

## TÉCNICAS DE SÍNTESE EM ATMOSFERA INERTE

Oswaldo Luiz Alves

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, CP 6154, 13100 Campinas, SP

## I. INTRODUÇÃO

As técnicas de atmosfera inerte são muito utilizadas nas sínteses químicas, quando as substâncias manipuladas — reagentes e produtos — apresentam elevada sensibilidade ao ar. Esta sensibilidade se manifesta, geralmente, por decomposições e/ou hidrólises devidas à presença de umidade ou, ainda, por oxidações indesejáveis devidas à presença de oxigênio atmosférico.

A utilização de tais técnicas permitiram o desenvolvimento de várias áreas da química como, por exemplo: química de organometálicos — notadamente os carbonilos metálicos —; química dos hidretos de metais e não-metais; isolamento de complexos cujo metal se apresentava em estados de oxidação não-usuais; isolamento de compostos fortemente higroscópicos; isolamento de radicais livres; síntese, crescimento cristalino e manipulação de importantes materiais utilizados nas mais modernas tecnologias, tais como a microeletrônica, entre outras.

As facilidades necessárias à realização de sínteses onde a umidade e/ou oxigênio são fatores determinantes para a obtenção do composto desejado são: sistema de vácuo e uma vidraria intercambiável que permita a realização, em atmosfera controlada, das diferentes etapas, ou seja, adição dos reagentes, isolamento dos produtos, lavagem dos precipitados, recristalizações, etc.

Em alguns casos podem ser usadas as chamadas “câmaras secas”<sup>1</sup>. Entretanto, nossa experiência tem mostrado ser esta solução a mais indicada para transferências de substâncias sensíveis ao ar, de um recipiente ao outro, ou na preparação de amostras para medidas espectroscópicas, dado ao elevado consumo de gases inertes, tais como, nitrogênio ou argônio. Sem contar, ainda, que os solventes geralmente danificam irreversivelmente o material de que são fabricadas. A manutenção da baixa umidade, nestas câmaras, implica num gasto demasiado elevado de  $P_2O_5$ . É mister que se adicione, ainda, que o investimento na compra deste equipamento é bastante alto.<sup>2</sup>

Outra solução possível, que pode ser usada dependendo do grau de higroscopicidade das substâncias envolvidas é o uso de sacos plásticos infláveis, mais conhecidos como “glove-bags”: Aqui também o trabalho com reagentes e/ou solventes agressivos gera situações difíceis de serem contornadas.

Esta nota técnica objetiva a apresentação de informações básicas sobre as técnicas de síntese em atmosfera inerte, destinadas àqueles que pretendam se iniciar nestas como, também, salvo engano, contribuir para a diminuição da lacuna existente em nosso meio sobre tais técnicas.

## II. SISTEMA DE VÁCUO/GÁS INERTE (SVG)

A literatura descreve vários tipos de modelos de sistemas de vácuo, desde os mais simples àqueles considerados de múltiplos propósitos<sup>3-6</sup>. Na Figura 1 é apresentado o esquema de um SVG utilizado em nosso laboratório.

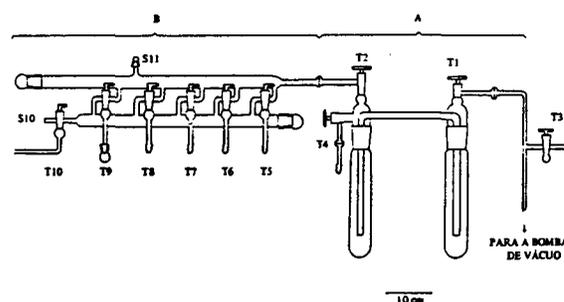


Fig. 1 — Esquema de um Sistema de Vácuo/Gás Inerte (SVG) utilizado em nosso laboratório.

O sistema em questão pode ser dividido em duas partes: *Parte A* onde se localizam basicamente os “traps” de proteção à bomba de vácuo e, *Parte B*, onde estão localizadas as torneiras pelas quais os recipientes podem ser evacuados, ou pode ser feita a introdução de gases inertes.

