	Mauro, Antonio Eduardo . . . . .	67
Chagas, Aécio P. . . . .	53	Melo, Sergio Maia . . . . .	68
Chiericato, Glaico Jr. . . . .	53	Miguel, A.H. . . . .	68
Coelho, Augusto L. . . . .	53	Murakami Iha, Neyde Yukie . . . . .	68
Coprav, Willibrordus J.A. . . . .	54	Muraoka, Tereza Kazuko . . . . .	69
Corrêa de Mello, Paulo . . . . .	54	Najjar, Renato . . . . .	69
Costa, Creusa Maieru Macedo. . . . .	54	Nascimento Filho, José Cardoso de . . . . .	69
Costa Ferreira, Ana M. da . . . . .	54	Neves, A. . . . .	70
Davanzo, Celso U. . . . .	55	Oliveira, José Maria B. de . . . . .	70
Davolos, Marian Rosaly . . . . .	55	Oliveira, Luiz Antonio A. . . . .	70
De Giovanni, Wagner F. . . . .	55	Oliveira, Ótom Anselmo de . . . . .	71
De Paoli, Marco-Aurelio . . . . .	56	Oliveira, Wanda de . . . . .	71
Demicheli, Cynthia Peres . . . . .	56	Osorio, Viktoria K. Lakatos. . . . .	71
Dias, Francisco Audísio . . . . .	56	Parente, Letícia T. de S. . . . .	72
Dias, Gilson H.M. . . . .	57	Peppe, C. . . . .	72
Dick, Yeda P. . . . .	57	Prado, José C. . . . .	72
Dockal, Edward R. . . . .	57	Prasad, Shiva . . . . .	73
Dunstan, P.O. . . . .	58	Queiroz, J.C. de . . . . .	73
Espínola, J.G. de P. . . . .	58	Rodrigues, Judith F. . . . .	73
Faria, Roberto de B. . . . .	58	Santos Jr., Luiz de S. . . . .	74
Faria dos Santos Filho, Pedro . . . . .	58	Schuchardt, Ulf F. . . . .	74
Felcman, Judith . . . . .	59	Serra, Osvaldo Antonio. . . . .	74
Fentanes, Orlando José. . . . .	59	Silva, Airton M. da. . . . .	75
Folgueras-Dominguez, Sérvulo . . . . .	59	Somera, Francisco . . . . .	75
Franco, Douglas W. . . . .	60	Stein, Edison . . . . .	75
Gama, A.A.S. da . . . . .	60	Stucchi, Elizabeth Berwerth . . . . .	75
Garla, Luiz Carlos . . . . .	60	Tabak, Marcel . . . . .	76
Gonçalves, Afonso S. . . . .	61	Téllez, S. Claudio Alberto . . . . .	76
Gouveia, A.S. . . . .	61	Tfouni, Elia . . . . .	76
Gushikem, Yoshitaka . . . . .	61	Toma, Henrique E. . . . .	77
Hase, Yoshiyuki . . . . .	62	Tsunoda, Mitsukimi . . . . .	77
Holanda, João Aldésio Pinheiro . . . . .	62	Tubino, Matthieu . . . . .	78
Homer, Manfredo . . . . .	62	Vicentini, Geraldo . . . . .	78
Iamamoto, Yassuko . . . . .	63	Vichi, Eduardo J.S. . . . .	78
Jafelicci Junior, Miguel. . . . .	63	Yoshida, Inez Valéria Pagatto . . . . .	79
Klein, Stanley Ivair. . . . .	63	Zinner, Léa Barbieri . . . . .	79
		Zukermann-Schpector, Julio . . . . .	79

# **LINHAS DE PESQUISA POR AUTORES**

Pesquisador: Airoidi, Claudio  
Instituição: Universidade Est. de Campinas (UNICAMP)  
Instituto de Química  
Caixa Postal 6154  
13081 - Campinas - SP  
Título: Termoquímica e Estudo Envolvendo Superfície de Sílica Gel.

### 1. Termoquímica

Parâmetros termoquímicos de vários adutos de haletos de Sn, Cd, Hg, As, Sb e Bi foram obtidos nestes dez últimos anos, possibilitando melhor entendimento da energética de formação destes compostos. Recentemente, exploramos quelatos bidentados neutros, cujos resultados correlacionam bem com complexos similares, sendo a entalpia média de ligação inversamente proporcional à distância metal-átomo doador. Nos ditiocarbamatos de P, As, Sb e Bi a ligação elemento-enxofre é pouco afetada pelo tamanho da cadeia do ligante, mas, a entalpia média desta ligação depende da efetividade do caráter de participação d na ligação. A adição de ligantes ao quelato resulta em compostos que podem ser isolados ou estudados em solução, por exemplo, através de titulação calorimétrica, conduzindo à obtenção de constantes e entalpias dos equilíbrios. Parte da reatividade de  $E(NR_2)_3$  ( $E = P, As, Sb$  e Bi) com ligantes que contém hidrogênio ácido já foi estudada, cujo prosseguimento será ampliado, inclusive com reações de inserção.

### 2. Estudo envolvendo superfície de sílica gel

Os grupos silanóis da superfície da sílica gel interagem com centros básicos formando pontes de hidrogênio. A associação de titulações calorimétricas e cromatográficas indicam para algumas moléculas uma correlação do efeito entálpico com os seus respectivos números doadores. Por outro lado, a reatividade destes grupos silanóis facilitam a ancoragem de moléculas na superfície, utilizando-se das propriedades reativas dos grupos funcionais ancorados (derivados piridínicos, etilenodiamina, derivados de acetilhidrazina), podemos retirar íons metálicos (II) (Co, Ni, Cu, Zn) de soluções alcoólicas e cetônicas, ou através de percloração em colunas. O efeito entálpico da interação destes íons metálicos com a superfície pode ser seguida via titulação calorimétrica.

Colaboradores: Alcântara, Edésio F.C.; Gonçalves, Afonso S.; Gonçalves, Lídamo J.; Gouveia, Antonio de S.; Oliveira, Severino F.

---

Pesquisador: Alves, Oswaldo Luiz  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas  
Depto. de Química Inorgânica  
CEP: 6154  
13081 - Campinas - SP  
Título: Química do Estado Sólido: Síntese de Materiais com Estruturas Lamelares e Química de Intercalação.  
Interações Hospedeiro-Convitado (Host-Guest)

### 1. Materiais Lamelares e Química de Intercalação

Durante os últimos 4 anos nosso Grupo vem se dedicando aos estudos de síntese e caracterização de materiais lamelares visando não só o entendimento das relações entre os parâmetros de síntese e a dimensionalidade, como também, a realização de reações de intercalação nestas estruturas. Estão sendo estudados sistemas do tipo  $MIV$   $(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $M = Zr, Ti, Sn$  e  $Ce$ ), como também, os chamados "derivados lamelares orgânicos" do tipo  $ZrIV$   $(RPO_3)_2$  ( $R = H, C_6H_5$ , etc). Estes materiais são caracterizados utilizando-se várias técnicas, tais como: espectroscopia IV e Raman, Medidas de Área Superficial, Microscopia Eletrônica, Difração de Raios-X, etc., que têm mostrado uma forte dependência dos parâmetros de preparação com o grau de cristalinidade dos materiais preparados. As reações de intercalação são feitas em fase heterogênea pela dissolução dos convidados (íons, moléculas neutras e compostos organometálicos) numa fase fluída apropriada. Nos compostos intercalados um dos objetivos é o entendimento das relações entre estequiometria, estrutura e propriedades, tais como: condutividade, coordenação de íons com ligantes intercalados, propriedades de separação, etc.

### 2. Interações Hospedeiro-Convitado

Neste programa estão sendo estudados complexos de inclusão envolvendo  $\beta$ -Ciclodextrinas com moléculas orgânicas, tais como: ácidos *trans*-cinâmico e fenilpropiólico e seus derivados com substituição do anel benzênico. Estes estudos visam uma melhor compreensão das propriedades hidrofóbicas da cavidade da  $\beta$ -Ciclodextrina.

Colaboradores: Garrido, F.M.; Panosso, A.; Vichi, F.M.; Fonseca, S.F.; Cezário, M.A.T.; Torres, R.N.

---

Pesquisador: Andrade, Jailson B. de  
Instituição: Instituto de Química - UFBA  
Campus Universitário de Ondina - Ondina  
40.210 - Salvador - BA  
Título: Síntese e Caracterização de Novos Sulfitos duplos com metais de transição d Isomorfos com o Sal de Chevreul ( $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ ).

Estamos estudando a síntese e caracterização de estruturas de sulfitos duplos de metais de transição d onde o ion  $Cu(II)$ , no Sal de Chevreul, é substituído por íons  $M(II)$  da primeira e segunda séries de transição. A substituição é isomorfa e o volume da célula unitária é proporcional ao raio iônico do ion metálico substituinte.

Os novos sais obtidos são caracterizados através da análise do teor dos metais por espectrofotometria de absorção atômica, espectros na região do infravermelho (estudo das bandas M-O e M-S) e cristalografia de raios-X. Também está sendo estudado o uso de EPR no auxílio de previsão das estruturas cristalinas.

Colaborador: Miguel, A.H.

Pesquisador: Baibich, Ione M.

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Química  
Av. Bento Gonçalves, 9.500  
91.500 - Porto Alegre - RS

Título: Compostos de Fe e Ni impregnados em Matrizes Inorgânicas.

Compostos de Ferro e Níquel, isoladamente e misturados, tem sido impregnados em Alumina e zeolita a fim de estudar as possíveis interações destes materiais com o suporte e a potencialidade dessas substâncias na hidrogenação de olefinas.

Inicialmente,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  foi adsorvido por via úmida com diversos solventes em alumina e zeolita. O produto obtido na impregnação ou alumina, mostrou tratar-se do composto  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ . Com a zeolita, a interação se deu somente na superfície.

Na etapa posterior,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  e  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  foram impregnados juntos em diversas proporções em alumina. As amostras foram decompostas ao ar, em diversas temperaturas. Pretende-se, também realizar a decomposição térmica sob atmosfera de argônio e hidrogênio e a vácuo.

Todos estes sistemas estão sendo estudados por Espectroscopia de InfraVermelho e Mössbauer e sua atividade catalítica será testada na hidrogenação de olefinas.

Colaboradores: Gerbase, Annelise E.; Buffon, Regina; Rosa, Ricardo G. da (IQ-UFRGS). Vasquez, Adalberto; Amaral, Livio (IF-UFRGS).

---

Pesquisador: Bessler, Karl Eberhard  
Instituição: Universidade de Brasília (UnB)  
Departamento de Química  
Caixa Postal: 153101  
70.910 - Brasília - DF

Título: Química Preparativa dos Elementos Boro e Silício e Aproveitamento de Fosfato de Alumínio.

### 1. Química preparativa dos elementos boro e silício

Dentro desta tradicional linha de pesquisa destacamos dois resultados interessantes, obtidos mais recentemente.

a) Complexos de coordenação envolvendo cianossilanos e cianoboranos como ligantes.

Os cianossilanos existem em equilíbrio entre os isômeros  $\text{R}_3\text{SiCN}$  (1) e  $\text{R}_2\text{SiNC}$  (2) onde predomina o componente (1) com 99% em condições normais. Metais de transição em estados de oxidação baixos devem ser aptos para coordenar o isocianossilano (2). Pela reação de bis(ciclooctadieno) níquel (0) com trimetilcianossilano obtivemos o composto  $\text{Ni}(\text{CNSiMe}_3)_4$  que representa o primeiro complexo homoléptico com isocianossilano. Os espectros de infravermelho confirmam a existência de ligações  $\text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{Si}$ .

b) Reações estequiométricas com sílica: obtenção de oxalatosilicatos.

A sílica é considerada pouco reativa e, portanto, suas reações químicas em condições brandas foram pouco estudadas. Pela reação de sílica em dispersão fina (AEROSIL 2000 Degussa) com ácido oxálico e diversas aminas (até 15h de refluxo em tolueno com separação contínua de água) obtivemos diversos oxalatosilicatos com rendimentos de até 85%:



### 2. Aproveitamento de fosfatos de alumínio

Desde 1982 estamos realizando pesquisas de laboratório que visam o aproveitamento econômico dos depósitos de fosfatos aluminosos encontrados nos estados do Pará e do Maranhão para a obtenção de ácido fosfórico. A viabilidade química de um processo baseado na solubilização destes fosfatos em ácido clorídrico já foi evidenciada. Recentemente mostramos que o estrôncio (contido em até 5% nestes materiais) pode ser recuperado facilmente como subproduto do processo. Portanto, os fosfatos aluminosos podem ser considerados fontes alternativas de estrôncio, uma vez que não existe produção mineral deste elemento no Brasil.

Colaboradores: Barbosa, Browdo M.

---

Pesquisador: Braga, Luiz Sérgio P.  
Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do PICI  
Caixa Postal: 3010  
60.000 - Fortaleza - Ceará  
Título: Compostos de Coordenação entre Arsinóxidos e Hexafluorofosfatos de Lantanídeos (III).

Embora a literatura apresente um número razoável de complexos de lantanídeos e metais de transição d com fosfinóxidos terciários, um menor número aparece utilizando compostos análogos de arsênio. O plano de pesquisa visa fazer um estudo, principalmente espectroscópico, de compostos de coordenação que envolvem arsinóxidos e ânions não coordenantes, enfatizando as possíveis modificações ocorridas nos sítios de coordenação. Dois arsinóxidos estão sendo usados: fenilarsinóxido e trifenilarsinóxido. O primeiro ânion usado é o hexafluorofosfato. Os compostos são obtidos em meio cetônico e apresentam um aspecto cristalino. São não-higroscópicos e pouco solúveis na maioria dos solventes usuais. São estudados através de análise química, medidas de condutância molar e espectros vibracionais e eletrônicos.

As propriedades dos complexos estão sendo comparadas em função dos radicais fenil ligados aos grupos  $\text{As}-\text{O}$  dos arsinóxidos, bem como comparadas com os compostos já conhecidos na literatura. A análise dos espectros vibracionais, na região do infravermelho, tem permitido o estudo do efeito provocado pela complexação na frequência de estiramento da ligação  $\text{As}-\text{O}$ , como também tirar conclusões como (I) a ligação dos arsinóxidos ao íon lanta-

nídeo central se processa por meio do átomo de oxigênio; (II) o ânion hexafluorofosfato não se encontra coordenado ao íon metálico. Na etapa seguinte do trabalho, os espectros de absorção eletrônica na região do visível, serão determinados.

Colaboradores: Júnior, Francisco Soares Cavalcante e  
Moreira, Luziane.

Pesquisador: Brinn, Ira M.

Instituição: Departamento de Química Inorgânica  
Instituto de Química da UFRJ  
Caixa Postal 1573 – Rio de Janeiro, RJ

Título: “A Correlação de Freqüências Vibracionais  
Fundamentais”

Temos demonstrado a possibilidade da correlação de freqüências vibracionais fundamentais no caso de pares de isômeros pertencendo aos grupos de pontos  $C_1-C_s$ ,  $C_2v$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{3h}-S_6$ ,  $D_{3d}-D_{3h}$  e  $D_{5d}-D_{5h}$ . Estes grupos de pontos, especialmente os últimos dois, são comumente encontrados nos estudos de complexos inorgânicos. Sugere-se que a atribuição de representações de freqüências vibracionais será facilitada com a aplicação das regras gerais desenvolvidas sobre a ordenação das freqüências correlacionadas (1) (2).

1. I.M. Brinn, J. Mol. Struct., **145**, 257 (1986).
2. I.M. Brinn, Chem. Phys. Lett., **90**, 364 (1982).

Pesquisador: Campos, Joaquim T. de Souza  
Instituição: Instituto de Química de Araraquara: Unesp  
Rua Prof. Francisco Degni s/n  
14800 – Araraquara – SP

Título: Compostos de Coordenação entre Íons de Metais de Transição e Oxoligantes

Estamos nos dedicando, já alguns anos, ao estudo dos complexos formados entre fosfinóxidos e fosforâmidas com íons de metais de transição (das séries 3d e 4f). Ultimamente estamos estudando os compostos do ligante tripeperidinosfosfinóxido (*tpipo*) com os cátions Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) e isolamos os seguintes complexos:  $MnCl_2 \cdot 2tpipo$ ,  $CoX_2 \cdot 2tpipo$  ( $X=Cl, Br, I, NCS, NO_3$ ),  $Co(C_{10}_4)_2 \cdot 4tpipo$ ,  $NiX_2 \cdot 2tpipo$  ( $X=Cl, Br$ ) e  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2tpipo$ .

A partir dos estudos que já realizamos até o momento com os complexos dos íons Co(II) e Ni(II), podemos concluir que:

1) A coordenação do *tpipo* aos íons metálicos processa-se em todos os compostos preparados através do átomo de oxigênio do grupo fosforila;

2) Os ânions estão coordenados ao cátion em todos os complexos de estequiometria  $M:L :: 1:2$ , e encontra-se fora da esfera de coordenação no composto  $Co(C_{10}_4)_2 \cdot 4tpipo$ ;

3) Os íons metálicos encontram-se tetracoordenados em todos os complexos com exceção do  $Co(NO_3)_2 \cdot 2tpipo$  onde o íon Co(II) está hexacoordenado pois o nitrato atua como ligante bidentado;

4) A partir dos espectros eletrônicos dos compostos de Co(II) tetracoordenado calculamos os valores de  $D_q$  para estes complexos e, assim estabelecemos a seguinte série espectroquímica:  $Br < Cl < tpipo < I < NCS$ .

Colaborador: Siqueira, Onofre Salgado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Departamento de Química  
79700 – Campo Grande – MS

Pesquisador: Carvalhaes, Sergio F. de

Instituição: Departamento de Química Inorgânica  
Instituto de Química da UFRJ

Título: Química Fina em Inorgânica

### Projetos: I. Projeto Florisil

O processo baseia-se na reação de Silicato de Sódio e Sulfato de Magnésio. Foram estudadas as influências de concentração das soluções, velocidade de adição, ordem de adição, agitação, número e volume de lavagens do gel, temperatura e tempo de secagem/ativação.

Referências: a – Síntese de Silicato de Magnésio – S. Meeth, A.P. Nascimento Filho e S.F. Carvalhaes – 38ª SBPC – 1986 e XI Encontro de Analistas de Pesticidas – Instituto Adolpho Lutz SP – 1986.

II. Projeto Cadmio e Cobalto – Foram sintetizados e purificados diversos sais de Cadmio e Cobalto (Cloreto, Acetato, Nitrato e Sulfato), baseado nos compromissos de qualidade, rendimento e custo operacional. As estruturas e águas de cristalização foram avaliadas por Análise Termogravimétrica e Espectrometria de R-X e os micro-constituintes foram analisados por ensaios por via úmida e absorção atômica.

Referências: a – Química Fina Inorgânica, Síntese de Sais de Cadmio – M.P. Barros e S.F. Carvalhaes – I Encontro Regional de Química SBQ – RJ 1986.

b – Química Fina Inorgânica, Síntese de Sais de Cobalto – I. Gomes e S.F. Carvalhaes em preparação para publicação.

III. Projeto Molibdênio – Foram estudadas diversas rotas de síntese de  $H_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  e  $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  a partir de  $MoO_3$  comercial. As impurezas presentes no  $MoO_3$  comercial foram caracterizadas por Fluorescência de R-X, Espectrometria de Absorção Atômica e ensaios por via úmida e os produtos finais e seus micro-constituintes caracterizados da mesma forma.

Referências: a – Síntese de Heptamolíbdate de Amônio – C. Sagueiro e S.F. Carvalhaes – IX Jornada de Iniciação Científica UFRJ – 1986.

b – Síntese de Ácido Molibdico e purificação de Trióxido de Molibdênio. – E.E. Suarez e S.F. Carvalhaes – IX Jornada de Iniciação Científica UFRJ – 1986.

