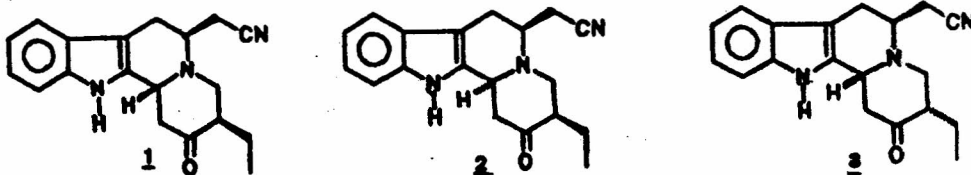


90-D.2.3 RMN-¹³C DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO DA β-CICLODEXTRINA COM ÁCIDO FENILPROPIÓLICO E COM ÁCIDOS CINÂMICOS. Sebastião F. Fonseca e Oswaldo Aiyse (Departamento de Química Orgânica e Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP).

Os complexos de inclusão da β-ciclodextrina com ácido fenilpropíolico e com ácido cinâmico, ácido 4-metoxicinâmico e ácido 3,4-dimetoxicinâmico foram preparados e caracterizados através de várias técnicas analíticas (análise química, análise térmica, espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X) que foram também aplicadas aos componentes individuais dos complexos e respectivas misturas mecânicas. A análise de RMN-¹³C do complexo com ácido fenilpropíolico mostrou que os deslocamentos químicos da β-ciclodextrina foram afetados nas posições 1, 3, 5 e 6, apresentando proteção ou desproteção de 0,15 a 0,25 ppm. No ácido fenilpropíolico, dos carbonos do grupo fenila, somente C-2' e C-4' mostraram leve proteção. Mudança significativa foi observada, entretanto, no deslocamento químico do carbono β do sistema acetilênico, que mostrou proteção de 2,9 ppm no ácido complexado. A análise de RMN-¹³C dos complexos com os ácidos cinâmicos mostrou que os carbonos do sistema olefínico são pouco sensíveis ao efeito de complexação, observado no complexo com o ácido fenilpropíolico, mesmo com a introdução de substituintes oxigenados no anel aromático. (CNPq, FINEP).

91-D.2.3 ANÁLISE CONFORMACIONAL DE SISTEMAS INDOLOQUINOLIZIDÍNICOS. Raquel M. Braga e Francisco A.M. Reis (Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UNICAMP), Yoshiyuki Hase (Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP) e Eduardo E. Castellano (DFCM, Instituto de Física e Química; USP - São Carlos).

A análise estereoquímica de sistemas indoloquinolizidínicos tem sido objeto de inúmeros trabalhos, que buscam critérios para estabelecimento da configuração relativa destes sistemas. Na presente comunicação, fazemos um estudo através de RMN-¹H de alta resolução (400 MHz) e RMN-¹H bidimensional (300 MHz), (correlação homonuclear ¹H-¹H), associada ao emprego de cálculos teóricos (MM2), de três diastereoisômeros 1, 2, 3. A combinação destes métodos permitiu a determinação da configuração relativa destas 3 cetonas 1, 2, 3. Através de difração de Raio-X confirmamos a configuração relativa de 1.



92-D.2.3 REATIVIDADES DA HIDRAZINA E HIDROXILAMINA EM REAÇÕES S_N2AR COM OS CÂTIÕES 2- E 4-CLORO-1-ALQUILPIRIDÍNIOS. Paulo José Samenho Moran, Francisco Adão de Camargo e Eugênia Cristina Souza Brenelli (Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas).

Hidrazina e Hidroxilamina são importantes nucleófilos que apresentam efeito-σ nas reações S_N2AR. O objetivo deste estudo é examinar as reatividades destes nucleófilos em reações S_N2AR com os cátions 1-alkilpiridínicos cloro substituídos nas posições 2 e 4, i.e., iodeto de 2-cloro-1-metilpiridínio (I), tetrafluoroborato de 2-cloro-1-etilpiridínio (II), iodeto de 4-cloro-1-metilpiridínio (III) e tetrafluoroborato de 4-cloro-1-etilpiridínio (IV). Os valores das constantes de velocidades das reações foram determinadas numa faixa de temperatura entre 15 e 35°C, nas mesmas condições experimentais relatadas em Moran & Souza, Ciência e Cultura, 38, supl., 514 (1986). Nota-se que a hidrazina foi cerca de 10 vezes mais reativa do que a hidroxilamina, com os cátions 2-cloro- porém cerca de 25 vezes mais reativa com os cátions 4-cloro-substituídos. De uma maneira geral, os cátions 2-cloro- foram mais reativos que os 4-cloro-substituídos devido a fatores entálpicos, uma vez que os fatores entrópicos favorecem a ordem reversa.

Tabela. Parâmetros cinéticos.

Substrato	NH ₂ OH			NH ₂ NH ₂		
	k _{250C} ^a x 10 ⁻³	ΔH ^b	ΔS ^c	k _{250C} ^a x 10 ⁻³	ΔH ^b	ΔS ^c
I	3,59	58,6	-95,1	38,1	56,3	-83,3
II	2,07	61,9	-88,8	21,9	57,4	-84,3
III	1,08	66,4	-79,2	26,8	60,7	-71,4
IV	0,919	76,8	-45,6	24,6	61,5	-69,5

^a l.mol⁻¹ s⁻¹; ^b kJ.mol⁻¹; ^c J.mol⁻¹.K⁻¹.

(CNPq)

Campo	Dado
****	Documento 1 de 1
No. Registro	000791734
Tipo de material	TRABALHO DE EVENTO-RESUMO PERIODICO - NACIONAL
Entrada Principal	Braga, R M (*)
Título	Análise conformacional de sistemas indoloquinolizidinicos.
Imprenta	São Paulo, 1989.
Descrição	p. 428.
Autor Secundário	Reis, F A M (*)
Autor Secundário	Hase, Y (*)
Autor Secundário	Castellano, Eduardo Ernesto
Autor Secundário	Reunião Anual da SBPC (41. 1989 Fortaleza)
Fonte	Ciência e Cultura, Sao Paulo, v. 41, n. 7 supl., p. 428, jul. 1989
Unidade USP	IFQSC-F -- INST DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
Localização	IFSC PROD001149