A *Parte A* é constituída de dois “traps” interligados, feitos com juntas  $\text{J } 45/50^7$ , onde se tem duas torneiras em ângulo reto. A torneira (T1) permite que seja feito vácuo nos “traps”, enquanto que a torneira (T2) interliga as *Partes A* e *B*. Quando a bomba de vácuo está em funcionamento, os dois “traps” estão mergulhados em gelo seco ou nitrogênio líquido, contidos em “dewars” de vidro espelhado ou de metal<sup>8</sup>. A torneira (T3) serve para “relaxar” o vácuo quando a bomba é desligada, enquanto que a torneira (T4) pode ser utilizada para a secagem ou destilação à vácuo de substâncias fortemente contaminantes, tais como:  $SbCl_5$ , benzonitrila, piridina, etc. Como se pode observar, esta parte do sistema pode ser removida para limpeza, com facilidade, uma vez que não é fixa, sendo conectada à bomba de vácuo e à *Parte B* do sistema através de juntas esféricas  $\text{J } 28/15^9$ .

No mercado nacional, encontram-se várias marcas de bombas de vácuo mecânicas, que podem ser utilizadas neste sistema, sendo que a escolha deve ser feita tendo-se em vista, basicamente, dois parâmetros: capacidade real de sucção e pressão total final. Os valores recomendáveis, consi-

derando-se o dimensionamento do sistema são, respectivamente,  $2,5 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ .<sup>10</sup>

A Parte B é constituída de dois ramais: o Ramal Superior, por onde é feito o vácuo, e o Ramal Inferior, por onde são introduzidos os gases inertes. Estes ramais são interconectados através de torneiras de três vias (T5-T9) que permitem que se faça, ora vácuo, ora introdução de gás nos recipientes. A estas torneiras são conectados tubos de plástico reforçados, flexíveis, que permitem a realização das operações descritas nas secções subseqüentes<sup>11</sup>. As torneiras utilizadas devem ser muito bem ajustadas, objetivando-se minimizar os vazamentos<sup>12</sup>. Conforme as necessidades o sistema pode ter quatro ou mais "saídas", entretanto, é sempre interessante ter numa das torneiras (T9) uma junta cônica  $\text{T} 14/20$  ou  $\text{T} 14/35$  para eventuais trabalhos com gases ou com solventes que possam atacar o tubo de conexão de plástico.

O nitrogênio, ou outro gás inerte utilizado, é introduzido no sistema através da torneira (T10), após ter passado por um sistema para eliminação de umidade, como apresentado na Figura 2. A saída (S10) pode ser utilizada para "relaxar" a pressão positiva da linha, ao passo que a saída (S11) pode ser conectada a um dispositivo para a medida do vácuo. Tal dispositivo pode ser um manômetro de mercúrio ou medidores eletrônicos do tipo Pirani<sup>13</sup>.

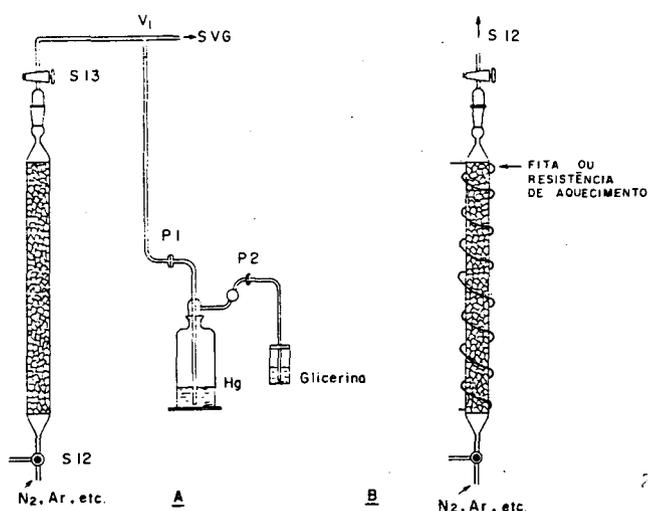


Fig. 2 - Sistemas para o Tratamento do Gás Inerte. (A) Torre de Secagem e Circuito de Proteção/Borbulhamento. (B) Torre com Catalizador BTS para a Eliminação de Oxigênio.

O sistema para tratamento do gás, apresentado na Figura 2 A, é constituído de uma coluna de secagem de  $\sim 60 \text{ cm}$  de comprimento com  $\sim 4 \text{ cm}$  de diâmetro interno, preenchida com sílica gel granulada, ativada. O gás, após secagem, passa pelo tubo em forma de T (VI), sendo que parte se dirige para o SVG e parte para o circuito de proteção/borbulhamento. Este circuito é constituído por um frasco lavador contendo mercúrio, tendo na saída um tubo de plástico cuja extremidade fica mergulhada num recipiente contendo glicerina ou óleo mineral. Para se evitar a passagem de mercúrio ao recipiente contendo glicerina, ou o refluxo para o sistema, são colocadas duas placas porosas nº 2 (porosidade média), respectivamente P1 e P2<sup>14</sup>.