Pesquisador: Carvalho, L. R. F. de  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
C. P. 20.780  
05498 – São Paulo – SP

Título: Considerações Gerais Sobre Espectroscopia Eletrônica de Compostos de Adição Contendo Diversos Sais de Lantanídeos, Especialmente Neodímio e Európio.

Vários estudos espectroscópicos sobre compostos de adição com lantanídeos têm sido realizados em nossos laboratórios.

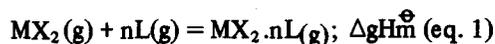
O interesse despertado para tal investigação é grande, visto que é um campo pouco explorado e potencialmente amplo, cujo conhecimento precisa ser melhor elucidado e estabelecido.

A finalidade básica do projeto é conhecer, através de análises espectroscópicas, o tipo de interação existente entre o íon lantanídeo e o ligante, o número de coordenação aparente, a simetria e geometria das espécies complexas.

Foram calculados vários parâmetros e até o momento foram estudados apenas os compostos de neodímio e európio, no que diz respeito à espectroscopia eletrônica de absorção e emissão, respectivamente.

Pesquisador: Chagas, Aécio P.  
Instituição: Instituto de Química – Universidade de Campinas  
Título: Termodinâmica da Interação de Haletos da Família do Zinco com Bases Orgânicas em Solução.

Em adutos sólidos de fórmula geral  $\text{MX}_2 \cdot n\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n = 1 - 3$ ;  $\text{L} =$  base orgânica com grupo CO ou PO) foi estimada a entalpia da ligação metal-oxigênio ( $\bar{D}(\text{MO})$ ), definida como:



$$\bar{D}(\text{MO}) = -(1/n) \Delta_{\text{g}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$$

utilizando-se da hipótese de que  $\Delta_{\text{sub}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{MX}_2 \cdot n\text{L}) = \Delta_{\text{cd}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}(\text{L})$  (eq. 2).

Por outro lado, medidas de interações ácido-base em soluções de solventes pouco solvatantes têm sido consideradas comparáveis aos dados em fase gasosa (como na eq. 1). Com o intuito de testar então a hipótese acima citada (eq. 2), está-se desenvolvendo o estudo da interação:

em solução de 1,2-dicloroetano, sendo  $K = [\text{MX}_2 \cdot n\text{L}] / [\text{MX}_2][\text{L}]^n$  e  $\Delta_{\text{g}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$  (variação de entalpia molar padrão em solução) a qual poderá ser comparada com  $\Delta_{\text{cd}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$ . Este estudo está sendo feito utilizando-se técnicas de calorimetria clássica (quebra de ampola com sólido) e de titulação (adição com bureta), ambas em solução. Outros estudos complementares deverão ser também realizados, como a determinação de  $\Delta_{\text{H}}\text{H}_{\text{m}}^{\circ}$  e  $K$  para:



(DCE = 1,2-dicloroetano)

Colaboradores: Simoni, José de A.; Rolim, Geraldo L.

Pesquisador: Chiericato, Glaico Jr.  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química  
Av. Bandeirantes, 3900  
14.049 – Ribeirão Preto – S. P.  
Título: Formas Ativas de dioxigênio: Química do íon superóxido.

Estamos interessados nas reações do íon superóxido, gerado eletroquimicamente em solventes apróticos, com moléculas orgânicas relativamente simples que possam servir de modelo para substâncias mais complexas. Dentre os substratos escolhidos estamos estudando atualmente os que contém átomo(s) de enxofre na sua estrutura. Assim, estão sendo estudadas as reações entre o íon superóxido e tiofenila. São utilizadas nesses estudos técnicas eletroquímicas e espectrofotométricas visando-se esclarecer as cinéticas e os mecanismos destas reações.

Pretendemos estender estes estudos a outros substratos orgânicos como compostos insaturados, haletos orgânicos e fosfato ésteres.

Pesquisador: Coelho, Augusto L.  
Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Dept<sup>o</sup> de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do Pici – Caixa Postal, 3010  
60.000 – Fortaleza-Ce.  
Título: Cinética e Mecanismo de Reações de Compostos de Coordenação.

Este grupo desde a época de sua instalação em 1979, tem se dedicado a pesquisa em cianoferratos motivados pelo interesse em correlacionar estrutura e reatividade.

A linha de pesquisa "Cinética e Mecanismo de Compostos de Coordenação", está então dividida em 6 projetos básicos, envolvendo síntese e caracterização, cinética de substituição, estudos eletroquímicos entre outros.

Projetos:

1. Síntese e caracterização, cinética e mecanismo de reação em cianoferratos com ligantes sulfóxidos e sulfetos.
2. Síntese e caracterização, cinética e mecanismo de reação em cianoferratos com ligantes contendo ligações olefínicas isomerizáveis.
3. Síntese e caracterização, cinética e mecanismo de reação em cianoferratos com bases nitrogenadas de interesse biológico.
4. Estudo do equilíbrio conformacional de sulfitos cíclicos coordenados ao íon pentacionoferrato (II).
5. Efeito do solvente na cinética de substituição de cianoferratos com ligantes pouco solúveis em água.

Colaboradores: Moreira, Ícaro de S.

resquisador: Copray, Willibrordus J. A.  
Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)  
Departamento de Química  
Via Washington Luiz, Km 235  
13560 - São Paulo - SP

Título: Síntese de Quelatos de Cr(III) e Cr(II) e Estudo da Interação do Humus com Íons Metálicos.

### 1. Síntese de quelatos de Cr(III) e Cr(II)

Continuando a pesquisa sobre a catálise homogênea, iniciada na Universidade de Brasília, envolvendo complexos fosfinados de Fe(II), Co(II) e Ni(II), estamos atualmente sintetizando complexos de Cr(III) e Cr(II) como catalizadores em potência, principalmente complexos de cromo em estado de oxidação baixo e coordenativamente insaturados. Já sintetizamos complexos de Cr(III), com ácido  $\alpha$ -amino-benzoico e N,N'-Bis (2-aminoetil)malondiamida. Dentro em breve, iniciaremos as sínteses do Cr(III) com 2,2,6,6-tetrametil-3-5 heptadiona, ácido  $\gamma$ -metiltiol- $\alpha$ -aminobutírico (1-metionina), ácido  $\alpha$ -amino- $\delta$ -guanidoalérico, 1-10 fenantrolina e trien. A partir do conhecimento adquirido com os ligantes mencionados, tentaremos obter complexos de Cr(II), estudando a possibilidade da estabilização do Cr(II) por meio destes ligantes.

### 2. Estudo da interação química entre o humus do solo e vários íons metálicos.

O estudo faz parte da química ambiental do Depto de Química da UFSCar e consiste na extração do humato de sódio por meio de NaOH, sua precipitação em meio ácido, a redissolução em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a diálise e liofilização, a fim de obter humato de amônio puro e caracterizá-lo por meios físicos, químicos e espectroscópicos. Já estudamos o comportamento do  $\text{HuNH}_4$  e HHu em vários solventes contendo íons metálicos mono, bi e trivalentes.

Colaboradores: Toledo, Adalberto P. P. (Professor Titular)  
Ferreira, Dulce Helena (tese Mestrado)  
Pinto, Alcício Alves (tese Mestrado).

Pesquisador: Corrêa de Mello, Paulo  
Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ)  
Departamento de Química  
Rua Marquês de São Vicente, 225  
22.453 - Gávea - Rio de Janeiro - RJ

Título: Efeito do Dibenzophosphole sobre a Atividade Catalítica de Complexos de Ródiofosfina.

Exame cinético da influência do fenildibenzofosfol sobre a atividade catalítica de hidridotetrakis (trifenilfosfina)ródio(I),  $(\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4)$  e do hidridocarboniltris (trifenilfosfina) ródio (I) e  $(\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3)$ .

Título: Química Inorgânica Teórica.

Estudo do espectro eletrônico dos metais de transição.

Ligação metal-metal dos metais de transição por meio de cálculos semi-empíricos e ab-initio. (Estudos e trabalhos, realizados em colaboração com o Prof. M.C.Zener, University of Guelph, Ontário, Canadá).

Pesquisador: Costa, Creusa Maieru Macedo  
Instituição: Fundação Universidade Estadual de Maringá  
Departamento de Química Inorgânica  
Av. Colombo, 3690  
87.100 - Maringá - PR

Título: Estudos sobre sílica gel quimicamente modificada e suas aplicações.

A modificação de superfície de adsorventes porosos (como por exemplo sílica gel) através da ligação química com grupos organofuncionais, é um campo de pesquisa de grande interesse atualmente, devido a sua importante e variada aplicabilidade. A própria modificação da superfície da sílica gel tem sido objeto de muita pesquisa, pois não há ainda um conhecimento definido a respeito das estruturas dessas superfícies. Dentro da linha de trabalho envolvendo o estudo e as aplicações da sílica gel quimicamente modificada, é nosso objetivo inicial, a partir da obtenção do substrato sililado com grupos 3-Amino propil trietoxissilano, ancorar grupos quelantes, como N, N-acil-N'-benzoiureia e estudar a interação dessa superfície com íons metálicos como Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) em soluções aquosas.

Colaborador: Gushikem, Yoshitaka.

Pesquisador: Costa Ferreira, Ana M. da  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
Av. Prof. Lineu Prestes, 748  
05508 - São Paulo - SP

Título: Autoxidações e reações de peróxidos envolvendo complexos inorgânicos.

### 1. Autoxidações

Estudos da cinética e de mecanismos de reações de oxigênio com compostos de coordenação vêm sendo desenvolvidos em nosso laboratório, visando a elucidação de processos de ativação do oxigênio molecular.

A oxidação de complexos de ferro (II), cobalto(II) e de cobre(II) com o ligante gluconato em meio alcalino ( $\text{pH} > 8$ ) tem sido estudada, manométrica e espectrofotometricamente, determinando-se os parâmetros cinéticos da reação. No caso do ferro(II) o processo é extremamente rápido, levando à oxidação irreversível do metal. Para o cobalto(II) verificou-se inicialmente uma reação de oxigenação, com formação provável de uma espécie dimerica,  $\text{LCo}(\text{O}_2)\text{CoL}$ , seguida de oxidação irreversível a cobalto (III). Essa mesma espécie intermediária, caracterizada espectrofotometricamente, parece ser formada pela reação do composto de cobalto (II) com peróxido de hidrogênio. A velocidade, no

caso de cobre (II), com o aumento da concentração do metal, indicando que a formação de dímeros compete com a reação com oxigênio.

## 2. Reações de Peróxidos envolvendo Complexos Inorgânicos

Pesquisas sobre ativação e estabilização de peróxidos em solução estão em andamento, com apoio da Peróxidos do Brasil S.A.. A influência de complexantes, como gluconato, trietanolamina e imidazol, na catálise da decomposição do peróxido de hidrogênio, por íons de ferro (III) e cobre (II), tem sido verificada, visando um controle da reatividade do peróxido em diferentes condições experimentais. Dados cinéticos obtidos através de diferentes técnicas, mostraram a formação de peroxo-complexos como espécies cataliticamente ativas. Evidências da formação de radicais peridroxila durante o processo foram obtidas através de inibição da reação na presença da enzima superóxido dismutase. Estudos complementares eletroquímicos e espectroscópicos permitiram obter informações sobre as espécies metal-ligante presentes em cada sistema estudado.

Colaboradores: Barros, Cássio T. de Souza; Duarte, Lúcia L. de Oliveira; Felipe Jr., Oswaldo.

Pesquisador: Davanzo, Celso U.  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Departamento de Química Inorgânica  
Caixa Postal 6154  
13100 - Campinas - SP  
Título: Caracterização e estudo de superfícies de sólidos inorgânicos por espectroscopias vibracionais.

A espectroscopia vibracional, especialmente a no infravermelho, tem sido aplicada na caracterização e no estudo de reatividade de superfícies desde o início dos anos 50. O surgimento de espectrômetros infravermelho com alta relação sinal/ruído fez aumentar o interesse pela técnica, pois se tornou possível detectar, em superfícies, espécies em baixas concentrações, o que tem possibilitado informações a respeito do comportamento da superfície em vários graus de cobertura de adsorbatos ou o estudo de início de reações.

No nosso trabalho de pós-doutoramento com Professor Norman Sheppard, na Inglaterra, estudamos a polimerização de olefinas em óxido de titânio, obtido em condições especiais. O mecanismo de polimerização pode ser entendido. Além disso, verificamos que é possível a interação C-H...Ti entre alcanos e a superfície do óxido, que pode estar relacionada com a ativação da ligação C-H.

Depois de montarmos a infraestrutura necessária para o prosseguimento de estudos de mesma natureza, estamos agora envolvidos na caracterização de óxido de zircônio obtidos segundo vários procedimentos. Pretendemos verificar se o óxido tem o mesmo comportamento daquele de titânio como catalisador estão a incorporação de ânions, fase, etc.

e que poderão ser melhor entendidas se também verificadas no óxido de zircônio.

Também planejamos outros estudos, como a verificação da natureza de sítios ácidos/básicos em óxidos, zeólitos, etc. e que tem grande importância em vários tipos de catálise.

Pesquisador: Davolos, Marian Rosaly  
Instituição: Universidade Estadual Paulista  
Julio de Mesquita Filho - UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Geral e Inorgânica.  
Caixa Postal 174  
Título: Compostos Luminescentes contendo Mn (II) e Eu (II).

Sob a orientação do Dr. Serra, O.A. (IQ-USP - São Paulo) estudou-se complexos sólidos de haletos de Mn (II) e fosfinóxidos contendo radicais fenil e/ou benzil, através de espectroscopia eletrônica (absorção, excitação, emissão e ressonância de spin) e vibracional (infravermelho e Raman), difração de raios-X e cinética de luminescência. As relações entre os efeitos de força, distância e covalência de ligação, de acoplamento spin-órbita e de simetria permitiram avaliar o efeito dos ligantes neutros e dos ânions sobre as simetrias, e desses parâmetros sobre as propriedades ópticas dos compostos e sugerir possíveis mecanismos de absorção, excitação e emissão foto e triboexcitada. Nessa linha de pesquisa está em andamento (Westphal, W.P. sob orientação do Dr. Massabni, A.C.) o estudo de propriedades ópticas de complexos análogos onde os radicais aromáticos foram substituídos por alifáticos (ciclohexil) para comprovar o mecanismo de transferência de energia intramolecular que ocorre nos compostos acima descritos.

Durante o estágio realizado no Laboratório de Química de Sólidos do CNRS sob orientação do Dr. Fouassier, C. sintetizou-se e estudou-se as propriedades ópticas de diferentes tiogalatos de estrôncio e bário dopados com Eu (II). Nesses retículos o Eu (II) pode ser excitado diretamente na transição  $4f^7 - 4f^6 5d$  e a emissão ocorre em energias decrescentes à medida que a proporção de M/Ga aumenta no sistema MS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Atualmente, reunindo o conhecimento adquirido sobre as propriedades espectroscópicas de Mn (II) e de Eu (II) pretende-se preparar através de diferentes métodos, compostos dopados onde a rede hospedeira seja constituída de tiogalatos, tioaluminatos e silicatos, com o objetivo de estudar as propriedades ópticas de Mn (II) e desse em presença de Eu (II).

Pesquisador: De Giovanni, Wagner F.  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Av. Bandeirantes, 3900  
14.049 - Ribeirão Preto - SP

Título: Reações de oxidação utilizando complexos de rutênio com polipiridinas como ligantes.

Estamos estudando oxidações de compostos insaturados por reações electrocatalíticas utilizando o íon Ru(bpy)(trpy)O<sup>2+</sup> (bpy = 2,2'-bipiridina; trpy = 2,2',2''-tripiridina). As oxidações das ligações C-H produzem ácido carboxílico quando o carbono é primário, cetona quando o carbono é secundário e álcool quando o carbono é terciário.

Estão sendo estudadas reações de oxidações de olefinas, cetonas, nitrilas, iminas, aromáticos heterocíclicos e acetilenos.

Colaborador: Romero, José R.

Pesquisador: De Paoli, Marco-Aurélio  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Caixa Postal: 6154  
13.081 - Campinas - SP  
Título: Polímeros Organometálicos

### 1. Substituições nucleofílicas em PVC

Neste projeto estamos estudando reações de substituição nucleofílica em poli (cloreto de vinila), usando como nucleófilos os anions tetracarbonilferrato de sódio, ciclo-pentadienildicarbonilferrato de sódio e dicloreto de 2,2'-dipiridiloniquel (II). O objetivo é modificar as propriedades do PVC obtendo um material com maior resistência ao envelhecimento fotoquímico e térmico, assim como obter um PVC com menor resistência volumétrica.

Colaboradores: Mori, Roni F.F. e Justino Filho, Antonio.

### 2. Polímeros condutores de corrente elétrica

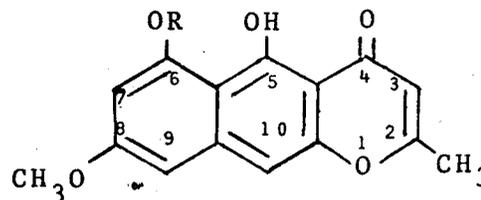
Neste projeto sintetizamos um novo tipo de polímero condutor, o poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina). Este polímero quando dopado com iodo apresenta um aumento de condutividade de várias ordens de grandeza. Além disso, estamos reagindo este material com compostos carbonílicos de metais de transição do grupo VIB a fim de observar o efeito de "dopagem" provocado pela coordenação através do anel aromático ou dos pares de elétrons livres dos nitrogênios da pirazina. A reação com Mo(CO)<sub>6</sub> produziu um aumento de condutividade de 3 ordens de grandeza. Paralelamente, estamos sintetizando poli(pirrol) por via eletroquímica e procurando "dopar" este polímero por coordenação com compostos de metais de transição.

Colaboradores: Dezotti, Marcia V. e Peres, Rosa C.D.

Pesquisador: Demicheli, Cynthia P.  
Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais  
Departamento de Química  
Cidade Universitária - Pampulha  
30161 - Belo Horizonte - MG

Título: Estudo Físico-Químico dos complexos dos Metais de Transição com Nafto- $\gamma$ -Pironas Naturais.

As nossas pesquisas tem como objetivo a identificação dos sítios de coordenação dos produtos naturais (I e II) obtidos da *Cassia macranthera*.



I : R = H

II : R =  $\beta$ -galactosil

Os sítios de coordenação em 4, 5 e 6 são comuns aos das tetraciclina e a alguns de seus derivados que serão também objeto de estudo.

A interação dos metais com I e II foram estudadas por medidas espectrofotométricas, em solução aquosa no caso da espécie II, e em solução de DMSO e etanol 80% no caso da espécie I.

Os dados obtidos com o Cu (II) indicam que a espécie II forma dois complexos diferentes com o Cu (II) a pH 9.6 (pK da espécie II = 10.1) : um com máximo de absorção a 427 nm e o outro com máximo de absorção a 450 nm. O segundo complexo foi isolado e caracterizado como CuL<sub>2</sub>. Admite-se, portanto, que o primeiro seja CuL.

A espécie I em solução de DMSO a pH > 10 forma um único complexo solúvel cujo máximo de absorção se situa a 450 nm, o que parece indicar ser este o complexo CuL<sub>2</sub>, sendo o sítio de complexação o mesmo que no caso anterior.

Colaboradores: Beraldo, Heloisa; Magalhães Alves, Jane; Tosi, Lucia.

Pesquisador: Dias, Francisco Audísio  
Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do PICI  
Caixa Postal, 3010  
60.000 - Fortaleza - Ce

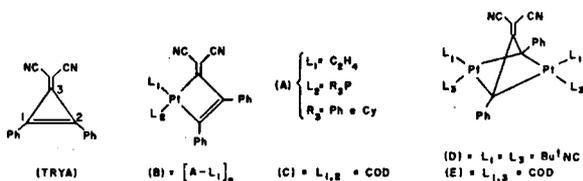
Título: Complexos de metais de transição com ácidos polihidroxilados obtidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

O projeto encontra-se em fase inicial, tendo-se obtido alguns extratos, os quais quando submetidos a cromatografia em papel os resultados mostraram-se promissores para o bom andamento do trabalho. Outras técnicas a serem utilizadas nas caracterizações serão: potenciometria, condutometria, espectrofotometria e análise térmica (TG e DTA).

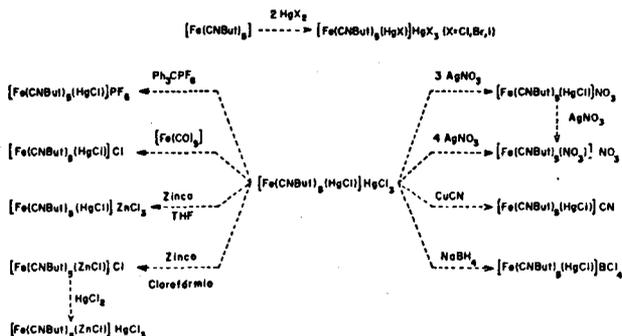
Pesquisador: Dias, Gilson H.M.  
 Instituição: Universidade Est. de Campinas (UNICAMP)  
 Instituto de Química  
 Caixa Postal 6154  
 13.081 - Campinas - SP  
 Título: Reações de Compostos de Platina(O) e Ferro(O)

### 1. Reações de compostos de Pt(O) com 1,2-Difenil-3-Dicianometilenciclopropeno (TRYA). \*

Reações entre TRYA e complexos de Pt(O) levam a formação de produtos com inserção da Pt no anel C<sub>3</sub>. Com (R<sub>3</sub>P)Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> há formação de (A) e (B) (inserção na ligação C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Com Pt<sub>3</sub>(ButNc)<sub>6</sub> obtém-se (D) (inserção na ligação C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>). Por outro lado o Pt(COD)<sub>2</sub> são formados (C) e (E) (inserção nas ligações C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> e C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), COD = (1,5-ciclooctadieno).



### 2. Reação de Fe(CNBut)<sub>5</sub> com haletos de mercúrio (II) e Derivados \*\*



Colaboradores: Duarte, Raimunda A. \* e Morigaki, Milton K \*\*

Pesquisador: Dick, Yeda P.  
 Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Depto. de Físico-Química  
 Instituto de Química  
 Av. Bento Gonçalves, 9500  
 Campus do Vale  
 91.500 - Porto Alegre - RS  
 Título: Caracterização Espectroscópica e Termodinâmica de compostos de coordenação com ligantes Ortodihidroxiquinonóides ou Di-Tiólicos.

Nosso grupo tem caracterizado, do ponto de vista espectroscópico (UV, VIS, IV, MOSSBAUER) e termodinâmico, complexos de metais representativos e de transição (como:

Al, Ga, In, Zr, Hf, Sn, Hg, Cd, Pd, etc.) com ligantes mistos, sendo um dos complexantes, uma espécie orgânica ortodihidroxiquinonóide ou um di-tiol, e o outro, um ânion inorgânico. A composição, geralmente é 1: 1, 1: 2 ou 3: 2, metal: ligante orgânico. A maioria dos complexos estudados até o presente, parece apresentar-se em estado oligomérico e amorfo. Todos os compostos tem-se revelado praticamente insolúveis, após sua preparação em estado sólido, na totalidade dos solventes orgânicos ou aquosos testados, com exceção daqueles que os destroem.

Por espectroscopia Mossbauer verificou-se que os quelatos de estanho com o ligante orto-hidroxiquinonóide, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, em meio ácido halogenídrico, apresentam o íon metálico em estado de oxidação formal IV (Sn<sup>4+</sup>), em presença de cloreto, dando uma mistura de estados de oxidação formal II e IV, em meio de brometo ou de iodeto. Foi desenvolvido um método cinético-enzimático para determinar as constantes de estabilidade dos complexos di-tiólicos, empregando uma enzima contendo o grupo -SH no sítio ativo.

Também está sendo estudado o comportamento dos complexos supra-citados em presença de agentes tensoativos (catiônicos aniônicos e não-iônicos) visando esclarecer o mecanismo de interação quelato-surfactante.

Colaboradores: Leonardi, Stella-Maris; De Souza, R.F.; Pissolatto, Tania M.; Loh, Watson; Oliveira, Álvaro L.; Konrath, Renato A.; Klochner, Rosane; Trierweiler, Jorge; Kem, Carla.

Pesquisador: Dockal, Edward R.  
 Instituição: Universidade Federal de São Carlos  
 Departamento de Química  
 Via Washington Luiz, Km 235  
 Caixa Postal 676  
 13.560 - São Carlos - SP

Título: Síntese, Caracterização, Cinética e Mecanismos de Reações de Compostos Inorgânicos e Organometálicos.

### 1. Compostos Inorgânicos

Nos últimos 15 anos, uma série de trabalhos dedicados aos estudos sobre a síntese, caracterização, reações e mecanismos dos complexos, especialmente de cobalto (III), cromo (III) e ferro (III), estão desenvolvidos. Os trabalhos de síntese e caracterização envolveram a preparação e a purificação dos reagentes, o isolamento dos produtos (complexos) e a confirmação das suas composições e propriedades espectrais. Os estudos sobre a reatividade dos complexos envolveram a determinação do comportamento cinético em solução e o estabelecimento dos mecanismos para as reações de formação, substituição e de transferência de elétrons.

### 2. Compostos Organometálicos

Desde 1971, estudamos sistematicamente a química de compostos organometálicos, especialmente compostos-modelo de Vitamina B<sub>12</sub> e Coenzima B<sub>12</sub>.

Nosso interesse nestes compostos não estão limitados a síntese e caracterização, mas também as reações e propriedades como: (A) a estabilidade da ligação metal-carbono e os fatores influenciando esta estabilidade; (B) reações catalíticas; (C) eletroquímica, a fotoquímica e a termoquímica; (D) reações com metais pesados; (E) reações com reagentes nucleofílicos e reagentes eletrofílicos; (F) reações de oxidação química; e (G) reações de redução química de complexo organometálico.

Pesquisador: Dunstan, Pedro O.  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas  
Departamento de Química Inorgânica  
Cidade Universitária  
13.100 - Campinas - SP  
Título: Termoquímica de adutos de trihaletos de arsênio com ligantes contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre como átomos doadores.

A pesquisa abrange a síntese e caracterização de adutos de trihaletos de arsênio com ligantes contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre como átomos doadores. A seguir é feito o estudo termoquímico dos mesmos pela determinação dos calores de solução em solventes adequados. Através de ciclos termodinâmicos apropriados, é calculado a entalpia da ligação Arsênio-Átomo Doador. São estudadas possíveis correlações entre os parâmetros termoquímicos dos adutos sintetizados. (Entalpia de Reação, Entalpia Reticular, Entalpia de Formação, etc.).

Pesquisador: Espinola, J.G. de P.  
Instituição: Universidade Federal da Paraíba  
Departamento de Química  
Campus Universitário  
58.000 - João Pessoa - PB  
Título: Estudo de modificação de superfície.

Estudo de equilíbrio entre matrizes de sílica gel ancoradas com o grupo  $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-CS$

das com o grupo  $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-CS_2^-$ , e os cátions divalentes da primeira série de transição cobalto, níquel, cobre e zinco está sendo realizado em nosso laboratório, visando conhecer as propriedades do grupo ligante acima com relação a sua capacidade de retenção dos íons metálicos de solução de álcool e acetona.

A reação estudada pode ser esquematizada da seguinte forma:

suspensão de sílica funcionalizada + solução do cátion = suspensão de sílica funcionalizada - cátion metálico + solução de cátion

Colaboradores: Lira, J.G.M., Nobre, J.M. de F.

Pesquisador: Faria, Roberto de B.  
Instituição: Departamento de Química Inorgânica  
Instituto de Química da UFRJ  
Caixa Postal 1573  
Rio de Janeiro - RJ  
Título: "Mecanismo da reação do Iodofórmio"

A química de halogênios em solução aquosa é complexa em função da enorme variedade de espécies que se encontram em equilíbrio. No caso específico da química do iodo existem várias espécies propostas como intermediários em reações de halogenação em meio aquoso alcalino para os quais não se tem fortes evidências das suas existências.

O objetivo perseguido nesta linha de pesquisa compreende a investigação da real existência das espécies propostas na literatura através de métodos cinéticos, espectrofotométricos e eletroquímicos.

O trabalho em andamento no momento compreende a investigação cinética da iodação de cetonas em meio básico, tendo-se no momento terminado a etapa de montagem da aparelhagem para o experimento cinético. Se até agora testado o arranjo experimental e praticamente iniciando-se a coleta dos primeiros dados úteis ao estudo proposto.

Trata-se de projeto iniciado em meados de 1984 no IQ/UFF e para o qual não há apoio financeiro nem do CNPq, nem do FINEP nem do CEPG/UFRJ. Conta-se apenas com a infraestrutura de materiais e reagentes do IQ/UFRJ. A equipe compreende no momento dois professores Adjuntos, Mestres (M.sc.), sendo um do IQ/UFRJ e outro do IQ/UFF, aguardando-se para o próximo mês de outubro o ingresso de dois alunos de graduação, já contactados, um do IQ/UFRJ e outro do IQ/UFF.

Pesquisador: Faria dos Santos Filho, Pedro  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas  
UNICAMP - Instituto de Química  
Caixa Postal 6154  
13.100 - Campinas - SP  
Título: Reatividade de heterociclos nitrogenados de três membros, com compostos de metais de transição.

Estudamos as reações envolvendo diaziridinas e oxaziranos com compostos de metais de transição; nestas reações verificamos a influência do solvente, da temperatura, do estado de oxidação do metal, bem como dos substituintes do mesmo e do heterociclo. Sob este aspecto obtivemos compostos de coordenação, compostos organometálicos provenientes da ruptura do sistema anelar do heterociclo, compostos orgânicos formados a partir de processos catalíticos, bem como pudemos observar exemplos de adição oxidativa envolvendo ligações N-H, até então desconhecidas. Estamos estudando a reatividade destes heterociclos coordenados bem como tentando desenvolver processos catalíticos de formação de compostos orgânicos a partir destes heterociclos e outros substratos orgânicos, na presença de compostos de metais de transição.

### Obtenção de carbenos a partir de diazirinas, em processos catalíticos

Estamos estudando as reações de diazirinas com compostos de paládio (II), à temperatura ambiente, nas quais obtivemos carbenos com bons rendimentos. Estamos investigando as melhores condições de obtenção desta espécie, utilizando quantidades catalíticas do metal, na tentativa de desenvolvermos um método simples, rápido e eficiente de obtenção de carbeno no meio reacional.

Estenderemos este processo para diazirinas que liberem carbenos que não sofram rearranjo, na tentativa de inseri-los em olefinas ou outros compostos insaturados presentes no meio reacional.

Colaboradores: Pastore, Heloíse de Oliveira; Comerlato, Nádia Maria.

---

Pesquisador: Felcman, Judith

Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Depto. de Química  
Rua Marquês de São Vicente, 225  
22.453 - Gávea - Rio de Janeiro - RJ

Título: Química de compostos de coordenação e Química Bioinorgânica.

#### 1. Química de compostos de coordenação:

Vem sendo realizado em nosso laboratório: síntese de novos ligantes, principalmente ácidos poliaminocarboxílicos; determinação de parâmetros termodinâmicos de reações de complexação, em solução aquosa; estudos estruturais utilizando técnicas espectrométricas. Foram assim, estudados complexos do ion  $VO^{2+}$  em solução aquosa verificando-se as tendências de ligação com uma série de ácidos poliaminocarboxílicos e analisando-se a influência de radicais variados destes ligantes. No momento, estão sendo estudados: complexos de cromo (III), efeitos estereoquímicos de ligantes derivados do ácido etilenodiamina-NN-diacético e serão iniciados em breve: estudos de complexos de Al (III) e Be (II).

#### 2. Química Bioinorgânica:

São estudados os elementos metálicos importantes para a biologia, enfocando-se: estudo de compostos modelo de reações biológicas; correlação do teor de metais em fontes naturais (solos, águas, plantas) e a atividade terapêutica ou função biológica; toxicidade de metais. Dentre as pesquisas realizadas nos últimos anos, podemos ressaltar o estudo do composto "Amavadina", complexo de vanádio presente no cogumelo *Amanita muscaria*; relação entre a concentração de cromo e a atividade terapêutica de plantas com propriedades antidiabéticas. Estão em curso: estudos de ligantes seletivos para o ion Ca (II); compostos de cromo (III) potencialmente ativos como hipoglicemiantes; compostos de alumínio relacionados com a doença de Alzheimer e serão realizados estudos sobre a toxicidade do berílio.

Pesquisador: Fentanes, Orlando José  
Instituição: Universidade Federal da Bahia  
Instituto de Química  
Campus de Ondina s/nº  
40.000 - Salvador - BA

Título: Separação de cátions por complexação seletiva

A complexação seletiva sempre se constituiu num procedimento bastante útil em Química pela sua importância e versatilidade de emprego. A descoberta da complexação seletiva de cátions por polieteres cíclicos (coroas) e compostos diaza polioxo (criptatos) motivou a procura de ligantes ainda mais seletivos através, principalmente, da introdução de modificações em suas estruturas básicas. Apesar do grande número de estudos, ainda não foram alcançados resultados que permitissem o largo uso desses compostos em substituição aos métodos tradicionais de separações, análises, etc.... A seletividade torna-se particularmente difícil no caso de alguns cátions cujas reatividades são muito parecidas; como, por exemplo, nos cátions dos grupos Ia, IIa e principalmente nos dos lantanídeos.

Apesar da observação anterior, os estudos de síntese e caracterização de complexos binucleares de metal de transição *d* e lantanídeos desenvolvidos na nossa linha de pesquisa, mostraram indícios de seletividade por parte dos ligantes. Como decorrência, nossa atenção se voltou principalmente para o estudo de separações. No estágio atual, foi constatada que a natureza do solvente e do ânion são fatores determinantes da seletividade. A partir de dados de condutividade foram já obtidas evidências da separação dos seguintes pares de cátions: La/Y; La/Gd e La/Er. Foi também comprovada a separação através de determinações quantitativas de Er, recuperando-se 97,5% desse cátion em misturas contendo diferentes proporções La : Er.

No momento, tentativas de separações de maior número de cátions estão sendo enviadas e seus resultados deverão ser contrapostos com os do método clássico de troca iônica.

Colaboradores: Pinto, Edilson P.; Oliveira, Jeová, S.; Dias, Maria de Lourdes, M.R.; Alves, Fernando, M.; Vailatti, Aureliano; Martins, Cláudia R. e Barroso, Márcia T.

---

Pesquisador: Folgueras-Domínguez, Sérvulo  
Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Departamento de Química  
Via Washington Luiz, Km 235  
Caixa Postal: 676  
13560 - São Carlos - SP

Título: Cristalografia de óxidos e silicatos.

Esta linha de pesquisa inclui:  
- Tratamento computacional de problemas de análise estrutural em Cristalografia.  
- Crescimento epitaxial de cristais sobre substratos amorfos e monocristalinos.

- Comportamento químico de óxidos e silicatos no estado sólido e possíveis aplicações tecnológicas.

Colaboradores: Pazini, Aldacir e Pratali, João R. (Mestrado); Fredericci, Cátia (Aperfeiçoamento).

### Currículo, Metodologia e Avaliação em Química

Consideramos importante a participação da área de Inorgânica em trabalhos como o indicado. Mantemos intercâmbio com docentes de outras sub-áreas da Química e com a área de Educação em várias instituições, por meio de projetos em andamento. Incluímos:

- Elaboração de Currículo e Programas pelo método PERT e métodos, técnicas e objetivos no ensino-aprendizagem em Química.

### Estudo Cristalográfico e Físico-Químico de Gemas

Incluindo normalização e padronização de gemas colaborando com a Secretaria de Minas e Energia de Minas Gerais e a ABNT. Formação de recursos humanos em Gemologia, colaborando com instituições federais, num trabalho de extensão necessária para o desenvolvimento do setor.

Pesquisador: Franco, Douglas W.

Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Física e Química de São Carlos  
Departamento de Química e Física Molecular  
Av. Dr. Carlos Botelho, 1465  
Caixa Postal 369  
13.560 - São Carlos - SP

Título: Reatividade de Fosfito complexos de Rutênio (II)

### 1. Efeito e influência trans em complexos octaédricos

Empregando como modelo o sistema  $trans-[Ru(NH_3)_4L(H_2O)]^{2+}$ , desenvolveu-se um amplo estudo sistemático buscando avaliar o efeito e a influência trans de uma série de moléculas e íons L, os quais apresentam P(III) ou As (III), ou Sb(III) como átomos doadores. Foi estabelecida a seguinte ordem crescente de efeito trans:

$Sb\phi_3 < As\phi_3 < ETPB < P\phi_3 < P(OMe)_3 < P(OEt)_3 < P(O^iPr)_3 < P(O^iBut)_3 < P(O\ But)_3 < P(OH)_3 < P(OH)(OEt)_2 < P(But)_3 < P(Et)_3 < P(OH)_2O^- < P(OEt)_2O^-$ , e a seguinte ordem crescente de influência trans:  $Sb\phi_3 < As\phi_3 < P(Et)_3 < P(But)_3 < P(OEt)_2O^- < P(OH)_2O^- < P(O\ But)_3 < P(O^iBut)_3 < P(O^iPr)_3 < P\phi_3 < P(OEt)_3 < P(OH)_3 < P(OH)(OEt)_2 < P(OMe)_3 < ETPB$ .

### 2. Ativação por coordenação

Investiga-se a reação entre  $NO_2^-$ , NO, CO,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CS_2$ ,  $CO_2$ , e íons complexos do tipo  $trans-[Ru(NH_3)_4L(H_2O)]^{2+}$ , onde L = um fosfito ou fosfina. Os complexos são isoaldos e caracterizados por micro-análise, espectroscopia

eletrônica, vibracional, de ressonância (M.M.R. e E.P.R.), e voltametria. Estuda-se a estabilidade termodinâmica e a reatividade cinética destes sistemas.

Também se investiga a possibilidade do emprego do íon  $trans-[Ru(NH_3)_4P(OEt)_3(H_2O)]^{3+}$  ser empregado para oxidação seletiva de N-heterocíclicos.

Colaboradores: Rodrigues, M.; Rezende, J.M.; Santos, L.S.; Lima Neto, B.S.; Plicas, L.M.A.; Rezende, N.M.S.; Trabuco, E.; Schutzer, K.; Marques, C.M.P.

Pesquisador: GAMA, A.A.S. da

Instituição: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Departamento de Química Fundamental  
50.000 - Recife - PE

Título: Transferência de Elétrons em Metaloproteínas

O nosso interesse é estudar os aspectos eletrônicos e vibrônicos que controlam a localização e o transporte de elétrons em moléculas, particularmente macromoléculas de interesse biológico. Três fatores emergem da teoria dos processos não radiativos em meios condensados: a interação eletrônica entre o doador e o receptor ( $V_{ab}$ ), a interação entre as coordenadas eletrônicas e nucleares (energia de reorganização,  $\lambda^2 h\omega$ ) e o potencial termodinâmico (força eletromatriz,  $\Delta\epsilon^\circ$ ). Recentemente Isied (Proc. ICCO/1986) observou que a constante de velocidade (k) para a transferência de um elétron de  $Fe^{+2}$  - Porfirina para  $Ru^{+3}(NH_3)_4$

LHis em citocromo c, quando  $L=HNOC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ , é quatro ordens de grandeza menor que a observada de  $Ru^{+2}(NH_3)_4$  LHis para  $Fe^{+3}$  - Porfirina na mesma proteína, quando  $L=NH_3$ . Considerando que  $\Delta\epsilon^\circ$ ,  $\lambda$  e a distância entre doador e receptor (R) não mudam, Isied atribuiu a mudança no valor de k a diferentes "caminhos" para oxidação e redução do Rutênio. Embora a distância não mude,  $V_{ab}$  é muito sensível à energia de ligação do elétron transferido no doador e às interações de troca entre o doador e os grupos que possam intermediar a interação entre o doador e o receptor. Isto sugere que cálculos de estrutura eletrônica em moléculas modelo podem ajudar na compreensão do problema. Estamos no momento interessados na utilização de cálculos semi-empíricos (MNDO, EH, etc) para obtenção de parâmetros eletrônicos e vibrônicos relevantes na interpretação dos processos de localização e transferência de elétrons. Os resultados iniciais confirmam a esperada importância da conformação geométrica.