Para as situações onde se tem que trabalhar em ausência de oxigênio, pode ser utilizada uma coluna, com as mesmas dimensões que a de secagem, preenchida com catalizador BTS<sup>15</sup>. Esta coluna, porém, deve trabalhar aquecida, já que a performance do BTS depende da temperatura. Para tanto pode-se utilizar uma resistência enrolada na coluna ou fitas de aquecimento comerciais<sup>16</sup>. Neste caso, o gás passa primeiro pela coluna BTS, para a eliminação do oxigênio residual e, depois, pela coluna de secagem, antes de atingir o SVG.

### III. VIDRARIA TIPO SCHLENK

Conforme mencionado na Introdução, este tipo de vidraria consiste de um conjunto de recipientes e conexões de vidro dotadas de juntas cônicas que permitem o intercâmbio, na realização da síntese, de todas as partes do conjunto. Esta característica faz com que as operações possam ser realizadas, ou sob vácuo ou sob atmosfera controlada, desde que esta vidraria esteja conectada ao SVG. Vários autores descrevem as partes básicas deste conjunto, contudo, geralmente, são feitas adições para atender a algum tipo particular de síntese<sup>17</sup>.

Na Figura 3 são apresentados vários tipos destes recipientes.

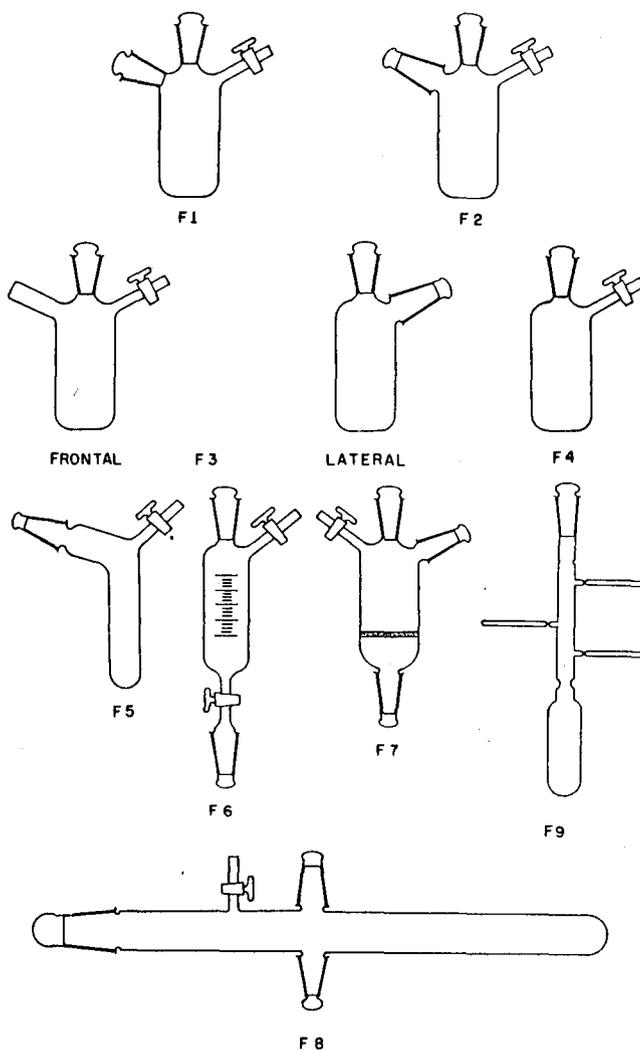


Fig. 3 - Conjunto de Vidraria Schlenk com Peças Adicionais.

As peças são construídas em vidro Pirex, com diâmetro de ~30-40 mm e uma altura de ~120 mm (do fundo até a junta). De maneira geral são usadas juntas cônicas  $\text{F } 14/35$  ou  $\text{F } 14/23$  e torneiras para vácuo de boa qualidade<sup>18</sup>.

Os recipientes *F1*, *F2* e *F3* são, geralmente, utilizados como frascos de reação. A diferença entre *F1* e *F2* dá-se somente com relação à saída lateral onde se tem, respectivamente, junta “fêmea” e junta “macho”. No caso do *F3*, além da saída lateral, tem-se uma saída onde pode ser soldado um “break-seal”. O recipiente *F4* é utilizado como frasco coletor; o *F5*, para transferir amostras sólidas e o *F6* para adição de soluções ou solventes. As operações de filtração são feitas através do *F7*, que utiliza uma placa porosa, de porosidade média ou fina. Para a sublimação de pequenas quantidades de substâncias sólidas utiliza-se o sublimador *F8*. A “árvore” *F9* permite o armazenamento dos produtos das reações em ampolas ou tubos, que podem ser selados sob vácuo.