Pesquisador: Garla, Luiz Carlos

Instituição: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP)

Departamento de Química

Av. Bandeirantes, 3900 Fone: (016) 634-6255  
R. 38

14.049 - Ribeirão Preto - S.P.

Títulos: Química de Coordenação  
E Catálise Heterogênea

## 1. Química de Coordenação

Desde 1970 vimos trabalhando na preparação e caracterização de compostos de adição entre sais dos elementos lantanídeos e ligantes orgânicos. Atualmente estamos utilizando óxidos de aminas terciárias alifáticas como ligantes.

## 2. Catálise Heterogênea

Estamos tentando montar um laboratório de pesquisas em catálise heterogênea por metais suportados ou não. Fazemos parte atualmente do grupo de pesquisadores que está recebendo auxílio (ainda insuficiente) da FINEP através do PRONAC (Programa Nacional de Catálise) e esperamos em breve estar com o laboratório funcionando.

Pesquisador: Gonçalves, Afonso S.

Instituição: Universidade Federal do Piauí  
Centro de Ciências da Natureza  
Departamento de Química  
64.000 – Teresina – Pi

Título: Fixação de Metais Pesados sobre Carvão de Côco Babaçú.

Estudos envolvendo a adsorção de íons metálicos sobre carvão podem ser aplicados em proteção ambiental, como na remoção de metais pesados de águas poluídas.

Neste trabalho pretende-se fazer um estudo do efeito de variáveis como pH, área superficial específica, tratamento prévio da amostra, etc., na adsorção de metais pesados ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) sobre a superfície de carvão produzido a partir de côco do Babaçú (*Orbignya spp.*), uma palmeira nativa dos estados do Piauí, Maranhão e Pará.

Título: Adsorção de Fósforo em Solos da Região Semi-Árida do Estado do Piauí.

É sabido que os latossolos retêm fósforo em grande quantidade fazendo com que este nutriente fique pouco disponível para os vegetais; essa retenção pode ser classificada como um fenômeno de adsorção.

Sendo a região semi-árida piauiense formada em sua maior parte por latossolos, interessamo-nos pelo problema de fixação de fósforo no mesmo.

Pretendemos determinar o grau de fixação de fósforo nesses solos e verificar se há alguma correlação deste parâmetro com a composição química e as propriedades físicas dos mesmos.

Colaborador: Cordeiro, José C.

Pesquisador: Gouveia, A.S.

Instituição: Universidade Federal da Paraíba  
Departamento de Química  
Campus Universitário  
58.000 – João Pessoa – PB

Título: Síntese, Caracterização e Termoquímica de Alcóxidos Envolvendo P, As, Sb e Bi(III)

Estamos desenvolvendo trabalhos no sentido de preparar compostos do tipo  $\text{M}(\text{OR})_3$  ( $\text{M} = \text{P, As, Sb e Bi}$  e  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, s\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9$  e  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ), através da reação:



Para determinação da entalpia padrão média de dissociação da ligação metal-oxigênio faremos medidas calorimétricas em solução, usando-se um sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1, para a seguinte reação genérica:



O principal interesse na obtenção destes dados termoquímicos visa a influência do radical alquila através do efeito indutivo ou estérico na efetividade da ligação metal-oxigênio. Para os alcóxidos  $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  e  $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  obtivemos  $D(\text{As-O})$  igual a  $(270,0 \pm 6,0)$  e  $(278,0 \pm 11,7)$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Colaboradores: Airoidi, C.; Vale, A.M.F. e Lima, F.G.A.

Pesquisador: Gushikem, Yoshitaka

Instituição: Instituto de Química – Unicamp  
Caixa Postal 6154  
13.100 – Campinas – SP.

Título: Química dos Materiais Organofuncionalizados e Trocadores Iônicos Inorgânicos.

## 1. Materiais Organofuncionalizados

A química dos materiais organofuncionalizados tem tido um desenvolvimento muito grande nos últimos anos. Devido a seletividade apresentada por estes materiais com relação a diversos íons, eles tem se mostrado extremamente convenientes no estudo de separação, em processos de preconcentração, em catálise por transferência de fase e em cromatografia.

O nosso grupo de pesquisa tem se interessado nos últimos anos na preparação deste tipo de materiais bem como da caracterização utilizando-se de técnicas como a espectroscopia vibracional, eletrônica, além de EPR e métodos termoquímicos.

Os seguintes materiais foram estudados ou estão em fase de preparação e caracterização:  $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{R}$  onde  $\text{R} = -\text{NC}_3\text{H}_3\text{N}(\text{imidazol}), -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -^+\text{NC}_5\text{H}_5\text{X}^-$  (ion piridínio),  $-^+\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_3\text{X}^-$  (ion metilpiridínio),  $-^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N X}^-$  (ion 1,4 diazabicyclo[2,2,2]octano),  $-^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH X}^-$  (ion piperazina) e 2-mercaptopenzimidazol.

Estes materiais tem demonstrado que são extremamente interessante na utilização em processos analíticos como pré-concentração e separação de íons.

## 2. Trocadores Iônicos Inorgânicos

Estamos estudando no presente momento o trocador a base de  $Zr-P-Si$ (ZPSH). O material é rígido com pouca tendência de inchamento e possui elevada seletividade para o  $Cu(II)$ .

Colaboradores: Zaldivar, G.A.P.; Yamamoto, M.S.; Lucio, E.M.R.A.; Andreotti E.I.S.; da Silva, E.O.; Moreira W.C. e Moreira, J.C.

---

Pesquisador: Hase, Yoshiyuki

Instituição: Universidade Estadual de Campinas  
(Unicamp)  
Instituto de Química  
Cidade Universitária, Caixa Postal 6154  
13081 – Campinas – SP

Título: Espectroquímica Vibracional de Sólidos e de Compostos de Coordenação

## 1. Vibrações Normais em Sólidos e Campo de Força Cristalino.

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho dos compostos sólidos de lítio, sódio, potássio, rubídio e cério estão sendo estudados com a finalidade de um melhor entendimento do campo de força vibracional cristalino considerando os seguintes aspectos: regras de seleção reais e aparentes; deslocamentos das bandas devido à interação entre sítios cristalográficos; desdobramentos das bandas originalmente degeneradas devido à simetria local; desdobramentos das bandas pelo campo de correlação; acoplamentos mecânicos e cinemáticos entre modos vibracionais. A técnica de substituição isotópica tem sido preferencialmente empregada.

Colaboradores: Cuevas, Germán E.C., Vazquez, Pedro A.M.

## 2. Compostos de Coordenação e Campo de Força Molecular

O efeito de coordenação nos dados espectrais vibracionais, particularmente nas posições das bandas fundamentais, está sendo investigado experimental e teoricamente. Os espectros Raman e infravermelho experimentalmente obtidos são interpretados utilizando-se as técnicas de teoria de grupo e de análise vibracional. Os tratamentos teóricos e computacionais, tais como, análise de coordenadas normais, método de mecânica molecular e teoria de orbitais moleculares, são realizados para obter informações qualitativas e quantitativas do efeito de coordenação em termos da geometria molecular, natureza das ligações químicas, parâmetros termodinâmicos, níveis energéticos vibracionais e eletrônicos, e entre outros.

Colaborador: Herrera, Juan O.M.

Pesquisador: Holanda, João Aldésio Pinheiro

Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do Pici – Caixa Postal 3010  
60.000 Fortaleza – Ceará

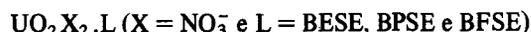
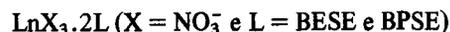
Título: Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação Utilizando Dissulfóxidos como Ligantes

O estudo relacionado aos dissulfóxidos exibe particular interesse porque, além de serem ligantes potencialmente bidentados, pela presença dos dois grupos  $S=O$ , podem apresentar dois centros quirais e existir em duas diferentes formas diastereoisoméricas: forma *meso* e forma *d,l* (ou *racêmica*).

Nosso projeto de pesquisa tem como objetivo o estudo da síntese e caracterização de complexos utilizando  $\gamma$ -dissulfóxidos como ligantes, quando da interação com cátions metálicos.

Até o presente momento, foram preparados os seguintes dissulfóxidos, obtidos puros somente em suas formas *meso*: 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE); 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE); 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE) e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano (BFSE). Utilizou-se os seguintes sais metálicos:  $Ln(C10_4)_3$ ,  $Ln(NO_3)_3$ ,  $Ln(PF_6)_3$  e  $UO_2(NO_3)_2$ .

As formulações propostas para os complexos obtidos, foram:



Presentemente, estamos desenvolvendo o estudo da interação destes ligantes com  $LnCl_3$ ,  $PdCl_2$  e  $NiCl_2$ .

Colaboradores: Almeida, Maria Mozarina Bezerra Andrade, Zilmar Mendonça Carvalho, João da Cruz de Chaves, José Tarcísio Vasconcelos Holanda, Maria Isaura Diógenes Sá, Emelvira Bravo de Paiva e

---

Pesquisador: Hörner, Manfredo

Instituição: Universidade Federal de Santa Maria  
Departamento de Química – Campus  
97.111 – Santa Maria – RS

Título: Síntese de Nitridocomplexos com Metais de Transição e Determinação de suas Estruturas Cristalinas por Difração de Raios – X.

Incorporou-se recentemente ao Curso de Mestrado em Química – UFSM, a linha de sínteses inorgânicas voltada à fixação de nitrogênio na forma de nitridocomplexos com metais de transição.

Como estratégia de síntese, aborda-se a reação de amonólise no estado sólido à altas temperaturas entre haletos:

de metais de transição com os respectivos haletos de amônio. O V, Nb, Ta, Mo, W e Re são os metais que concentram o maior interesse.

A maior tendência de formação de oxocomplexos comparada com nitridocomplexos, exige o desenvolvimento das reações em sistemas fechados, na ausência completa de umidade e de oxigênio.

Através da espectroscopia vibracional (IR: 4000 – 80  $\text{cm}^{-1}$ ; RAMAN: 600 – 50  $\text{cm}^{-1}$ ), obtém-se informações sobre a simetria pontual do nitridocomplexo formado, bem como sobre o tipo de ligação metal-nitrogênio entre as diferentes possibilidades existentes nesta classe de compostos. Nosso objetivo concentra-se, principalmente, em sistemas binucleares com uma ponte linear e simétrica de nitrogênio ou com o nitridoligante em uma posição terminal com o metal.

As informações quanto ao grupo espacial em que cristaliza o nitridocomplexo, bem como aos parâmetros da cela elementar, são obtidos pela indexação dos diagramas das intensidades dos reflexos registrados em filmes, oriundos da difração de raios-X em amostras pulverizadas (método GUINIER) e em monocristais, através do registro das camadas [hk0] e [hk1] em câmaras de precisão (método BUERGER). Com estas informações, segue a coleta de dados pela difração de raios-X em monocristais, em um difratômetro de quatro círculos (CAD-4, ENRAF-NONIUS). O processamento para o cálculo da estrutura cristalina, decorre com o programa SDP<sup>++</sup> (STRUCTURE DETERMINATION PACKAGE – ENRAF-NONIUS).

Atualmente, há três planos de síntese em andamento, envolvendo Nb, Ta e W, com indicadores muito positivos quanto à formação de nitridocomplexos.

Colaboradores: Fenner, Hertton; Mori, Roni F.F.; Pedroso, Antonio G.

Pesquisador: Yamamoto, Yassuko  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Departamento de Química – F.F.C.L.R.P.  
Av. Bandeirantes; 3900  
14.049 – Ribeirão Preto – S.P.  
Título: Estudos de Compostos Modelo do Citocromo P-450 Usando Metaloporfirinas.

Nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à mimetização do comportamento da enzima citocromo P-450, em reações de hidroxilação de ciclohexano. Das metaloporfirinas testadas como catalisadores destacamos o brometo de (5-o-nitro fenil, 10,15,20 trifenilporfirina ferro III) com rendimentos da ordem de 50% usando iodobenzeno como doador de oxigênio. Tem merecido especial atenção o estudo da(s) espécie(s) intermediária(s) através de reações controladas a baixa temperatura ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) utilizando técnicas espectroscópicas no visível e ressonância de "spin" eletrônico, com resultados interessantes para a ferroporfirina acima mencionada. O mesmo estudo vem sendo desenvolvido com o perclorato de 5,10,15,20 tetrametilpiridil porfirina Fe(III). A(s) espécie(s) intermediária(s)

ria(s) diferem nos sistemas testados. CNPq – FAPESP.

Colaboradores: Assis, Marilda das Dores; Serra, Osvaldo Antonio e Nakagaki, Shirley.

Pesquisador: Jafelicci Junior, Miguel  
Instituição: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
Instituto de Química  
Rua Prof. Francisco Degni, s/nº – C.P. 174  
14.800 – Araraquara - SP  
Título: Preparação de Sólidos Finamente Divididos

### 1. Preparação de Óxido de Ferro

A preparação de óxido de ferro coloidal em misturas água-solvente orgânica, ricas em solvente, e a posterior obtenção do óxido finamente dividido, assim como a preparação de outros óxidos metálicos simples e compostos constituem os objetivos da linha de pesquisa. A investigação de sistemas com partículas finas apresenta um interesse intrínseco acadêmico e relaciona as propriedades do composto na elaboração de materiais cerâmicos, abrasivos, pigmentos, suportes de catalisadores e trocadores de íons. Foram obtidos óxidos de ferro finamente divididos, amorfos em misturas água-álcool etílico, água-acetona e água-clorofórmio. Esse trabalho foi realizado sob a orientação do Dr. Fernando Galembeck (IQ-UNICAMP) para elaboração da tese de doutorado no IQ-USP/São Paulo). Atualmente, está sendo estudado o sistema em dimetil-sulfóxido a partir de sais de ferro (III).

### 2. Preparação de Óxido de Zircônio e Óxido de Tório

Óxidos de zircônio e de tório, monoclínico e cúbico, respectivamente, foram preparados através de precipitação hidrotérmica a pressões de 1000-2000bar e temperaturas de 300-650°C. Foram obtidas amostras com tamanhos de partícula de 2-5 $\mu\text{m}$  em função do meio de preparação, reagente precursor, pressão, temperatura e tempo de reação hidrotérmica. A caracterização das amostras foi realizada através de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e determinação de superfície específica.

Colaboradores: Dr. Fernando Galembeck (IQ-UNICAMP) – (1)  
Dr. Michel Devalette (Lab. Química de Sólidos do CNRS, Univ. de Bordeaux, França) – (2)

Pesquisador: Klein, Stanlei Ivair  
Instituição: Universidade Estadual Paulista  
Julio de Mesquita Filho – UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Geral e Inorgânica  
C. Postal – 174  
14800 – Araraquara – SP

**Título:** Metaloalcanos (M-M), Metalocenos (M=M) e Metalocinos (M≡M)

Estamos iniciando em Araraquara um grupo de pesquisas em organometálicos contendo metais em baixos estados de oxidação, isto é, nucleófilos, e que ao mesmo tempo se assemelham a compostos orgânicos insaturados, principalmente a metalociclopropanos, metalociclopropenos, e metalopropinos. Tais compostos e seus derivados nos permitirão explorar várias possibilidades:

1. novos catalisadores homogêneos para processos de polimerização e copolimerização de compostos orgânicos insaturados.
2. preparo de compostos bimetálicos, bases para a produção de complexos multimetálicos (clusters).
3. comparação teórica das propriedades das insaturações metálicas com as correspondentes orgânicas.
4. síntese, caracterização e reatividade de novos complexos de interesse acadêmico.
5. treinar e formar mão de obra especializada no manuseio de materiais sensíveis ao ar e à temperatura, e ao uso de técnicas especiais de análise química, quantitativa e qualitativa, aplicadas a tais materiais.

**Colaboradores:** Barbieri, R.S.; Momesso, M.A.; Rasesa, D.; Hurtado, M.C.; Zutin, K.

**Pesquisador:** Kuya, Miwako Kawashita

**Instituição:** Universidade de São Paulo (USP)  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
Caixa Postal 20.780  
01498 – São Paulo – SP

**Título:** Desenvolvimento de Métodos de Recuperação de Metais de Resíduos.

Métodos de recuperação e reaproveitamento de metais, principalmente preciosos ou tóxicos, estão sendo desenvolvidos dentro de uma tônica econométrica-ambiental. Diferentes resíduos, provenientes tanto de laboratórios acadêmicos como de indústrias, estão sendo processados associando-se técnicas convencionais à técnicas de troca iônica e quelação. Metais como paládio, platina, ouro, prata, cobre e mercúrio estão sendo recuperados como tais ou transformados em reagentes reaproveitáveis. O trabalho tem sido desenvolvido por alunos-estagiários de graduação e por bolsistas de iniciação científica.

**Pesquisador:** Lechat, Johannes R.

**Instituição:** Universidade de São Paulo  
Instituto de Física e Química de São Carlos  
Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 – C.P. 369  
13560 – São Carlos – SP

**Título:** Estudo Estrutural de Compostos no Estado Sólido Utilizando Métodos de Difração de Raios-X

Entre os vários interesses dos membros deste grupo destaca-se um, comum a todos, que é de auxiliar pesquisadores, de grupos de pesquisas nacionais e mais recentemente internacionais, a elucidar problemas estruturais. Utilizando-se métodos de difração de raios-X, são determinadas as estruturas cristalinas e moleculares de compostos de estrutura parcial ou totalmente desconhecidas. Os estudos realizados nos últimos anos envolveram principalmente compostos de coordenação e compostos organometálicos.

O treinamento a nível de pós-graduação, resultou na formação de vários especialistas, os quais desenvolvem em Belo Horizonte, Florianópolis, Goiânia, Maceió, Maringá, Uberlândia, atividades no mesmo campo em estreita colaboração com o grupo de São Carlos (SP).

**Participantes:** Departamento de Química e Física Molecular: Lechat, Johannes R.; Rodrigues, Maria M.M. de M.; Santos, Regina H. de A.; Francisco, Regina H.P.; Rodrigues, Ana M.G.D.; Gambardella, Maria T. do P. (Pesquisador do CNPq); Bolsistas: Pereira, Mariano A. (UFAI); Lariucci, Carlito (UFG); Pulcinelli, Sandra H.; Ruggiero, Silvana G. (UFU). Departamento de Física e Ciência dos Materiais: Mascarenhas, Yvonne P.; Castellano, Eduardo E.

**Pesquisador:** Luca, Maria Augusta de

**Instituição:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Química  
Av. Bento Gonçalves, 9.500  
91.500 – Porto Alegre – RS

**Título:** Estudo da Síntese do Ferrato(VI) de Potássio.

O ferrato(VI) de potássio é um oxidante poderoso com potencial padrão de redução de 2,20 e 0,72 volts em meio ácido e alcalino, respectivamente.

Dentre os vários usos conhecidos para o ferrato(VI) de potássio incluem-se: a) redução da concentração de gás sulfídrico de misturas gasosas, por oxidação do sulfeto à enxofre; b) como oxidante coagulante em engenharia ambiental; c) como branqueador de fibras vegetais.

Foram testadas em laboratório, com o objetivo de elaborar métodos de sínteses adequados à obtenção do composto a partir de rejeitos industriais, os vários métodos existentes de preparação que utilizam sais de ferro como matéria prima e hipoclorito como oxidante, e também foi testado o sulfato férrico como fonte de Fe<sup>3+</sup>, sendo que o método que utiliza nitrato férrico, hipoclorito de sódio e solventes orgânicos na purificação apresentou os melhores resultados.

Foram iniciados testes de síntese do composto utilizando óxido de ferro proveniente da ustulação da piritita como matéria prima.

**Colaboradores:** Hoefel, Arino R.; Luca, Sergio J. de; Cantelli, Marlize; Netz, Paulo A.; Ferrão, Marco F. (UFRGS).

Pesquisador: Malta, O.L.

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental  
50.000 – Recife – Pernambuco

Título: Influência de Aglomerados de Prata no Rendimento da Conversão Ascendente de Energia em Vitrocerâmicas com Ions Lantanídicos.

Em trabalhos anteriores estudamos a conversão ascendente de energia entre  $\text{Yb}^{+3}$  e  $\text{Er}^{+3}$  em vitrocerâmicas de composição geral ( $\text{PbF}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$ ) com variação das concentrações de  $\text{Yb}^{+3}$  e  $\text{Er}^{+3}$ . Amostras com 10% de  $\text{Yb}^{+3}$  e 5% de  $\text{Er}^{+3}$  mostraram a máxima eficiência para adição de fôtons em  $1,5\mu\text{m}$  e  $0,96\mu\text{m}$ . Em outra linha de trabalhos temos estudado o efeito de aglomerados de prata sobre o aumento de intensidade das transições 4f-4f em vidros ou vitrocerâmicas com ions lantanídicos. As forças de oscilador para transições 4f-4f em ions lantanídicos na presença de um ambiente químico tem valores típicos de ordem de  $10^{-6}$ . Acredita-se que um aumento de intensidade pode ser conseguido com mudanças nas características de vizinhança química. Um fenômeno que lembra o SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) pode ser observado dispersando aglomerados de prata em vidros ou vitrocerâmicas contendo ions lantanídicos. Controlando o tamanho e a concentração dos agregados no meio amorfo é possível observar um aumento de intensidade nas transições 4f-4f. O mecanismo do fenômeno relaciona-se à interação eletromagnética entre oscilações de plasmon no agregado metálico e as transições 4f-4f. Controlando o tamanho do agregado é possível controlar a posição da banda de plasmon. O rendimento da fluorescência do  $\text{Eu}^{+3}$ , por exemplo, foi aumentado por um fator de ~6 com agregados de 40Å e concentração de  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ . O presente trabalho trata da maximização da eficiência de adição de fôtons de  $1,5\mu\text{m}$  e  $0,96\mu\text{m}$  em vitrocerâmicas com 10%  $\text{Yb}^{+3}$  e 5%  $\text{Er}^{+3}$  pela dopagem com diferentes concentrações de Ag. Resultados preliminares indicam um decréscimo no rendimento quando é feito "annealing" por 4hs e 400°C com 3% de Ag.

Colaboradores: Santa Cruz, P.A. e Sá, G.F. de

Pesquisador: Mangrich, Antonio S.

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Instituto de Química – Deptº Química Inorgânica

Caixa Postal 1573 – Rio de Janeiro – RJ  
Título: Compostos de Coordenação em Geoquímica e Envenenamento de Catalisadores Zeolíticos por Compostos de Vanád.

### 1. Complexos – modelo de Íon Vanádilo

Dada a importância do íon  $\text{VO}^{2+}$  tanto na química bioinorgânica do vanádio quanto nos complexos desse elemento com sedimentos orgânicos temos sintetizado e caracterizado complexos do tipo  $\text{VOL}_4$  onde L são átomos de oxigênio e nitrogênio de fenolatos e ácidos aminocarbo-

xílicos. Desenvolvemos também um método para o estudo dos complexos  $\text{VOL}_4$ , por EPR, em filme de álcool polivinílico estirado.

### 2. Transformação de ácidos húmicos com vistas a capacidade de complexar metais.

Aumentamos a densidade funcional de ácidos húmicos por nitração com  $\text{NH}_3\text{O}_3$  con. e posterior redução eletroquímica. O controle da capacidade de quelação da macromolécula orgânica transformada é feito com o auxílio dos íons  $\text{VO}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3. Transformação de catalisadores zeolíticos por compostos de vanádio.

Catalisadores zeolíticos usados no craqueamento de óleos pesados são estudados quanto aos efeitos das suas interações com complexos do íon  $\text{VO}^{2+}$  existentes nos petróleos. Os resultados obtidos concordam com a teoria que o efeito deletério é causado pelo ácido  $\text{H}_3\text{VO}$  formado durante o processo.

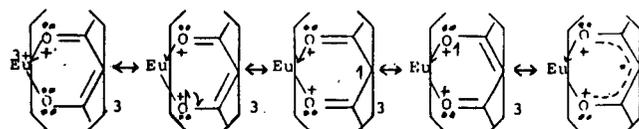
Colaboradores: Vugman, N.V.; Viana, L.F.S.; Marchiori, M.L.P.F.C.; Ferro Jr., I.G.; Costa, J.M.R. e Oliveira, A.R.S.

Pesquisador: Marques Netto, A.

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais - ICEx - Departamento de Química  
31.270 - Belo Horizonte - MG

Título: Processos de transferência de carga em acetil acetatos de lantanídeos estudados por técnicas de aniquilação de pósitrons.

Pósitrons ( $e^+$ ) injetados em fase condensada interagem com elétrons ( $e^-$ ) do meio e podem se aniquilar livremente ou após formar uma entidade, o positrônio (Ps). Os tempos de vida destas espécies são, por isto, sensíveis à flutuações da densidade eletrônica local. Nossas experiências não acusaram a presença de Ps em complexos de európio e, nos dicetonatos formados com os outros ions da série, a percentagem observada é grande. O comportamento dos compostos de európio pode ser explicado supondo um processo de transferência de  $e^-$  no sentido ligante-metal segundo o mecanismo:



De acordo com este mecanismo, são introduzidos  $e^-$  deslocalizados, de alta mobilidade, que conferem um certo caráter metálico ao complexo. Choques com estes  $e^-$  levam o  $e^+$  a atingir rapidamente a faixa de energia de desmaterialização, impedindo a formação do Ps. A maior facilidade de redução do  $\text{Eu}^{3+}$  reforça a viabilidade do mecanismo e,

além disso, nossas experiências com sólidos orgânicos | Chem. Phys. Lett. 119 (1985)507 | efetivamente evidenciaram que o efeito de deslocalização reduz a possibilidade do Ps se formar.

Um mecanismo alternativo implica na existência de sítios de  $\text{Eu}^{2+}$  de baixa densidade eletrônica que não favorecem a ocorrência de Ps. Entretanto o caráter mais geral do modelo proposto confere a este último maior credibilidade.

O comportamento dos outros lantanídeos está sendo estudado supondo um processo de transferência metal-ligante.

Colaboradores: Máximo Bicalho, S.M.C.; Machado, J.C. & Fantine, E.O.

Pesquisador: Massabni, Ana Maria Galindo

Instituição: Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" - UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Depto. de Química Geral e Inorgânica  
Caixa Postal: 174  
14.800 - Araraquara - SP

Título: Espectroscopia eletrônica de complexos de Neodímio e Európio; síntese e estudos químicos de compostos de Nióbio (V).

### 1. Espectroscopia eletrônica de complexos de neodímio e európio.

Com o objetivo de estudar a natureza das ligações químicas em complexos de íons Ln (III) e sua influência nas transições eletrônicas  $4f \rightarrow 4f$  tem-se realizado síntese, caracterização e estudos espectroscópicos de absorção e emissão de radiação de complexos de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Em estudo de absorção, sistemas  $\text{Nd}^{3+}$  amino ácidos em solução aquosa, onde varia-se a proporção metal: ligante e pH do meio, e  $\text{Nd}^{3+}$  fosfinóxidos em solventes pouco solvolíticos como diclorometano, têm sido analisados dentro do formalismo da teoria de Judd e Ofelt.

Estudos de emissão tem sido realizados principalmente para complexos de Európio e fosfinóxidos no estado sólido ou em solução de diclorometano. Tem sido obtidos os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente e do  $\text{N}_2$  líquido e medidas de tempo de vida de estado excitado.

Colaboradores: Stucchi, Elizabeth B.; Leite, Sergio R.A.; Lima Ribeiro, Sidney J. Novo, João B.; Carubelli, Célia R.

### 2. Síntese e estudos químicos de compostos de Nióbio (V)

O objetivo desse trabalho é, sintetizar novos compostos de nióbio (V) potencialmente luminescentes e estudar o efeito dos grupos ligados ao nióbio sobre o sistema emissor. O trabalho foi iniciado pela síntese de niobato de ítrio e óxidos dopados como  $\text{Eu}^{3+}$  e partir de oxalatos de nióbio de várias estequiometrias, os quais por calcinação conduzem aos compostos desejados.

Têm sido analisados: 1º) as condições apropriadas para as sínteses dos oxalatos de nióbio a partir do ácido nióbico hidratado; 2º) as condições apropriadas para a obtenção de oxalonibatos de ítrio e posterior dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$ ; 3º) o comportamento térmico dos compostos obtidos por análise térmica diferencial; 4º) através dos difratogramas de Raios-X do pó, é avaliada a pureza cristalográfica dos produtos obtidos, uma vez que o tratamento térmico pode conduzir a uma ou mais fases; 5º) os métodos espectrofotométricos de análise quantitativa para Nb(V) na presença de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  e eventualmente de lantanídeos.

Colaborador: Donegá, Celso M.

Pesquisador: Massabni, Antonio Carlos

Instituição: Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho - UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Depto. de Química Geral e Inorgânica  
Caixa Postal: 174  
14.800 - Araraquara - SP

Título: Complexos de metais de transição em baixo estado de oxidação; ciclometalatos; interação de nióbio(V) com  $\alpha$ -hidroxiácidos.

### 1. Complexos de metais de transição do grupo VIII B, principalmente Ni, Pd e Pt, em baixo estado de oxidação, têm sido obtidos em nosso laboratório por redução do sal metálico com redutores como o $\text{NaBH}_4$ sob atmosfera inerte. Os ligantes utilizados são fosfinas, arsinas e estibinas.

Além da síntese e da caracterização dos complexos têm sido feitos estudos de reatividade e de aplicação dos compostos como catalisadores em fase homogênea.

### 2. Ciclometalatos

O projeto consiste na síntese de compostos metalocíclicos com metais da primeira série de transição e no estudo da reatividade de tais compostos, particularmente em relação à formação de ligações Carbono-Carbono.

Como metais de transição são utilizados Cr (III), Co (III), Cu (II) e Cu (I) e como ligantes dibenzilamina, benzil-difenilfosfina e derivados pirazólicos, como o 1-fenil-3, 5-dimetilpirazol.

### 3. Interação de Nióbio (V) com $\alpha$ -hidroxiácidos

O ácido nióbico é dissolvido por  $\alpha$ -hidroxiácidos (málico, cítrico, tartárico) e os produtos da reação, no estado sólido ou em solução aquosa, sofrem ação da radiação U.V. em ausência de oxigênio formando-se produtos azuis provavelmente de Nb (IV). Estudos fotoquímicos e de decomposição do  $\alpha$ -hidroxiácido são realizados.

Colaboradores: Barbieri, Roberto S.; Frem, Regina C.G.; Constantino, Vera R.L.; Vizioni, Mariza M.

**Pesquisador:** Matos, F.A.P.  
**Instituição:** Universidade Federal do Ceará  
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do PICI  
Caixa Postal: 3010  
60.000 - Fortaleza - CE  
**Título:** Estudo da coordenação das substâncias húmicas do solo com cátions metálicos.

Há três anos vem sendo desenvolvidas observações experimentais e teóricas sobre a química do húmus em nosso Departamento. Fez-se inicialmente a extração de material humificado em três amostras diferentes de solos sedimentares e a seguir o material humificado foi fracionado em quatro grupos de substâncias. A finalidade primordial é o estudo das interações dessas frações com cátions metálicos, especialmente aqueles mais utilizados em metalurgia para se conhecer melhor as interações do solo com despejos industriais e conseqüentemente com organismos vivos vegetais. Seguimos a seguinte metodologia básica: (I) extração das frações húmicas do solo baseado nas solubilidades em diferentes solventes. (II) sínteses dos compostos a partir dos sais dos metais e das frações húmicas: ácidos húmico, fulvíco e himatomelânico e  $\beta$ -húmus. (III) caracterizações: a) análise química do metal em EDTA; b) espectroscopia na região do infravermelho; c) termogravimetria; d) determinação de peso molecular médio por filtração em gel; e) medidas de condutância molar; f) espectroscopia na região do visível.

**Colaboradores:** Pereira, E.S. e Magalhães, Maria C.

**Pesquisador:** Matos, José Everardo Xavier de  
**Instituição:** Universidade Federal do Ceará  
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica  
Caixa Postal: 3010  
60.000 - Fortaleza - Ceará  
**Título:** Aproveitamento de Minerais da Região NE, visando a conversão em sais inorgânicos de grau técnico e analítico.

Na região NE a atividade mineira é voltada essencialmente para a exportação de matérias-primas brutas e a indústria química relacionada com esta atividade se encontra relativamente pouco desenvolvida.

A partir de 1984 iniciamos um trabalho de aproveitamento de minerais da região, em especial do Ceará, em cooperação com empresas locais, visando ampliar a diversidade de materiais produzidos pelas mesmas.

O projeto vêm se desenvolvendo em duas frentes, objetivando de um lado a produção de sais inorgânicos de grau industrial e analítico, resultantes do processamento químico de minerais ou de sub-produtos das reações envolvidas. Desta forma foram delineadas as rotas de processamento da magnesita e da celestita, visando a obtenção de sulfato, cloreto, carbonato precipitado de magnésio e óxido de magnésio, como também de nitrato e carbonato precipitado de estrôncio. Outros minerais como os de lítio, berilo, cobre e

de mangânes estão dentro de nossos objetivos imediatos de estudo.

**Colaboradores:** Oliveira, José Maria Barreto de; Lobo, Isabel Cristina Cordeiro; Bandeira, Paulo Nogueira.

**Pesquisador:** Mattioli, Maria Pedrina  
**Instituição:** Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho - UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Depto. de Química Geral e Inorgânica  
Caixa Postal: 174  
14.800 - Araraquara - SP  
**Título:** Reatividade substitucional de complexos de Ruedta  $H_2O^-$  com ligantes sulfurados.

A química dos complexos de rutênio com o ácido etilendiaminotetraacético (edta) oferece um campo inusitado a ser explorado. Contrastando com a caráter tipicamente inerte dos complexos octaédricos desse metal no estado de oxidação II ou III, os complexos derivados do edta apresentam um pouco bastante reativo ou lábil, disponível à interação com substratos orgânicos. Além disso, nesses complexos, a alta reatividade se manifesta via mecanismo associativo, ao contrário dos processos dissociativos comuns nos sistemas octaédricos.

Nosso trabalho objetiva contribuir para o conhecimento da química dos complexos substituídos de rutênio-edta com ligantes sulfurados de interesse biológico ou catalítico. Ligante como 2 e 4-mercaptopiridina, 2-mercaptopiridina N-óxido, cisteína, ácidos tioglicólico e mercaptosuccínico estão sendo utilizados. O estudo sistemático contribui para a compreensão dos efeitos eletrônicos e estéricos na reatividade dos complexos.

Os sistemas estão sendo caracterizados por espectroscopia eletrônica e vibracional (infravermelho e Raman), resultados de voltametria cíclica e através de medidas cinéticas de reações de substituição (técnica stopped-flow).

**Colaboradores:** Toma, H.E. (orientador, Instituto de Química, USP, São Paulo) Oliveira, L.A.A., (Instituto de Química UNESP, Araraquara).

**Pesquisador:** Mauro, Antonio Eduardo  
**Instituição:** Universidade Estadual Paulista  
Julio de Mesquita Filho - UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Geral e Inorgânica  
C. Postal - 174  
14800 - Araraquara - SP  
**Título:** Síntese, Reatividade e Aspectos Estruturais de Carbonilmetais com Ligação Metal-Metal.

Desde seu início, até o momento atual, a química de carbonilmetais é rica em exemplos que ilustram quer importantes descobertas fundamentais como aplicações práticas.

Alguns dos interesses, mais recentes, residem em processos que envolvem a redução catalítica do CO e que conduzem à síntese de álcoois, ácido acético, etc, e no emprego de clusters metálicos em catálise.

Os carbonilmetais apresentam uma grande variedade de reações interessando-nos, em particular, aquelas que levam à formação de compostos polimetálicos. A par da importância da síntese em si e do esclarecimento estrutural das espécies resultantes, elas também despertam curiosidade tanto por suas reatividades como por possíveis aplicações, quer em catálise ou por suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas.

As espécies que estudamos são pequenos clusters contendo ligações Fe-Zn, Fe-Cd, Fe-Hg, Hg-Hg, Fe-Cu e W-Hg, caracterizados por espectroscopia vibracional, Mossbauer e por determinações de suas estruturas moleculares através da difração de raios-X.

Exemplificando alguns dos estudos de reatividade, cite-se a interação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgSCN})_2]$  e de  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})]$ , respectivamente com o-fenantrolina(phen) e tiouréias(L), que levaram à formação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Hg}-\text{SCN})_2(\text{phen})_2]$  e  $[\text{WCl}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})(\text{L})]$ .

Espécies interessantes contendo três diferentes centros metálicos (W, Hg e Cu) também foram isoladas por reações de carbonil metais apresentando ligação W-Hg com complexos de Cu(I).

Colaboradores: Muraoka, T.; Roveri, M.R.; Santos, R.H.A. e Gambardella, M.P.R.

Pesquisador: Melo, Sérgio Maia

Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do Pici – Caixa Postal 3010  
60.000 – Fortaleza – CE

Título: Efeito de ânions não-coordenantes sobre os níveis eletrônicos dos elementos do bloco f em compostos de coordenação.

Dentro de um plano em que se cogita reunir a mais ampla quantidade de informações sobre as propriedades óticas de diferentes compostos que contêm elementos do bloco f, com propriedades fluorescentes, tem-se obtido nestes últimos anos mais de uma dezena de compostos de diferentes características, cujas propriedades óticas têm sido estudadas de forma sistemática. Estas substâncias obtidas pertencem à classe dos compostos de coordenação e têm demonstrado ser interessantes modelos para o estudo do efeito do campo cristalino, bem como o posicionamento na série espectroquímica dos ligantes a ele coordenados.

Nos estudos até agora realizados, neste Departamento, constatam-se que em compostos desta natureza, a substituição de um ânion por outro de semelhante característica é, provavelmente, responsável por mudanças no campo cristalino, detectada através do espectro eletrônico do composto contando o íon do bloco f. Isto observou-se quando estudou-se um mesmo cátion-complexo preci-

pitado por diferentes ânions de características não-coordenantes.

Os ânions selecionados para esta observação são basicamente:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{B}\phi_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  e  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; investigando-se a influência destes sobre cátions-complexos do tipo  $[\text{M}(\text{TMU})_x]^{3+}$ ,  $[\text{M}(\text{DMSO})_x]^{3+}$ ,  $[\text{M}(\text{TMSO})_x]^{3+}$ , além de outros que contêm ligantes tipicamente “bem comportados”.