Pelo fato de todas as juntas e torneiras serem lubrificadas com graxa de silicone para vácuo, deve-se sempre cuidar para que não haja contacto destas com os solventes, reagentes ou produtos, nas operações de transferência. Desta forma, as operações devem ser feitas, sempre que possível, de juntas “machos” para juntas “fêmeas”.

#### IV. ALGUNS EXEMPLOS DE OPERAÇÕES

Nesta secção serão descritos, sucintamente, alguns exemplos de operações que podem ser realizadas com a conjugação do SVG e da vidraria tipo Schlenk.

##### a) Transferência de reagentes sólidos higroscópicos

Quando os reagentes apresentam estas características, podem ser pesados utilizando-se o recipiente *F5*. A transferência do material é feita em câmara seca ou “glove-bag” e, após, este é colocado no SVG, para secagem, pelo tempo necessário. Em seguida a substância é transferida para o frasco de reação, por exemplo, *F2*, sendo mantido sob vácuo (Figura 4).

Para o caso dos reagentes serem sublimáveis, pode-se utilizar o sublimador *F8* onde, na saída inferior, é acoplado o frasco de reação *F2*. Na operação de sublimação, Figura 5, coloca-se o material através de um tubo de vidro na extremidade do sublimador (A). Com aquecimento, através de uma pistola de ar quente<sup>19</sup>, o material é sublimado até as proximidades da saída onde está o frasco *F2* (B). A transferência do material sublimado para este é feita sob atmosfera inerte, através de uma espátula de vidro que retira o material que ficou retido nas paredes do sublimador (C). Após esta operação admite-se gás inerte pela torneira do frasco *F2* e desacopla-se o sublimador. Em seguida, tampa-se o frasco *F2* e faz-se vácuo. Utilizando-se este tipo de procedimento podem ser sublimadas e transferidas, com certa facilidade, substâncias como  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , etc., que são bastante higroscópicas. Às vezes, o interesse está em ampolar substâncias sob vácuo. Neste caso, acopla-se à saída do sublimador uma junta contendo uma ampola, transfere-se a substância conforme descrito an-

teriormente e, em seguida, faz-se vácuo no sublimador e a ampola é selada como apresentado na Figura 5-D.

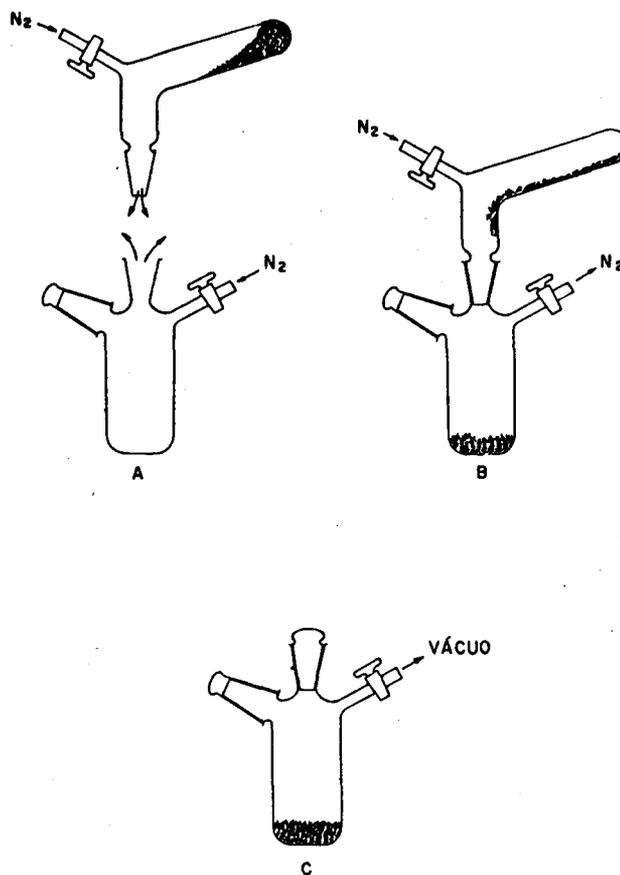


Fig. 4 — Esquema para a Transferência de Substância Sólida Higroscópica.