Colaboradores: Albuquerque, Vera Lúcia Montenegro; Costa, Edísio de Alcântara; Jatahy, Leonilde Maria Câmara; Matos, José Everardo Xavier de; Silva, Airton Marques.

Pesquisador: Miguel, A.H.

Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro  
Departamento de Química  
Rua Marquês de S. Vicente, 225 – Gávea  
22.453 – Rio de Janeiro – RJ

Título: XPS da Oxidação de Cu(I) na Superfície (50 A) de Sulfito de Valência Mista

A estabilidade do  $\text{SO}_3^-$  foi estudada monitorando na superfície do Sal de Chevreul ( $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sua oxidação em função do tempo, usando XPS (espectroscopia de fotoeletron com raio-X). Os estados de oxidação do Cu e do S foram determinados periodicamente em três amostras durante o curso de > 600 dias, durante o qual houve uma conversão de Cu(I) a Cu(II), porém sem oxidação aparente de  $\text{SO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^-$ . A reação de oxidação na superfície para o componente  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$  do Sal de Chevreul produziu CuO e  $\text{CuSO}_3$ , como determinado pela XPS.

Colaboradores: Cox, X.B.; Linton, R.W. e Andrade, J.B. de

Pesquisador: Murakami Iha, Neyde Yukie

Instituição: Universidade de São Paulo (USP)  
C.P. 20.780 – Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
05498 – São Paulo – SP

Título: Reatividade Térmica e Processos Fotoinduzidos em Compostos de Coordenação.

### 1. Reatividade Térmica

Em continuidade aos nossos estudos de reatividade do ligante coordenado, temos investigado o processo de desidrogenação oxidativa do ligante coordenado, 2-aminometilpiridina(pic), nos compostos de ferro e cobalto, em meio básico, utilizando técnicas de voltametria cíclica, espectroeletródica e cinética.

Temos ainda investigado o comportamento eletroquímico de diversos complexos de cobalto(II) com ligantes 2-aminometilpiridina/etilenodiamina, a fim de obtermos maiores informações sobre o processo de transferência de elétrons e a correlação dos parâmetros eletroquímicos.

à geometria, tipo de ligante e ao mecanismo do processo de eletrodo.

## 2. Processos Fotoinduzidos

Dentro desse campo temos prosseguido com o estudo de foto-substituição dos ligantes L nos complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$  inertes e, da foto-substituição do cianeto nos complexos que possam apresentar o efeito de vizi-nhança no estado excitado.

A investigação tem sido estendida a estudo de proprie-dade fotocrômica do ditizonato de mercúrio em diver-sos solventes e da reação de foto oxiredução em sistema  $[\text{Co}(\text{pic})_3]^{3+}/\text{I}_3^-$ .

Colaboradores: Gallotti, Manlio; Almeida, Maria Amélia de; Daltin, Décio e Gil, Hector A. Chaves.

---

Pesquisador: Muraoka, Tereza Kazuko

Instituição: Universidade Estadual Paulista  
Julio de Mesquita Filho – UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Geral e  
Inorgânica  
C. Postal – 174

14800 – Araraquara – SP

Título: Interação de Sais de Metais do Grupo IIB e IB com Ligantes dos Grupos V e VI.

Os complexos formados entre sais de metais dos grupos IIB e IB com ligantes nitrogenados, fosforados e sulfurados são muito interessantes, pois, apresentam uma variedade de números de coordenação e geometrias que dependem entre outros, de fatores como o empacotamento cristali-no, dimensões dos íons metálicos, interações por pontes de hidrogênio, etc.

Os compostos são preparados, obedecendo-se em alguns casos à várias relações metal:ligante, sendo os produtos obtidos estudados por espectroscopia vibracional. As estruturas cristalina e mole de algumas espécies, como por exemplo  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{py})]$  e  $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{bipy})]$ , foram determinadas por difração de raios-x. Também sintetizou-se derivados bimetalicos contendo Cu e Hg por reações de complexos de Cu(I) do tipo anteriormente mencio-nado, com sais de Hg(II) como  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , etc.

Ainda no que concerne à química de Cu(I), apenas há poucos anos é que se conseguiu isolar e caracterizar compostos apresentando monóxido de carbono e aminas na esfera de coordenação do cobre. Objetiva-se também, neste projeto, investigar a capacidade deste metal em ativar o CO em processos catalíticos, que possam por exem-plo, conduzir à carbonilação de aminas.

Colaboradores: Silva, M.M.; Porta, C.C.; Roveri, M.R.; Mauro, A.E.; Schpector, J.Z.

Pesquisador: Najjar, Renato

Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
Caixa Postal 20.780  
05498 – São Paulo – SP

Título: Síntese e Caracterização de Complexos Metálicos com Atividade Biológica em Poten-cial.

## 1. Complexos com Atividade Antitumor

Nos complexos de metais do grupo da platina que apre-sentam atividade antitumor, encontram-se os carboxila-tos de ródio(II), com uma estrutura do tipo do acetato cúprico. Essa estrutura apresenta duas posições de coor-denação axiais que podem ser ocupadas por moléculas variadas. Nós estamos empenhados em sintetizar e ca-racterizar novos carboxilatos de ródio e seus adutos que eventualmente apresentem índice terapêutico superior aos compostos análogos já conhecidos. Estamos também procurando sintetizar complexos de platina II com deri-vados uracílicos, dando origem aos chamados "azuis de platina", que também podem ser anticancerígenos.

## 2. Complexos com Atividade Anti-inflamatória em Potencial

Sabe-se que complexos de cobre(II) com substâncias anti-inflamatórias como a aspirina apresentam atividade maior do que as drogas de origem. Nós estamos iniciando um estudo sistemático no sentido de sintetizar novos complexos de cobre II que apresentem potencialmente atividade anti-inflamatória. A primeira tentativa deve ser feita com o derivado do ácido 5-aminosalicílico que apre-senta de per si atividade inibitória de prostaglandinas, ação típica de algumas substâncias anti-inflamatórias.

---

Pesquisador: Nascimento Filho, José Cardoso do

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Química  
Caixa Postal 1638 – Campus/Universitário  
59000 Natal – RN

Título: Contribuição ao Estudo do Efeito e da In-fluência Trans de Fósforo(III) em Comple-xos do Tipo  $\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L}_1)(\text{L}_2)]^{n+}$ ,  $\text{L}_1$  = Fosfito e/ou Fosfina;  $\text{L}_2$  = Imidazol e/ou Sulfito.

Afim de contribuir no entendimento do efeito e da in-fluência trans em complexos octaédricos, estamos estudan-do alguns ligantes que apresentam fósforo(III) como átomo doador, em amino complexos de rutênio(II). Tra-balhos anteriores com fosfitos e fosfinas tendo as isoni-cotinamida e pirazina (bons agentes eletrofilicos), como ligantes do tipo  $\text{L}_2$ , nos permitiram estabelecer uma se-quência bem definida do efeito e da influência trans para

ligantes de P(III) em tetraaminas de rutênio(II). Atualmente, se verifica que ocorrem modificações na série obtida, para o caso do ligante  $L_2$  ser um bom agente nucleofílico (imidazol e sulfito, por exemplo) e, pretendemos correlacionar essas interações com o mecanismo da reação. A proposição envolve sínteses, caracterização e amplo estudo cinético-reativo. Os dados experimentais obtidos por via cinética, em sistemas semelhantes, indicam mecanismo com características dissociativas quando os ligantes são agentes eletrofílicos e associativas quando os ligantes são de natureza nucleofílica.

Colaboradores: Franco, Douglas W. (IFQ-USP-São Carlos/SP); Alves, Janete Jane Fernandes (bolsista-CNPq); Silva, Ednalva Dantas Rodrigues da; Paiva, Eduardo Mariz e Paiva, Altamira Galvão de.

Pesquisador: Neves, A.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Química  
88.000 – Florianópolis – SC.

Título: Reações com Transferência de Elétrons. Síntese Eletroquímica de Complexos de Metais de Transição com Ligantes Polidentados

Num primeiro enfoque o nosso grupo vem desenvolvendo estudos de síntese, cinética e eletroquímica do complexo de níquel, ferro e cobalto em estudos de oxidação elevados com ligantes polidentados do tipo oxima-imino-amina e outros. Tais estudos tem como objetivo principal a caracterização dos mecanismos que envolvem reações com transferência de elétrons. Na verdade estes estudos são relevantes no que diz respeito à catálise por complexos de metais de transição em processos redox envolvendo a oxidação de substratos orgânicos de interesse industrial bem como no desenvolvimento de substâncias modelo na química biorgânica. Nesta área reações da vitamina  $B_6$ , íons metálicos e ácidos aminofosfônicos estão sendo estudadas. Tem sido realizados intensivo estudos de equilíbrio que tem permitido uma completa especificação, e posterior estudos cinéticos possibilitam elucidar os mecanismos das reações nesses sistemas. Neste contexto, reações com transferência de elétrons intramoleculares em complexos polinucleares do tipo  $Ru(II)L$   $Co(III)$  e  $Fe(II)L$   $Co(III)$  também tem sido objeto de estudo. Por outro lado o grupo também está iniciando projetos que envolvem a síntese estudos cinéticos e eletroquímicos de complexos fotosensíveis (principalmente novos complexos de rutênio) em reações fotoquímicas e fotodecomposição da água do uso de semicondutores. Nosso estudos também abrangem os efeitos da polaridade e viscosidade dos solventes sobre as constantes de velocidade de transferência de elétrons nos sistemas acima citados. Por exemplo, o efeito que a viscosidade causa na constante de velocidade de TE tem sido observado em nosso laboratório e podem ser explicada à luz de novos modelos que descrevem processos de transferência de elétrons.

Colaboradores: Laranjeira, Mauro C.M., Szpoganicz, B., Franco, C.V.; Erbs, W., Oliveira, N.S.W., Stalder, C.C., Ceccato, A., Medeiros, M.L., Silva, M.R., Rozone, T.C., Levv, N.M., Luiz, M.T.B., Guardino, J.M., Flach, S.E., Favere, V.T.

Pesquisador: Oliveira, José Maria B. de

Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Deptº de Química Orgânica e Inorgânica  
Centro de Ciências  
Campus do Pici – Caixa Postal, 3010  
60.510 – Fortaleza – Ce.

Título: Derivados Metálicos de Compostos Orgânicos Contendo Enxofre.

Desde 1980 o nosso grupo de pesquisadores e colaboradores vem desenvolvendo estudos relacionado a síntese e caracterização de complexos derivados de compostos orgânicos contendo enxofre, em especial ditiocarbamatos e tiopolicarboxilatos de metais de transição 3d e de lantanídeos.

Na caracterização dos compostos vem sendo usados técnicas de análise tais como: análise elementar (C,H,N, S) compleximetria via EDTA, titulação condutométrica e potenciométrica, análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectrometria de ressonância magnética nuclear protônica.

Este projeto já gerou várias comunicações em Congressos e em revistas nacionais (Química Nova).

Colaborador: Matos, José E.X. de

Pesquisador: Oliveira, Luiz Antonio A.

Instituição: Universidade Estadual Paulista  
Julio de Mesquita Filho – UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Geral e Inorgânica  
C. Postal – 174  
14800 – Araraquara – SP

Título: Reações Redox de Íons Complexos de Metais de Transição em Solução Aquosa.

Atualmente estão sendo estudadas as reações redox de  $Ru(EDTA)L$  ( $L$ =piridina, pirazina,  $N_3^-$ , etc) com agentes oxidantes e redutores adequados. Dependendo da natureza de  $L$ , da relação entre as velocidades de substituição de ligantes nas esferas de coordenação dos reagentes e das reações redox, além dos potenciais redox dos reagentes, várias situações podem ser observadas.

Quando  $L$  é um ligante monodentado observa-se, nos casos termodinamicamente possíveis, atuação de mecanismo de transferência eletrônica via esfera externa.

Quando  $L$  possui mais de um ponto de coordenação, a situação observada depende da relação entre a velocidade de substituição nas esferas de coordenação dos reagentes e do processo redox, podendo ocorrer transferên-

cia eletrônica via esfera externa ou formação de intermediário binuclear, com o ligante L atuando como ponte.

No intermediário binuclear pode ocorrer reação de transferência eletrônica intramolecular via esfera interna, ou a estabilização do mesmo. Este tipo de sistema é do interesse na análise da influência da natureza do ligante L e da distância de separação entre os núcleos oxidante e redutor sobre o processo redox, e na correlação entre o processo térmico de transferência de elétron com o processo fotoquímico.

Colaboradores: Fernandes, João R. e Santos, Alcenir A. dos

Pesquisador: Oliveira, Otom Anselmo de  
Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química  
Campus Universitário  
59.000 – Natal – RN  
Título: Termoquímica de Complexos e de Interação de Bases Sobre Sítios Ácidos de Catalisadores Sólidos:

### 1. Termoquímica de Complexos

Estão sendo estudados compostos formados entre sais de zinco, cádmio e mercúrio com uréias (etilenouréia, propilenouréia e N,N'-dimetiletilenouréia) e tiouréias (etilenotiouréia e N,N'-dimetiletilenotiouréia) cíclicas. Os experimentos realizados possibilitam a determinação das variações de entalpias ( $\Delta H$ ) das reações: a)  $A_{(s)} + B_{(s,1)} = AB_{(s)}$ ;  $\Delta H_R$ . b)  $A_{(sol.)} + B_{(sol.)} = AB_{(sol.)}$ ;  $\Delta H_{sol}$ . Dados obtidos mostram que os compostos estudados apresentam fracas interações ácido-base, o que limita suas existências ao estado sólido, fato confirmado através de termogravimetria ou ressonância magnética nuclear.

### 2. Interação de Bases sobre Superfície de Catalisadores Sólidos

A partir de 1985 começamos a estudar interações de algumas bases orgânicas (n-butilamina, N,N-dimetilformamida e tetrametiluréia) sobre sítios ácidos de óxidos (puros ou mistos) de alumínio e níquel e de zeólitas sintéticas e naturais, usadas pelo Grupo de Catálise do Departamento de Química – UFRN em suas pesquisas. Os estudos objetivam a obtenção das entalpias de adsorção das bases sobre a superfície dos sólidos em meio fracamente doador (1,2-dicloroetano, cloreto de metileno ou benzeno). Os dados termoquímicos obtidos têm mostrado boas correlações com a acidez e as áreas superficiais dos sólidos, fato que, caso assuma caráter geral, poderá ser de grande importância prática no estabelecimento desses parâmetros em materiais semelhantes.

Colaboradores: Jewur, Shantappa Sidramappa, Medeiros, José Valmir de e Viana, José Aroldo.

Pesquisador: Oliveira, Wanda de  
Instituição: Universidade de São Paulo (USP)  
Instituto de Química  
C.P. 20.780  
05498 – São Paulo – SP

Título: Síntese e Reatividade de Derivados Nitrosilados  $\pi$ - e  $\sigma$ -Alfílicos do Tungstênio

O estudo da química organometálica do tungstênio foi feito através de seus derivados nitrosilados  $\pi$ - e  $\sigma$ -alfílicos. As sínteses de  $[Cp_2W(NO)I]$  e  $[Cp_3W(NO)I]$  foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio seco, com auxílio de uma linha de vácuo-nitrogênio e tubos de Schlenk. Os derivados foram caracterizados por meio de microanálise e de espectros na região do infravermelho e de RMN de  $^1H$ . O espectro na região do IV de  $[Cp_2W(NO)I]$  e de  $[Cp_3W(NO)I]$  se caracteriza pela presença, respectivamente, de uma banda intensa em  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao grupo nitrosila( $\nu NO$ ), além da existência dos principais modos vibracionais atribuídos aos grupos ciclopentadienil. O espectro de RMN de  $^1H$ , em  $CDCl_3$ , se caracteriza pela presença de um singlet a 6,20 ppm para  $[Cp_2W(NO)I]$  e à 5,77 ppm para  $[Cp_3W(NO)I]$ .

Em continuação, iniciamos o estudo da reatividade destes derivados frente a ligantes 1,1-ditiolatos[dialquilditiocarbamato ( $-S_2CNR_2$ ) e dialquildithiofosfato ( $-S_2P(OR)_2$ ].

Pesquisador: Osorio, Viktoria K. Lakatos  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química  
Caixa Postal 20.780  
05498 – São Paulo – SP

Título: Química de Coordenação de Metais d e Ligantes Contendo Grupo Sulfinila

### 1. Síntese de complexos de metais d com sulfóxidos alquílicos

Nos últimos anos, o nosso laboratório tem se dedicado à obtenção e ao estudo de complexos sólidos formados entre sulfóxidos e sais de metais 3d, visando verificar a capacidade coordenante dos sulfóxidos e dos ânions envolvidos. Dentre as técnicas utilizadas destacam-se as espectroscopias vibracional e eletrônica.

Diversos complexos novos foram sintetizados e o esforço para a sua obtenção demonstrou que: a) os monossulfóxidos proporcionam uma variedade maior de complexos isoláveis; b) produtos com estequiometria bem definida são obtidos com maior facilidade no caso dos dissulfóxidos e dos ligantes contendo grupo sulfinila e outro grupo doador do que no caso dos monossulfóxidos.

### 2. Interação de sulfóxidos com $VO(acac)_2$

Este projeto visa a determinação espectrofotométrica de constantes de estabilidade dos adutos de bis(2,4-pentanonodionato) oxovanádio(IV) com sulfóxidos, em solventes não aquosos. O estudo foi iniciado com o dimetilsulfóxido,

devendo se estender aos isômeros dos sulfóxidos dipropílico e dibutílico. Os resultados já obtidos mostram que a escala de basicidade proposta por Jaffe e Zipp (1978) não se aplica a sulfóxidos dialquílicos com cadeia ramificada.

Colaboradora: Gilio, Virgina E.

---

Pesquisadora: Parente, Letícia T. de S.  
Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro  
Departamento de Química  
R. Marquês de S. Vicente 225, RJ  
Título: Interação entre sais de Lítio e Compostos Moleculares Cíclicos e Acíclicos.

O programa de pesquisa vem se desenvolvendo dentro de um contexto temático mais alargado, pela adoção de outros tipos de ligantes. Optou-se por uma linha: *estudo da solubilidade de sais de lítio em solventes orgânicos, alteradas pela presença de "coroantes" "criptantes" e "tentaculantes"* (sic "coronands, cryptands e podands). O estudo envolve várias frentes de trabalho, a saber:

1. Modelos interpretativos do fenômeno da solubilidade, considerando as especificidades dos solventes orgânicos;
2. Métodos experimentais de determinação de solubilidade, aplicáveis a sistemas protegidos da umidade e na maioria das vezes, pela escassez de reagentes, em volumes que exigem dispositivos e vasilhames especiais, na escala semi-micro. Dentre os escolhidos podem ser citados: massa de resíduo, densidade, índice de refração, condutividade e métodos espectrométricos.
3. Métodos experimentais capazes de acompanhar o envolvimento dos ligantes nas relações: *cation x anions x solvente, respectivamente.*
4. Métodos rigorosos de purificação para obtenção de solventes orgânicos e reagentes anidros.

Na comparação com os dados obtidos da literatura, verificam-se diferenças, uma vez que na maioria dos casos, os solventes utilizados não possuem o mesmo grau de anidricidade. Os resultados da pesquisa servirão para aplicações posteriores na preparação de soluções eletrolíticas de sistemas eletroquímicos especiais e obtenção de sistemas utilizáveis em reações de transferência de fase.

Colaboradores: Daniel Alves de Melo e Henrique Roche

---

Pesquisador: Peppe, C.  
Instituição: Universidade Federal da Paraíba  
Departamento de Química  
Campus Universitário  
58.000 – João Pessoa – PB  
Título: Sínteses Eletroquímicas por Sacrifício de Eletrodos

A redução eletroquímica de um reagente selecionado

num catodo inerte de platina, acompanhada da oxidação de um anodo metálico sacrificial (M), constitui um método prático e eficiente para a preparação de derivativos metálicos.