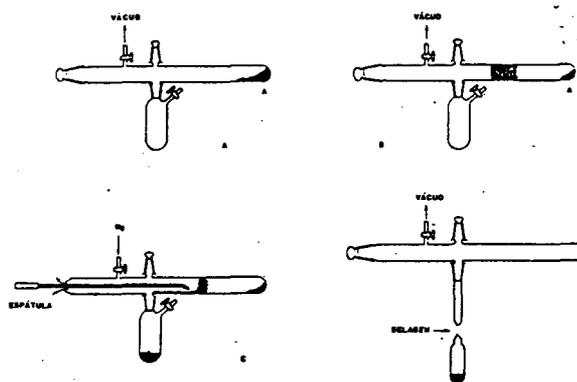


Fig. 5 — Esquema para a Sublimação, Transferência para o Frasco de Reação e Ampolagem de Sólidos Sublimáveis.

##### b) Transferência de reagentes líquidos higroscópicos

A transferência de reagentes líquidos, fortemente higroscópicos, para o frasco de reação, pode ser feita de duas maneiras, contudo, ambas utilizam-se do sistema de destilação a vácuo *F10*. No primeiro caso, numa das saídas do sistema de destilação é acoplado o frasco de adição calibrado, *F6*;

este, por sua vez, é acoplado a *F2* podendo a transferência ser realizada. Algumas vezes, tem-se que preparar uma solução do reagente. Neste caso, mediante a introdução do gás inerte em *F6*, desconecta-se este do sistema de destilação *F10* e introduz-se a quantidade de solvente desejada. Em seguida transfere-se a solução para o frasco de reação sob atmosfera de gás inerte.

A outra alternativa para esta transferência é a utilização de "break-seals", como mostrado na Figura 6.

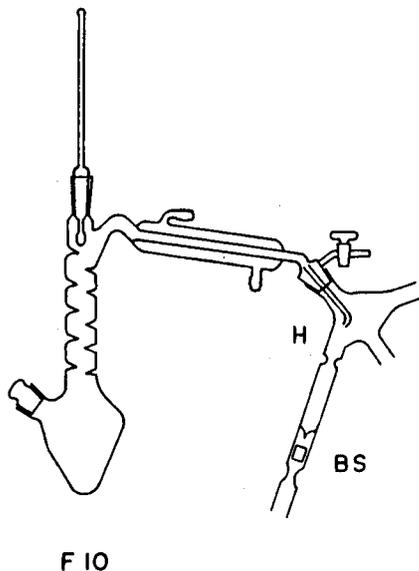


Fig. 6 - Sistema para Destilação a Vácuo com "Break-seal".

O líquido é destilado a vácuo para um "break-seal" (BS) previamente calibrado, soldado numa das extremidades do distribuidor H. Após ter sido atingido o volume desejado, sob vácuo, o BS é selado a fogo no estrangulamento superior. Em seguida, o BS é soldado na saída do frasco de reação *F3*, como mostrado na Figura 7.

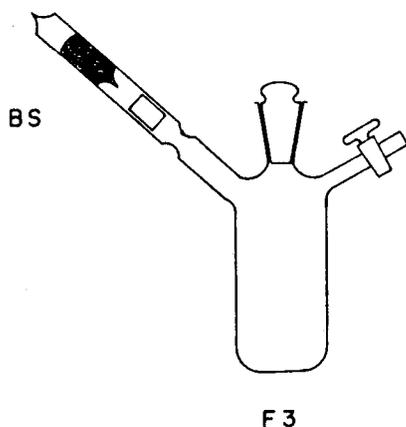


Fig. 7 - Transferência de Líquidos do "Break-Seal" para o Frasco de Reação.

Com o frasco de reação sob vácuo<sup>20</sup> e resfriado, através de um ímã externo faz-se movimentar o ímã interno quebrando-se a ponta do "break-seal" e liberando-se o líquido destilado que se congela no interior do *F3*. Sob atmosfera

inerte pode ser adicionado solvente, para o caso de desejar-se uma solução.

Algumas vezes, um reagente *A* (sólido, líquido ou solução) já se encontra no interior do frasco de reação e deseja-se introduzir o reagente *B* (líquido ou solução) que não é muito higroscópico. Para isto, utiliza-se uma seringa hipodérmica, com agulha longa, sob forte corrente de gás inerte (Figura 8). Tal procedimento pode, também, ser usado na adição rápida dos solventes mais comuns como tetracloreto de carbono, clorofórmio, diclorometano, etc. Se houver necessidade da adição ser feita lentamente, convém utilizar o funil de adição *F6*.