As primeiras reações estudadas em nosso recente laboratório envolvem a redução de compostos diméricos, tipo RA-AR (A= elemento metálico e/ou não metálico; R= substituinte(s) orgânico(s) e um anodo metálico, M (M= Zn, Cd e Hg). Os produtos obtidos são os de inserção direta do elemento M nas ligações A-A,



Quando as reações são conduzidas na presença de um ligante selecionado (L), os compostos de adição  $M(AR)_2 \cdot L$  são obtidos.

Colaboradores: Carvalho, A.B. de; Matos, V.L.R. de

---

Pesquisador: Prado, José C.  
Instituição: Universidade de São Paulo (USP)  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
Caixa Postal 20.780  
05498 – São Paulo – SP.  
Título: Compostos de Metais de Transição Capazes de Reagir Reversivelmente com Pequenas Moléculas Gasosas.

A nossa linha de pesquisa se preocupa, inicialmente, em obter compostos de metais de transição que captem pequenas moléculas gasosas, como, por exemplo, oxigênio, nitrogênio, dióxido de enxofre. A obtenção destes compostos é feita em ambiente anidro em atmosfera inerte. Interessam-nos tanto o composto sólido, quanto a sua solução em solventes apropriados. O preparo destas soluções é precedido de uma destilação do solvente absolutamente seco, em atmosfera inerte. Geralmente as soluções são preparadas "in situ", deixadas agitar em atmosfera inerte e, em seguida, transferidas para o sistema gás-bureta, a fim de se determinar seus comportamentos frente a moléculas gasosas. As taxas do gás captado são determinadas de tempo em tempo.

Uma vez obtido em captador, estamos interessados em estudar a influência da temperatura, do tipo de ligante, do solvente, nas captações.

Estudos espectrofotométricos são feitos, antes e após a captação, com o objetivo de ajudar na elucidação das reações.

Já foram preparados compostos de vários metais de transição, usando-se como ligantes, trifenilfosfina, tributilfosfina, ou piridina. Dentre esses, alguns compostos de ferro (II), cobalto(II) e Cu(I) mostraram propriedades de captadores, embora a reversibilidade do processo decaia com o número de captações. Tentativas são feitas no sentido de minimizar tal decaimento; assim, por exemplo, temperatura, velocidade de agitação, pressão do gás, tipos de ligantes, solventes, parâmetros importantes, são alterados.

Pesquisador: Prasad, Shiva  
Instituição: Universidade Federal da Paraíba (UFPb)  
Campus II  
Departamento de Engenharia Química, C.C.T.  
58100 Campina Grande – PB  
Título: Electrometric Studies on The Formation of  
Mercuric Thioarsenites as a Function of pH.

Literature on thioarsenites is meagre. A few references are, however, available concerning the preparation of arsenic trisulphide by the action of acid on thioarsenite, but no light has been thrown by the earlier workers on the constitution of various intermediate species formed during the process of acidification of thioarsenite. With a view to study in detail the chemistry of the decomposition of sodium thioarsenite on acidification it was decided to make careful and precise study of acid-thioarsenite system by electrometric techniques. The results provided definite evidence for the existence of two different species, viz.  $AsS_3^{3-}$  and  $As_2S_3^{3-}$ , in the vicinity of pH 12.6 and 10.5 respectively. The formation of  $AsS_2^-$  corresponding to the oxy-anion  $AsO_2^-$  was, however, not evidenced (Anal. Asoc. Quím. Argentina – in press). After getting interesting results on the formation of different thioarsenite anions it was considered worthwhile to investigate the formation of corresponding mercuric compounds by the interaction of mercuric chloride and sodium thioarsenite at specific pH levels 12.6 and 10.5 by employing pH and conductometric techniques. The results provide definite evidence for the formation of two mercuric thioarsenites having molecular formulae  $3HgS.As_2S_3$  and  $2HgS.As_2S_3$  in the vicinity of pH 8.3 and 6.9 respectively. The proportion of mercury decreases with decrease in pH of the alkali thioarsenite and the formation of mercury thioarsenite is thus a function of the H concentration. Analytical investigations of the precipitates obtained substantiate the electrometric results.

Pesquisador: Queiroz, J.C. de  
Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Dept<sup>o</sup> de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do Pici – Caixa Postal, 3010  
60.000 – Fortaleza – Ce.  
Título: Termoquímica e Termoanalítica de Compostos de Coordenação

O grupo de termoquímica em nossa Universidade, é recém formado. Iniciamos nossas pesquisas em maio de 1985. O nosso trabalho objetiva em um estudo da energética de formação de compostos de coordenação e pode ser dividido em duas partes:

1. Preparação e caracterização de compostos, que consistem em precipitar o composto em um solvente adequado, na análise química, estudo das propriedades físicas tais como ponto de fusão, espectro infravermelho e também o conhecimento do comportamento térmico do composto.

2. A parte termoquímica que consiste fundamentalmente na determinação de  $\Delta_r H_m^\ominus$  para a reação:  
 $Ac. \text{ de Lewis(s)} + n \text{ Base de Lewis(soul)} \rightarrow \text{comp. de coord. (s)}$ ;  
 $\Delta_r H_m^\ominus$ . E de outras quantidades termodinâmicas.

Atualmente já estão sendo desenvolvidos três projetos:

1. Termoquímica de complexos do dibenzo-18 Coroa-6, com haletos de Cádmio e Mercúrio. Sem resultados concretos.
2. Termoquímica de complexos de haletos da família do zinco com a piperidina. Com alguns resultados já obtidos.
3. Termoquímica de complexos de haletos da família do zinco com a Caprolactama ( $C_6H_{11}ON$ ). Iniciado recentemente.

Pesquisador: Rodrigues, Judith F.  
Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Dept<sup>o</sup> de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do Pici – Cx. Postal, 3010  
60.000 – Fortaleza – Ce.  
Título: Interação entre Polímeros e Íons Metálicos e Caracterização Química de Exsudato de Plantas Regionais

#### 1. Interação entre polímeros e íons metálicos

A finalidade de nosso estudo tem sido verificar a interação entre polímeros e íons metálicos em solução aquosa e a influência de fatores como pH, força iônica e concentração dos reagentes sobre esta interação. Determina-se as espécies formadas e sua estequiometria. Quando possível, sintetiza-se estas espécies e caracteriza-as. A comparação da interação do polímero com a do análogo de baixo peso molecular também tem sido feito nos nossos laboratórios.

#### Projetos concluídos:

- géis de poliácridamidas hidrolisadas com íons terras raras: formação, caracterização e usos.
- interação da dextrana com íons  $Tb^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Ca^{2+}$ .

Projeto em andamento: ácidos dicarboxílicos como análogos de baixo peso molecular da poliácridamida hidrolisada na interação com íons terras raras.

#### 2. Caracterização química de exsudato de plantas regionais

Algumas plantas nativas do Nordeste exsudam gomas ou resinas provenientes de incisões no seu tronco. Nosso trabalho tem sido caracterizar o material polimérico dos exsudatos, através da determinação de sua estrutura química, de sua massa molecular média e da distribuição desta massa molecular. O envelhecimento do material polimérico e efeito de fatores como pH, temperatura, concentração e tipos de íons metálicos também são estudados.

*Projetos em andamento:*

- envelhecimento e fracionamento da BN da maniçoba (Manihot glaziovii)
- caracterização do polissacarídeo da goma do cajueiro (Anacardium occidentale).

Colaboradores: Carneiro, Cláudia C.B.S., Vasconcellos, Sandra S., Cipriano, Regina Célia M., Lima, Emília C.O., Herzog, Luis André.

---

Pesquisador: Santos Jr, Luis de S.

Instituição: Universidade Federal do Piauí – UFPI  
Departamento de Química  
Campus da Ininga

64.000 – Teresina – PI

Título: Utilização da Titulação Termométrica em Estudos de Adsorção em Solução.

No presente trabalho pretende-se montar um aparelho de titulação termométrica e testá-lo como ferramenta útil no estudo do fenômeno de adsorção em superfícies. Para tal, inicialmente será estudada a interação de álcoois com a superfície da sílica-gel, em meio não aquoso.

A sílica-gel, um polímero de condensação do ácido silícico possui grupos de silanóis em sua superfície que são responsáveis pelas interações com o adsorvato.

Nos estudos tentar-se-á ordenar os álcoois estudados de acordo com o grau de interação que tiverem com a sílica-gel.

Os resultados serão comparados com alguns já existentes na literatura.

As mesmas titulações serão repetidas tomando-se carvão de babaçú como sólido adsorvente, após ativação do mesmo.

Colaboradores: Gonçalves, Afonso S.; e Santos, Maria R.C.

---

Pesquisador: Schuchardt, Ulf F.

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)  
Instituto de Química, Caixa Postal 6154  
13081 – Campinas – SP

Título: Catálise Homogênea com Compostos Organometálicos

Estamos estudando a oligomerização e telomerização de butadieno em presença de catalisadores de níquel, ferro e paládio. Estes catalisadores são heterogeneizados em polímeros orgânicos, tais como: poli(vinilpiridina), poli-(estireno-divinilbenzeno) organofuncionalizados e resinas de troca catiônica. O butadieno é di-, tri- ou telomerizado com bons rendimentos, obtendo-se os produtos normalmente com elevada seletividade. Observa-se porém que uma certa quantidade dos metais lixivia do polímero durante o processo catalítico.

Título: Aproveitamento de Biomassas e Carvão Mineral para Fins Energéticos e Industriais

Estamos estudando a transformação de biomassas (bagaço de cana ou lignina) e carvão mineral em combustíveis líquidos e insumos químicos por processos como liquefação direta, hidrólise, pirólise, explosão a vapor e fenólise. Desenvolvemos um reator contínuo de alta pressão, um reator de bancada acoplado à cromatografia de gás e vários reatores de batelada em aço inoxidável, alumínio ou PVC. Com exceção da hidrólise, que em presença de LiCl forma glicose com altos rendimentos, obtêm-se uma grande variedade de produtos líquidos e sólidos que são separados e caracterizados por diferentes técnicas.

Colaboradores: Rodrigues, J. Augusto R., Schusterman de Cencig, Elsa G., Dias, Francisco S., Ortellado G.Z., Luis A., Lopes, Osvaldo C., Duarte, Humberto C., Stade, Ralf G., Saraiva Sanchez, Elisabete M., Borges, Oswaldo A. M., Cotrim, André R., dos Santos Eduardo N.

---

Pesquisador: Serra, Osvaldo Antonio

Instituição: Universidade de São Paulo  
Departamento de Química – F.F.C.L.R.P.  
Av. Bandeirantes, 3900  
14.049 – Ribeirão Preto – S.P.

Título: Profirinas e Separação de Terras Raras.

**1. Porfirinas como modelos de sistemas biológicos e sensibilizadores em processos de armazenagem química de energia luminosa.**

Estão sendo sintetizadas, caracterizadas e estudadas porfirinas e metaloporfirinas (Fe, Zn) meso substituídas. Foram determinadas constantes de equilíbrio com ligantes axiais imidazólicos e com CO. As técnicas empregadas são espectrofotometria e eletroquímica. Os estudos são principalmente em solução e de algumas Ferroporfirinas ligadas à imidazóis ancorados em sílica. CNPq – FAPESP – FINEP.

**2. Separação e purificação de Terras Raras**

A partir de concentrados da Nuclemon (Nuclebras), estão sendo realizadas através de cromatografia líquida de alto desempenho (CLAD), com troca iônica, experimentos visando a obtenção de pequenas quantidades (200-500mg), de terras raras leves de pureza espectrofotométrica. O método é rápido e também se presta à análise de misturas. Está sendo iniciada a separação em escala de dezenas de gramas, e a seguir centenas. O método é sempre o tradicional com uso de resinas de troca iônica e eluição com EDTA, ligeiramente modificado. FINEP.

Colaboradores: Azzellini, Gianluca; Moraes, Margarida; Essias, Lauro; Assis, Marilda das Dores; Idemori, Inara Marina; Iamamoto, Yassuko; da Silva, Idélcio; Viana Rosa, Ieda Lúcia e Araki, K.

---

Pesquisador: Silva, Airton M. da  
Instituição: Universidade Federal do Ceará  
Deptº de Química Orgânica e Inorgânica  
Campus do Pici – Caixa Postal, 3010  
60.000 – Fortaleza – CE  
Título: Estudo Sobre a Coordenação de Íons Lantanídeos (III)

Desde 1970 que a área de Química Inorgânica deste Departamento vem desenvolvendo pesquisa envolvendo íon lantanídeos na coordenação com ligantes que possuem átomos doadores. Basicamente a metodologia é a seguinte: I) *Sínteses*: a) dos sais metálicos; b) dos compostos de coordenação. II) *Caracterização*: a) análise química elementar, b) intervalos de fusão, c) condutância eletrolítica, d) espectroscopia na região infravermelho, e) espectroscopia na região visível, f) espectrometria de RMN, g) estudo termoanalítico. Usualmente empregamos  $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{C}_10\text{H}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; destacando o primeiro, devido a propriedade não coordenante do ânion  $\text{PF}_6^-$ . Com respeito aos ligantes, destacamos: Metildifenilfosfinóxido, Etilidifenilfosfinóxido, Difencilclohexilfosfinóxido, Trimetoxifosfinóxido, Dimetilglioxima, N-metilmorfolina, 2-sulfanilamido-piridina e o 4,4-dimetil-2,6-piperidina. Os resultados desta pesquisa originaram 13 comunicações em Congressos Científicos e alguns já em fase de publicação em periódicos específicos. (CNPq e CAPES).

Colaboradores: Melo, Sérgio M.; Neto Brandão, Edênia, G.; Bastos, Onofre T.B.; Pimentel, Ademilze O.

Pesquisador: Somera, Francisco  
Instituição: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS)  
Departamento de Química  
Cx. Postal, 649  
79.100 – Campo Grande – MS  
Título: Estudo de Teluratos de Lantanídeos

Com o objetivo de se efetuar alguns refinamentos no trabalho de doutoramento, já apresentado no IQUSP em 1985, sobre a "Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de teluratos de lantanídeos", bem como realizar alguns trabalhos propostos tais como: a) estudo de curvas, DSC (calorimetria exploratória diferencial) e TG (análise termogravimétrica) quase isotérmica até 500°C; b) isolamento e purificação dos compostos intermediários de maneira mais controlada, com estudo de raios-x; c) investigação do processo de sinterização dos teluratos entre 1100 e 1400°C, ao ar e sob pressão atmosférica.

No presente trabalho, foram usados lantanídeos na forma de óxidos e telúrio na forma de ácido ortotelúrico,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , ambos recuperados de hidroxoteluratos decompostos. Os hidroxoteluratos de lantanídeos (III), de fórmula geral,  $\text{LnH}_3\text{TeO}_6$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , foram sintetizados a partir de soluções padronizadas de nitratos de lantanídeos (III) e de ácido ortotelúrico na proporção molar 2:1, respectivamente, elevando-se o pH com solução de hidróxido

de amônio 1M, até a precipitação completa dos íons lantanídeos e com borbulhamento de nitrogênio gasoso. Os precipitados centrifugados foram secos a 60°C, lavados com acetona pura e novamente secos a 60°C. Esses compostos e seus derivados por decomposição térmica estão sendo estudados termoanaliticamente e através de raios-x e infravermelho, não se tendo, ainda, dados conclusivos.

Colaboradores: Ferreira, Valdir Souza e Menezes, Manoel Lima de, Giolito, I.

Pesquisador: Stein, Edison  
Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Caixa Postal 6154  
13.081 – Campinas, SP.  
Título: Cinética e Mecanismo da Reação de Troca da Benzilidenoacetona por Ligantes Bidentados no Complexo (Benzilidenoacetona)  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  (L=CO, Fosfinas e Fosfitos Terciários).

Nos últimos anos temos dedicado boa parte de nossa atenção aos estudos das reações de ligantes bidentados com os Complexos (Benzilidenoacetona)  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ . Entre os vários ligantes bidentados estudados, destacamos a reação entre os ligantes diimínicos e o complexo (Benzilidenoacetona)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . O trabalho consiste no estudo da reação da troca da benzilidenoacetona por tais ligantes às várias temperaturas e concentrações de ligantes. O mecanismo é verificado através dos resultados cinéticos e parâmetros de ativação das reações e efeitos eletrônicos e estéricos dos ligantes.

Colaboradores: Vichi, Eduardo J.S.; Squizani, Fátima.

Pesquisador: Stucchi, Elizabeth Berwerth  
Instituição: Universidade Estadual Paulista  
Julio de Mesquita Filho – UNESP  
Instituto de Química de Araraquara  
Departamento de Química Geral e Inorgânica  
C. Postal – 174  
14800 – Araraquara – SP  
Título: Materiais Inorgânicos Luminescentes: Utilização de Íons Lantanídeos.

Com objetivo de investigar métodos de síntese e técnicas de dopagem por via úmida, bem como estudar o efeito da matriz hospedeira nas características luminescentes de alguns íons emissores principalmente Eu(III) e Tb(III), temos estudado dois sistemas independentes:

#### 1. Oxissulfetos de Lantanídeos Ativados por Eu(III) e Tb(III).

Temos tentado desenvolver um método alternativo aos já descritos, o qual foi proposto inicialmente por Serra e Lellis (2º Enc. Reg. Química-SBQ, Araraq. 1980) fazendo-se reagir os oxalatos dopados com enxofre em atmosfera de argônio em temperaturas menores que as utilizadas industrial-

mente. Dos resultados obtidos, através da caracterização por diversas técnicas, podemos concluir na qualidade do produto. Há também indicações que a reação é topotáxica, e os compostos são eficientemente luminescentes.

## 2. Fosfatos de Lantanídeos dopados com Eu(III) e Tb(III).

Os metafosfatos de lantanídeos tem exibido um comportamento interessante, quando utilizados como intermediários insolúveis na síntese de fosfatos dopados, comparado aos métodos via reações sólidas. Através da reação de ácido trimetafosfórico com soluções dos cloretos são isolados os compostos, os quais, após caracterização são submetidos à tratamento térmico adequado. Observa-se em geral que tanto os metafosfatos dopados, como os ortofosfatos correspondentes exibem luminescência, mas nos últimos a emissão é intensificada.

Colaboradores: Luiz, J.M.; Fernandes, O.D.F.Q.; Santos, L.P.

Pesquisador: Tabak, Marcel

Instituição: Universidade de São Paulo

Instituto de Física e Química de São Carlos  
Departamento de Química e Física Molecular  
Av. Dr. Carlos Botelho, 1465  
Caixa Postal 369  
13.560 – São Carlos – SP.

Título: Estrutura de Hemoproteínas e Complexos de Cobre com Moléculas Orgânicas (Peptídeos).

### 1. Estrutura de hemoproteínas

Temos estudado através de espectroscopia de RPE e ótica as propriedades de Fe(III) em diversas mioglobinas e hemoglobinas. O objetivo é o estudo comparativo visando a compreensão de como a estrutura da proteína, em particular os resíduos de aminoácidos na posição distal, afetam a simetria do campo cristalino que atua sobre o Fe e conseqüentemente alteram o funcionamento destas proteínas. Particularmente tem sido estudadas a mioglobina de tartaruga marinha e de *Aplysia brasiliana* em comparação com a mioglobina de baleia. Por outro lado temos estudado a interação de metais extrínsecos tais como Cu(II) e Mn(II) com estas proteínas com o objetivo de verificar a relação entre a estrutura de sítios de ligação e alterações funcionais nestas proteínas. É conhecido o efeito de Cu(II) de oxidar a hemoglobina humana por exemplo. Assim a complexação de Cu(II) com Hb humana foi estudada.