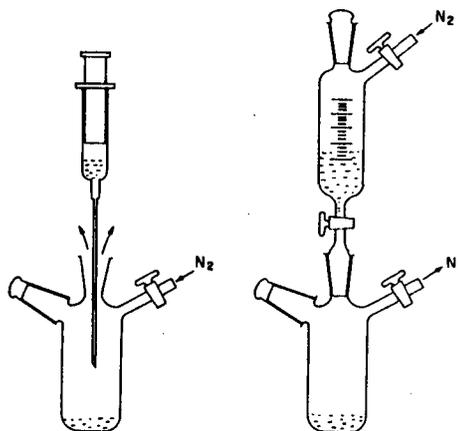


Fig. 8 - Preparação ou Transferência de Soluções para o Frasco de Reação.

#### c) Isolamento de precipitados higroscópicos ou sensíveis ao ar

Pela adição dos reagentes, pela adição de um segundo solvente ou, ainda, pela evaporação de parte do solvente, pode haver a formação de um precipitado. O isolamento deste precipitado geralmente é uma etapa crítica da síntese. Na Figura 9 é mostrado um conjunto de etapas para este isolamento.

Admitindo-se uma corrente de gás inerte pela torneira do frasco de reação (*F2* ou *F3*) conecta-se a este o filtro *F7* que, por sua vez, está conectado a um frasco coletor *F4* (A). Gira-se lentamente o sistema de modo que o precipitado e a solução sejam transferidos para o filtro (B). Interrompe-se o fluxo de gás inerte introduzido pela torneira de *F1* ou *F3* e passa-se a admitir o gás inerte pela torneira do filtro podendo, assim, ser retirado o frasco de reação, em cujo lugar é colocada uma tampa. Após todo o filtrado ter passado para o coletor pela ação do gás inerte, necessitando-se uma lavagem do precipitado, esta pode ser feita fechando-se a torneira do frasco coletor e introduzindo-se o solvente desejado, sob atmosfera inerte, utilizando-se a saída lateral ou a saída superior do filtro.

Para o caso de haver necessidade de se recrystalizar o composto isolado basta, sob atmosfera inerte, trocar o frasco coletor *F4* pelo frasco de reação *F2*, dissolver o precipitado e repetir o procedimento de isolamento, integralmente. Caso contrário, no lugar do frasco coletor *F4* é colocada uma tampa sendo, em seguida, feito vácuo no sistema atra-

vés da torneira do filtro *F7* para a secagem do composto (C). Em algumas circunstâncias é necessário triturar o sólido. Para a realização desta operação basta admitir gás inerte no sistema e fazer a trituração utilizando-se um bastão de vidro e resubmetendo-se o sistema ao vácuo<sup>21</sup>.

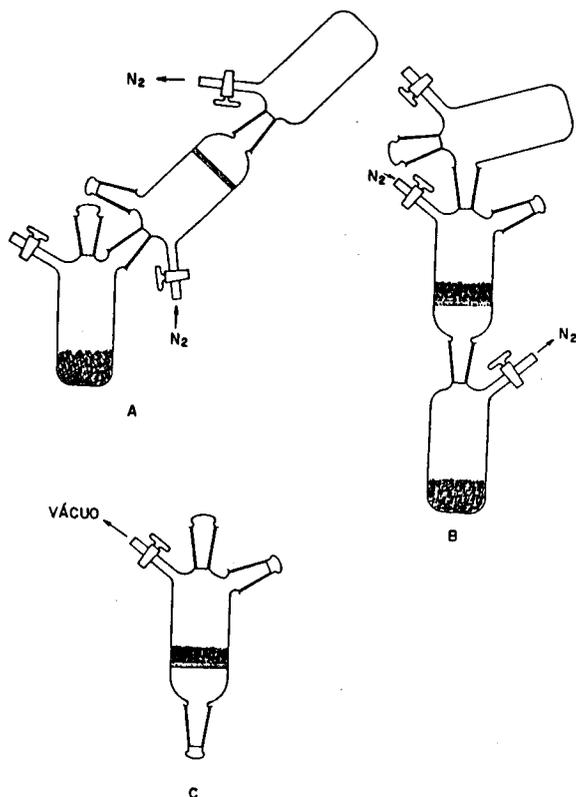


Fig. 9 – Esquema para Filtração, Lavagem e Secagem dos Precipitados.

Para armazenar o composto isolado pode ser utilizado o esquema mostrado na Figura 10. Para isto, acopla-se, sob atmosfera inerte, a “árvore” *F9*. O composto é transferido para ampolas ou capilares que são selados sob vácuo.

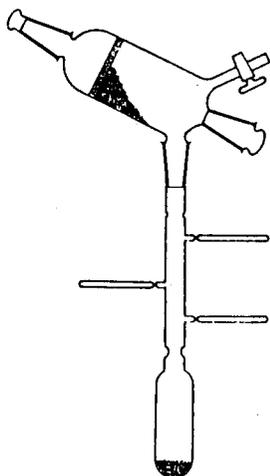


Fig. 10 – Esquema para a Transferência dos Precipitados para Ampolas ou Tubos.

## V. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A realização destas diferentes etapas, de maneira seqüencial, permite a síntese e o isolamento de substâncias fortemente higroscópicas ou sensíveis ao oxigênio. Desde a transferência e adição dos reagentes, do tempo de espera para que a reação se complete, do isolamento e purificação até o fechamento das ampolas e capilares, a atmosfera pode ser rigorosamente controlada. Como exemplo da performance destes procedimentos, tem-se o complexo altamente higroscópico  $(\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3)_2$ , onde a última etapa da síntese consistiu em transferir, sob vácuo e utilizando-se a “árvore” *F9*, o produto, para um capilar com o qual foi obtido o espectro Raman<sup>22</sup>. Esta é uma das poucas maneiras de se obter dados vibracionais confiáveis para estes tipos de compostos, já que os espectros infravermelhos mostram sinais evidentes de hidrólise.

Através do uso destas técnicas se tem preparado um número muito grande de compostos, tais como:  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ <sup>23</sup>,  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ <sup>23</sup>,  $\text{ZnX}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ <sup>24</sup>;  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{CD}_3\text{CN}$ <sup>25</sup>;  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ,  $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>26</sup>;  $\text{CoX}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ <sup>27</sup>;  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{TaCl}_5 \cdot \text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CD}_3\text{CN}$ <sup>28</sup>, entre outros.

De uma maneira geral os procedimentos de síntese em atmosfera inerte não são muito diferentes dos aqui apresentados. Acreditamos que com os esquemas e indicações desta nota técnica tenha sido possível passar aos interessados os princípios que permitirão a solução de problemas específicos que, por ventura, não tenham sido aqui tratados.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Yoshitaka Gushikem pela oportunidade de podermos ter tido contacto com estas técnicas no início de nossa formação acadêmica e ao Prof. Yoshiyuki Hase pelas valiosas colaborações e sugestões na realização de algumas destas sínteses.

## Referências Bibliográficas e Notas

- <sup>1</sup> Também conhecidas como “caixas de luvas”.
- <sup>2</sup> Preço US\$ 6.000 dollars. Fabricada pela firma Labcon, (USA).
- <sup>3</sup> D.F. Shriver, “The Manipulation of Air-Sensitive Compounds”, McGraw-Hill, N.Y. (1969).
- <sup>4</sup> W.L. Jolly, “Synthetic Inorganic Chemistry” Prentice-Hall, N. Jersey (1960).
- <sup>5</sup> R.T. Sanderson, “Vacuum Manipulations of Volatile Compounds”, Wiley, N.Y. (1948).
- <sup>6</sup> G. Brauer, “Química Inorgânica Preparativa”, Editorial Reverté, Barcelona (1958).
- <sup>7</sup> Notação americana para juntas cônicas: o primeiro número corresponde ao diâmetro interno da extremidade da junta “fêmea” e o segundo ao comprimento da parte esmerilhada. Fabricante: Vidrolabor S/A, São Paulo, SP.

As referências aos nomes de firmas que aparecem nas notas são simplesmente indicativas sem qualquer conotação de natureza comercial.