### 2. Complexos de cobre com moléculas orgânicas

O objetivo destes estudos é obter informação estrutural sobre estes complexos na tentativa de correlacionar os dados com proteínas que tem Cu(II) no seu centro ativo (particularmente as oxidases). Assim o equilíbrio de complexos de cobre com moléculas pequenas tem sido estudado em solução e quando possível no estado sólido. Um exemplo de estudo recente é o da interação de Cu(II) com tris-(hidroximetil)aminometano que é um tampão comumente usado

em bioquímica e que forma complexos com Cu(II) em solução e no estado sólido. O uso de técnicas espectroscópicas tais como RPE e absorção ótica junto com difração de raios-X permite uma completa descrição estrutural dos complexos.

Colaboradores: Nascimento, O.R. (IFQSC-USP), Baffa Filho, O. e Say, J.C. (FFCLRP-USP, Rib. Preto), Louro, S.W.R. (PUC/RJ).

Pesquisador: Téllez, S. Claudio Alberto

Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ)

Rua Marquês de S. Vicente, 225  
22.453 – Rio de Janeiro – RJ

Título: Microsínteses de Compostos Isótopo Substituídos de Elementos do Grupo IIB: Zn, Cd e Hg.

### 1. Estudo das condições de microsíntese para a substituição isotópica

1. Estudo das condições de microsíntese para a substituição isotópica  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  e  $M/^*M$  de complexos do tipo  $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^{m+}$ . Estrutura molecular. Espectroscopia IV e Raman e determinação de parâmetros físico-químicos de interesse.

2. Métodos estatísticos para determinação do campo de potencial em moléculas de alta simetria do tipo  $\text{MX}_4$  ( $M=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $X=\text{halogênio}$  ou outro grupo substituinte). Determinação de coeficientes de indução e estudo da transferibilidade destes coeficientes a sistemas mais complexos.

Colaboradores: Vidal, N. Cynthia, Cruspier, D'Ávila Lademir.

Pesquisador: Tfouni, Elia

Instituição: Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Departamento de Química  
Av. Bandeirantes, 3900  
14.049 – Ribeirão Preto – S.P.

Título: Química e fotoquímica de aminocomplexos de rutênio.

A linha de pesquisa de nosso grupo abrange a química e fotoquímica de amino complexos de rutênio (II) e (III) com ligantes nitrogenados insaturados. Estudam-se a síntese, caracterização, determinação de propriedades, de estruturas, solvatação, solvatocromismo, cinética, e as reatividades dos compostos. São utilizadas técnicas espectroscópicas, eletroquímicas, separação por troca-iônica, e fotoquímicas. Os projetos atualmente em desenvolvimento são:

a) Sistema  $\text{cis-Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}'^{2+}$ , em que L e L' são ligantes nitrogenados insaturados tipo piridina. Os resultados sugerem a interação dos dois ligantes heterocíclicos com 2 orbitais  $d_{\pi}$  do metal, ao invés de um. Foram estudadas as reações de fotossustituição neste sistema, tendo em vista ve-

rificar a extensão da aplicabilidade dos modelos de reatividade fotoquímica em compostos de coordenação. A extensão dos estudos a outros sistemas, como o cis-Ru(cyclam)  $L_2^{2+}$ , complexos mistos de polipiridinas, e mistos de polipiridinas e piridinas, está em fase exploratória inicial.

b) Complexos de Ru(II) com o macrociclo cyclam (1,4,8,11-tetraazacicloctadecano). Foi possível isolar complexos trans-RuCl(Cyclam) $L^+$ . Os resultados sugerem que além da relativamente insólita coordenação de um ligante saturado (cloreto) ao rutênio(II), a solvatação ocorre com a saída do ligante L insaturado. Os trabalhos devem prosseguir com compostos bissubstituídos e a fotoquímica desses sistemas.

c) Pentaaminas de rutênio(II) com cianopiridínicos. São utilizados diversos substituintes, e com o grupo ciano nas posições 2,3 e 4. Os estudos sugerem que estes compostos de rutênio(II) sofrem hidrólise em meio básico seguida de uma transferência eletrônica intramolecular, ao passo que em meio ácido, via oxidação, forma-se primeiramente rutênio(III) seguido de hidrólise. CNPq – FAPESP.

Colaboradores: Pavanin, Luiz Alfredo; Bento, Maria Lucia; Silva, Roberto Santana; Rocha, Zenis Novaes da; Giesbrecht, Ernesto; Naal, Zeki.

---

Pesquisador: Toma, Henrique E.

Instituição: Instituto de Química – Universidade de São Paulo  
Caixa Postal 20780, São Paulo, SP.

Título: Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos e Bioinorgânicos.

### 1. Química de Ferromacrocíclicos – Implicações em Sistemas Biológicos.

O estudo de compostos macrocíclicos de ferro vem sendo conduzido em nosso laboratório com ênfase nos derivados [14]tetraazatetraenos (Toma & Stadler, In. Chim. Acta, 86), bis(dimetilgloximatos) (Toma, Morino & Santos, Inorg. Chim. Acta, 85, Toma & Silva, Can.J.Chem., 86), e bases de Schiff conjugadas. O objetivo é voltado para a elucidação da estrutura eletrônica em função das interações no plano e nas ligações axiais, e para a compreensão da reatividade substitucional, catalítica e redox. As implicações do ponto de vista biológico são investigadas de forma paralela, em biomoléculas como o citocromo-c e proteínas-heme.

### 2. Química de Clusters e Complexos Polinucleares de Alta Simetria.

Sistemas polinucleares de alta simetria, ou que apresentem ligações metal-metal, vem sendo investigados com o objetivo de se elaborar protótipos de arquitetura molecular especialmente projetada por meio de ligantes de ponte, tipo pirazina, e de unidades periféricas de aminas de rutênio e cianoferratos. Núcleos simétricos, como o tris(bipirazil)rutênio(II), o cluster trigonal  $Ru_3(\mu\text{-oxo})(Ac)_6 L_3$  (L=pirazina, 4,4'-bipiridila), ou as tetrapiridilporfirinas metálicas, estão sendo estudados com maior interesse, em virtude de

suas propriedades catalíticas e foto-reatividade em processos de conversão de energia. Derivados modulares de alta simetria, com incorporação de até 6 unidades periféricas, já foram sintetizados e caracterizados por métodos espectroscópicos e eletroquímicos (Toma & Lever, Inorg. Chem., 86). Essas espécies poderão ser extremamente importantes em processos redox multieletrônicos, e na obtenção de novos condutores e semicondutores complexos.

### 3. Reatividade Química de Complexos $\pi$ -Retrodoadores ou em Estados Baixos de Oxidação.

Complexos metálicos que apresentam capacidade retrodoadora- $\pi$ , ou estados baixos de oxidação são de grande interesse do ponto de vista da reatividade química e catalítica, principalmente na presença de ligantes insaturados como  $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CN^-$ , sulfóxidos, e bases nitrogenadas de importância biológica. Nessa linha de pesquisa estão sendo estudados novos compostos de vanádio(II)/(III), sulfóxidos de rutênio(II), fosfinas de rutênio(II), e derivados diimínicos de Ru(EDTA), com ênfase nas propriedades cinéticas, espectroscópicas, eletroquímicas, e na ativação de ligantes coordenados.

Colaboradores: Morino, L.A., Stadler, E., Silva, A.C.C., Cipriano, C., Oliveira, D., Bolanos, A., Mattioli, P.D., Lellis, F.T.P.

---

Pesquisador: Tsunoda, Mitsukimi

Instituição: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Departamento de Química  
Rua Marquês de São Vicente 225 Gávea  
22.453 – Rio de Janeiro – RJ

Título: “Síntese e Caracterização de Derivados do Nióbio e Tântalo com Elementos do Grupo VI A”.

Estamos implementando no Departamento de Química da PUC-RJ uma linha de pesquisa sobre a química dos elementos do início das séries de transição, particularmente Nióbio e Tântalo. Objetivamos o desenvolvimento de processos sintéticos e a caracterização de novos derivados desses metais. Os compostos do Nióbio e Tântalo são de interesse pelas perspectivas de utilização na área de materiais e catálise.

Na área dos compostos moleculares estamos interessados na preparação dos derivados de Nióbio e Tântalo em estados de oxidação não usuais, obtidos a partir de haletos de Nb(V) e Ta(V) por redução, e estabilizados por ligantes contendo elementos do grupo VI A como átomos doadores. O processo de síntese de  $NbCl_5$  a partir do Nb metálico e Cloro já foi adaptado às condições disponíveis e estamos realizando estudos visando a preparação de complexos de Nb e Ta com ligantes como:  $(Me_3NCS_2)^-$ ;  $R-E_x-R$  R = alquila, arila E = S, Se, Te x = 1,2; /  $(NO)_4Fe_2S_2^{-2}$ .

Na área dos compostos de baixa dimensão sintéticos, foram preparados derivados do Nióbio e Tântalo com elementos do grupo VI A: S, Se, Te; por síntese térmica adaptada às condições disponíveis. Os compostos  $NbS_2$ ,  $NbSe_2$ ,

NbTe<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, TaTe<sub>2</sub> foram caracterizados por métodos gravimétricos. A determinação dos polítipos desses compostos está sendo realizada por difração de Raios-X. Estamos estudando a síntese de TaS<sub>2</sub> e desenvolvendo o processo de intercalação de cátions pela utilização de haletos de metais alcalinos por via úmida e térmica para preparar compostos do tipo: A<sub>x</sub>S<sub>y</sub>ME<sub>2</sub> A = metal alcalino, S = solvente, M = Nb, Ta, E = S, Se, Te.

Colaboradores: Moreira, Elisabeth L.; Moura, Luiza C.; Wypych, Fernando.

Financiamento: CNPq, FINEP, CAPES, PETROBRAS/CENPES.

Pesquisador: Tubino, Matthieu  
Instituição: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)  
Instituto de Química  
C.P. 6154  
13.081 – Campinas – SP  
Título: Estudos de Mecanismos de Reações Químicas

Nos estudos mecanísticos realizados em nosso laboratório, temos procurado esclarecer a ação do meio de reação nos processos químicos.

Como meio de reação compreende-se o solvente e as outras espécies aí presentes que apesar de não serem reativas interferem, de algum modo, no mecanismo.

Este tipo de estudo auxilia na elucidação não somente dos mecanismos de reações mas, também, na compreensão da "estrutura" da solução.

Presentemente estamos trabalhando com os complexos tris(2,2'-bipiridina) ferro II, tris(1,10-fenantrolina) ferro II e bis(2,2'-bipiridina) cobre I, cuja dissociação é estudada em diversas condições de meio.

No intuito de demonstrar mais claramente a influência de sais inorgânicos "inertes", sobre reações, estudamos a hidrólise do anidrido succínico na presença de diversos sais, em solução.

Contamos, no nosso laboratório, ainda, com a possibilidade de realizar cinéticas sob alta pressão, até 1000 atm, para a determinação do volume de ativação. Além disso, atualmente estamos trabalhando no aperfeiçoamento de um stopped-flow, projetado a partir do modelo publicado em Química Nova 8, 324 (1985). (FAPESP, CNPq).

Colaboradores: Beato, Maria I., Rossi, Adriana V., Magalhães, Maria E.A. de.

Pesquisador: Vicentini, Geraldo  
Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
C.P. 20.780  
05498 – São Paulo – SP  
Título: Química de Coordenação dos Lantanídeos

Compostos de adição entre sais dos lantanídeos, contendo ânions tais como: cloretos, brometos, iodetos, nitra-

tos, isotiocianatos, percloratos, perrenatos, hexafluorofosfatos, trifluoroacetatos, trifluorometanossulfonatos, picratos, etc. e ligantes contendo oxigênio como átomo doador, entre os quais se incluem: éteres cíclicos, amidas, amidas do fósforo, sulfóxido, aminóxidos e alguns de função mixta, vêm sendo preparados e caracterizados.

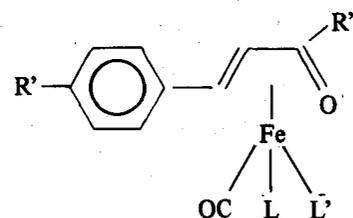
Para a caracterização são empregados: análise elementar, medidas de condutância eletrolítica, diagramas de raios-X, estudos estruturais de monocristais, espectros vibracionais, espectros eletrônicos de absorção e emissão e análise térmicas.

Pesquisador: Vichi, Eduardo J.S.  
Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Caixa Postal 6154  
13.081 – Campinas, SP

Título: Preparação, Estrutura e Reatividade de Organometálicos de Metais do Grupo 8B e seu Aproveitamento em Sínteses Orgânicas e Catalise.

### 1. Complexos de ferrocarbonilos com ligantes orgânicos $\alpha$ , $\beta$ -insaturados e ligantes de fósforo.

Nos últimos anos, temos nos dedicado bastante ao estudo de compostos do tipo abaixo.



R' = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl, Br, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

R'' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

X = O, NR, CR<sub>2</sub>

L, L' = CO, PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub> e fosfinas bidentadas

Dentre os compostos preparados destacamos (benzilidenoacetona)Fe(CO)<sub>2</sub>L(R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>; L = PR<sub>3</sub> ou P(ORh)<sub>3</sub>). Nestes compostos os estudos visam estabelecer relações entre sua estrutura e reatividade, e envolvem métodos espectroscópicos, cinéticos e eletroquímico, e cálculos de orbitais moleculares.

### 2. Substituições Aromáticas em Arenos Coordenados a ferrociclopentadienilo.

Temos estudado substituições nucleofílicas nos complexos (n<sup>6</sup>-clorobenzeno) (n<sup>5</sup>-ciclopentadienilo)ferro(II). Os estudos visam a preparação de novos arenos substituídos, por ativação do clorobenzeno pelo metal, e o estudo da cinética e do mecanismo das reações envolvidas.

### 3. Utilização de metais de transição e seus complexos como catalisadores.

Estamos iniciando pesquisas que envolvem a preparação e caracterização de carbonilos polinucleares e "clusters" metálicos ocluídos nas cavidades de zeólitos, e testes de atividade catalítica desses sistemas em relação a reações de Fischer-Tropsch e carbonilação. Estão sendo também estudados a redução de aldeídos e cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados a alcoóis insaturados, por transferência de hidrogênio de solventes protogênicos, catalisada por complexos de irídio.

Colaboradores: Stein, Edison; Furtado, Sandra T.F.; Nogueira, Vania M., Stumpf, Humberto O.; Gomes, Paulo C.B.; Pedroso, M.A.M.; Oliva, J.A.A.

Pesquisador: Yoshida, Inez Valéria Pagotto

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas  
Caixa Postal 6154  
13100 – Campinas – SP

Título: Química dos Organosilanos

Iniciei-me na química dos organosilanos no Laboratoire de Chimie Organique du Silicium da Université de Bordeaux I, França, participando de um grupo de trabalho voltado ao desenvolvimento de materiais compostos, sob a direção do Prof. Dr. Jacques Dunogues.

Neste período, trabalhei no desenvolvimento de novos precursores de polisilanos e polisilazanos, que por sua vez são precursores de fibras cerâmicas.

Os resultados da 1ª parte deste trabalho, permitiu com que fosse selecionado o catalisador do rearranjo de ligações Si-N, sendo sintetizado então o 1,3 dicloro-1,3 dimetil, 1-3 difenildisilazano, por uma nova rota sintética.

Posteriormente foram preparados alguns precursores de polímeros, dentre os quais o 1,3 bis(dimetilclorosilil)tetrametilclodisilazano,  $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2$ , considerado como um precursor potencialmente importante de polisilazanos.

Como parte de um programa relativo à síntese e caracterização de novos modelos de organosilanos, particularmente de compostos que apresentam delocalização de elétrons na cadeia carbônica e/ou características aromáticas, início no momento, o estudo das condições ideais para a sililação de compostos organometálicos aromáticos, do tipo do ferroceno, na tentativa de se obter compostos anelares análogos aos ferrocenofanos.

Colaborador: Itani, Wassila Jamil.

Pesquisador: Zinner, Léa Barbieri

Instituição: Universidade de São Paulo  
Instituto de Química  
Departamento de Química Fundamental  
Caixa Postal 20.780  
05498 – São Paulo – SP

Título: Preparação e Propriedades de Compostos com Elementos de Transição 4f

1. Síntese, propriedades e investigações físico-químicas de sais e complexos de elementos de transição tipo f. O estudo visa obter informações quanto aos números de coordenação mais frequentes, simetria e geometria das espécies, empregando técnicas tais como: medidas de condutância, espectros vibracionais e eletrônicos no estado sólido e em solução.

2. Estudos espectrais de absorção e emissão a diferentes temperaturas, para obter parâmetros relacionados com a natureza e basicidade dos ligantes, simetria e geometria pontual ao redor do íon central.

3. Determinações estruturais, empregando técnicas de difração de raios-X de monocristais. Correlações com os estudos dos espectros.

4. Utilizando técnicas de calorimetria exploratória diferencial, análise térmica diferencial, termogravimetria e titulações entalpimétricas estão sendo investigadas as propriedades termoanalíticas de compostos inorgânicos.

5. Preparação, propriedades e reatividade de compostos organometálicos tipo "sandwich", especialmente de elementos de transição f, sensíveis à umidade e ao oxigênio. Caracterização através de técnicas espectrais, incluindo espectros vibracionais e ressonância magnética nuclear.

Pesquisador: Zukerman-Schpector, Julio

Instituição: Universidade Federal de Alagoas  
Laboratório de Cristalografia e Físico-Química Estrutural  
Centro de Ciências Exatas e Naturais  
57000 – Maceió – AL

Título: Estruturas Moleculares de Complexos de Coordenação

1. Complexos de coordenação de metais de transição com  $\alpha$ -aminoisobutirato ( $\alpha$ -Aib):  $[\text{Ni}(\alpha\text{-Aib})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Ni}(\alpha\text{-Aib})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\alpha\text{-Aib})_2$ ;  $\{[\text{Zn}(\alpha\text{-Aib})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2[\text{Zn}(\alpha\text{-Aib})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$ .

Tanto nos complexos de níquel como no de cobre os átomos metálicos estão empacotados na forma de camadas, e estão conectados entre si por redes de ligações de hidrogênio. Esta distribuição dos átomos, no caso do cobre, faz com que os cristais apresentem um comportamento magnético bidimensional. Nos casos dos complexos de níquel apesar da diferença de simetria dos grupos espaciais em que cristalizam e no conteúdo de moléculas de água de cristalização, ambos cristais são formados por camadas essencialmente idênticas. O complexo de Zinco(II) merece especial atenção pois na cela unitária os dois átomos metálicos cristalograficamente independentes aparecem com números de coordenação 5 e 6 respectivamente. Sendo esta a primeira vez a ser reportada uma coordenação de bipirâmide trigonal para o Zinco(II) com ligantes que não são tridentados.

2. Complexos de coordenação de Cobre(I):  $\text{CuBr}(\text{bipy})$  ( $\text{P}\phi_3$ ) e  $[\text{CuBr}(\text{py}) (\text{P}\phi_3)]_2$

No trabalho onde são descritas as sínteses destes complexos os autores levantam a hipótese de que sendo monômeros em solução seriam dímeros no estado sólido. A elu-

cidação das estruturas cristalinas tridimensionais mostrou que o complexo com piridina (py) está na forma de um dímero e que o complexo com bipyridina (bipy) está na forma monomérica. Em ambos os casos o poliedro de coordenação ao redor do cobre(I) é um tetraedro, bem menos distorcido no caso do complexo com piridina devido aos menores requerimentos estéricos deste ligante quando comparado com a bipyridina. A distância Cu...Cu de 2.948(2)Å no dímero permitiu descartar qualquer interação significativa entre eles.

Colaboração: Estes trabalhos foram desenvolvidos em colaboração com os grupos de Química Inorgânica da UNESP (Araraquara) e do INTEC (Santa Fé, Argentina).

---