- <sup>8</sup> Os "dewars" de vidro podem ser encontrados com facilidade no mercado. Os de metal são fabricados pela firma Criometal S/A, Campinas, SP.
- <sup>9</sup> Notação americana para juntas esféricas: o primeiro número corresponde ao diâmetro externo da junta "macho" e o segundo ao diâmetro do orifício. Estas juntas são justapostas, utilizando-se grampos de metal.
- <sup>10</sup> Fabricantes: Edwards do Brasil, São Paulo, SP; Indústria Brasileira de Bombas de Vácuo, IBAV, São Carlos, SP.
- <sup>11</sup> Podem ser utilizados tubos denominados "Tygon", ou tubos de plástico reforçados conhecidos no mercado como referência PT-250, fabricados pela firma Stiraflex, São Paulo, SP.
- <sup>12</sup> É importante a utilização, nas torneiras, de graxas para vácuo. Recomenda-se o uso de graxas com baixos valores de pressão de vapor, como as graxas de silicone Merck ou do tipo Apiezon T ou H.
- <sup>13</sup> Vide nota 10.
- <sup>14</sup> As torneiras T5-T9 devem ser abertas lentamente quando da introdução do gás inerte, sobretudo, se estiver sendo utilizados recipientes evacuados de grande volume.
- <sup>15</sup> F.R. Meyer and G. Ronge, *Angew. Chem.*, **52**, 637 (1937).  
Este produto é comercializado pela firma BASF. 100g deste catalizador pode remover cerca de 0,4 litros de oxigênio, na temperatura ambiente, e 2,0 litros, na temperatura de 150°C.
- <sup>16</sup> Fabricante: Fisaton Ltda., São Paulo, SP.
- <sup>17</sup> Boletim Técnico da Ace Glass Inc., nº 570, Vineland, N.J. (USA).
- <sup>18</sup> Tanto as juntas quanto as torneiras devem ter suas partes numeradas e serem reesmerilhadas, utilizando-se mistura de glicerina e pó de polimento fino, sempre que necessário.
- <sup>19</sup> Recentemente lançado no mercado, este equipamento pode atingir temperaturas próximas de 500°C. Fabricante: Bosch Ferramentas, Campinas, SP.
- <sup>20</sup> Geralmente, antes das operações, os sistemas são aquecidos com a pistola de ar quente, sob vácuo, para eliminação da umidade residual que por ventura possa estar retida nas paredes dos recipientes.
- <sup>21</sup> Esta operação deve ser feita cuidadosamente visto que o sólido, finamente dividido, pode ser aspirado, com isto contaminando as borrachas e todo o sistema de vácuo. Recomenda-se, nestes casos, a utilização de uma conexão Kjeldah entre o SVG e a vidraria Schlenk.
- <sup>22</sup> O.L. Alves and Y. Hase, resultados não publicados.
- <sup>23</sup> Y. Gushiken, O.L. Alves, Y. Hase and Y. Kawano, *J. Coord. Chem.*, **6**, 179 (1977).
- <sup>24</sup> Y. Hase and O.L. Alves, *J. Mol. Struct.*, **50**, 293 (1978).
- <sup>25</sup> Y. Hase and O.L. Alves, *Spectrochim. Acta*, **37A**, 711 (1981).
- <sup>26</sup> Y. Hase and O.L. Alves, *Spectrochim. Acta*, **37A**, 957 (1981).
- <sup>27</sup> O.L. Alves and Y. Hase, *Spectrosc. Letts.*, **15**, 423 (1982).
- <sup>28</sup> Y. Hase, O.L. Alves and I.V.P. Yoshida, *An. Acad. Bras. Ciênc.* **51**, 93 (1979).

## TESES

---

Relação de Teses de Química (mestrado e doutorado) defendidas no Brasil durante o ano de 1986. Solicitamos aos interessados na divulgação que enviem a Editoria de Química Nova os seguintes dados: Título da tese, nome do autor, tipo (mestrado ou doutorado), nome do orientador, data da defesa, instituição e endereço postal.

As pessoas que se interessarem pelas teses divulgadas poderão se dirigir diretamente ao autor e/ou orientador.

Abreviações:

A = autor; O = orientador; M = tese de mestrado; D = tese de doutorado; (data) = data de defesa.

### SÃO PAULO

#### UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "Julio de Mesquita Filho"

Instituto de Química - CP 174 14800 - Araraquara (SP)

01/86 - "Complexos de Níquel (II) com Trifenilarsinóxido"

A: Luiz F.C. de Oliveira; O: Antonio C. Massabni; M; 3/7/86.

02/86 - "Síntese, Separação e Reatividade de Atropisômeros de Porfirinas 2-N-Piridil Alquiladas"

A: Ynara M. Idemori; O: Osvaldo A. Serra; M; 31/7/86.

03/86 - "Sistema Cobalto (II) - Trifenilfosfinóxido. Contribuição ao Estudo das Interações do Íon Cobalto (II) com Hálitos e Ligantes Orgânicos monodentados, em meio acetônico"

A: Márcia H.M. Pacciullo; O: Manuel M. Ortega; M; 26/8/86.

#### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - Instituto de Química - CP 6154; 13081 - Campinas (SP)

04/86 - "Estabilidade Coloidal de Etanossóis de (hidr)óxidos de Ferro (III)".