

RRKM THEORY APPLIED TO THE UNIMOLECULAR DECOMPOSITION OF ETHANOL UNDER MULTIPHOTON EXCITATION — HARRALD

VICTOR LINNERT AND JOSÉ MANUEL RIVEROS — *Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP* — Chemical Reactions initiated by vibrational multiphoton excitation in gaseous ethanol, in the pressure range of 0.1 to 10 torr, suggest that several primary processes may become competitive. At low pressures, the molecular elimination of water predominates: $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$, which is in agreement with the fact that this process has the lowest activation energy. At the higher pressures, and at higher laser intensities, there is a significant contribution from the process $C_2H_5OH \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot CH_2OH$, which is the only one observed in conventional pyrolysis at 624 K. An attempt to understand this behavior has been developed by calculating the rate constant of both processes according to the RRKM theory. The calculation made use of the procedure outlined by P. J. Robinson and K. A. Holbrook (*Unimolecular Reactions*, Wiley, 1972) of step by step integration with increasing energy. The values for the density of vibrational-rotational states and energy density were obtained by the counting method of Whitten and Rabinovitch. The transition state for the elimination channel was modelled as a 4-center activated complex with geometrical parameters similar to the initial molecule. This yields and A factor of $9.79 \times 10^{12} s^{-1}$. The activation energy for this reaction is estimated at 65 kcal/mol, and the rotational partition functions are assumed to be the same for the reacting molecule and the transition state. The C-C bond breaking process was initially viewed as the result of a diatomic activated complex dissociating into atoms with the masses of the fragments. One internal rotation was considered for the transition state, and the activation energy was assumed to be 82 kcal/mol. The calculations of such models reveal that at low pressures, the elimination channel is in fact the primary process while, at higher pressures (log $P > 2$), the bond breaking process become the dominant reaction channel. — (11 de agosto de 1987).

MECHANISTIC ASPECTS OF THE REACTION OF TCNQ WITH ANILINES — OMAR A. EL SEUD AND PAULA P. BROTERO, presented by LUCIANO DO AMARAL —

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 01498 São Paulo, SP — The reaction of the dye 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) with p-X-aniline (X = chloro, ethoxy, hydrogen, methoxy, methyl) in organic solvents (benzene, dichloroethane, dichloromethane, dioxane, and THF) was studied spectrophotometrically. The obtained data (rate constants, activation parameters, the Hammett ρ value) suggest that the reaction proceeds via the intermediate formation of electron donor-acceptor complex between the dye and the aniline, followed by a 1,6-addition reaction to give a zwitterionic species, from which 7-substituted TCNQ-derivative (I) is obtained by loss of HCN. Deprotonation of (I) precluded the study of its transformation into

7,7-disubstituted TCNQ-derivative. This problem was surmounted, however, by using 7-morpholino-7,8,8-tricyanoquinodimethane (which does not carry an ionizable hydrogen) as a model for (I). Compared to the reaction of TCNQ with p-ethoxyaniline, the morpholino derivative reacts at a remarkably slower rate, due to electronic and steric factors. — (11 de agosto de 1987).

PROTOTROPIC EXCITED-STATE DISSOCIATION IN AQUEOUS UREA SOLUTIONS* — MÁRIO J. POLITI AND HERNAN CHAIMOVICH —

Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 01498 São Paulo, SP — Direct measurement of water activity at charged interfaces is seldom possible. In these systems, at equilibrium, the electrochemical potential (μ_e) of any component must be constant throughout. Furthermore when interfacial potential (ψ) is not zero ($\mu_e = \mu + Z e \psi$) the chemical potential (μ) and consequently the activity, can vary with distance from the interface.

Difficulties in obtaining interfacial water activity (a_{wi}) are two fold. First, the exchange between water molecules (bulk & charged interface) is fast; and second, the amount of bulk water is usually much higher than that at the interface. An alternative approach to direct measurement is to determine another property which correlates with water activity (a_w). The rate constant of the prototropic dissociation (k^{off}) of singlet excited state of aromatic alcohols has been shown to correlate with a_w in simple electrolyte solutions.

This parameter (k^{off}) was employed to obtain apparent a_{wi} values of reversed micelles, using probes with net charges that allowed differential statistical positioning with respect to the charged interface (M. J. Politi and H. Chaimovich, *J. Phys. Chem.*, 90, 282 (1986)). In order to verify the general significance of k^{off}/a_w relationships we decided to investigate systems on which a_w was varied with agents which were not simple salts.

In this communication we report that measurements of k^{off} in aqueous urea solution (up to 3 molar urea), were independent of a_w . k^{off} values in NaCl/urea solutions of same a_w (iso- a_w) depended on the relative amount of NaCl and urea. These observations indicated that k^{off} is not directly correlated with a_{wi} . Questions about pH, pKa and others at charged interfaces remain therefore open. — (11 de agosto de 1987).

ENCONTRO DE OVOS DE ANCILOSTOMÍDEOS EM COPRÓLITOS HUMANOS DATADOS DE 7.230 ± 80 ANOS, PIAUÍ, BRASIL — L. F. FERREIRA, A. ARAUJO, U. CONFALONIERI, M. CHAME E B. M. RIBEIRO, credenciados por FERNANDO DIAS DE ÁVILA PIRES —

Fundação Osvaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ — O encontro de ovos de ancilostomídeos em coprólitos humanos datados de 7.200 anos, coletados no sítio arqueológico do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada, no sudeste do estado do Piauí, possi-

* This work was supported by grants from FAPESP, FINEP, PADCT and CNPq.

bilito a discussão sobre a origem dessa infecção no continente americano.

Como as migrações pré-históricas, que seguiram o caminho pela ponte de Bering, da Ásia para a América, não teriam permitido a manutenção da infecção por ancilostomídeos em virtude das condições climáticas, o dado paleoparasitológico é um fator indicativo de que populações migrantes chegaram à América por rotas transoceânicas. — (25 de agosto de 1987).

REVALIDAÇÃO DE *SARCOPROMUSCA* TOWNSEND, 1927, (DIPTERA, MUSCIDAE, MUSCINAE) — DENISE PAMPLONA, credenciada por HUGO DE SOUZA LOPES — Departamento de Entomologia, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ — As espécies de *Sarcopromusca* Townsend, 1927 são neotropicais e fazem parte de um grupo de múscidas metálicos que inclui *Morellia* Robineau-Desvoidy, 1830 e *Biopyrellia* Townsend, 1932, assim como *Orthellia* Robineau-Desvoidy, 1830 e *Pyrellia* Robineau-Desvoidy, 1830, que não tem espécies neotropicais.

Segundo Henning (1965), pela análise dos caracteres filogenéticos dos Muscinae, é difícil aproximar esta subfamília de qualquer outro grupo especial, devendo-se portanto, considerá-la como grupo-irmão de todos os demais Muscidae s. str. restantes (com exceção dos Acanthipterinae).

Muscini, tribo à qual pertence, provavelmente monofilética, tem como caracteres apomórficos, pteropleura (anepimero) pilosa, arista plumosa e espiráculos posteriores das larvas sinuosos. Estes caracteres também existem nos Stomoxyinae, talvez por convergência (Henning, 1965).

Os Muscini foram aproximados aos Hydrotaeini, pela presença de ovipositor longo e tubular, talvez relacionado com o modo de oviposição (Herting, 1957). Ovipositores compridos e delgados são bem adaptados para enterrar os ovos em substrato mole, o que pode ser observado em *Sarcopromusca*, que freqüentemente ovipõe em fezes de gado frescas. Este hábito também é facilitado pela presença de espinhos robustos, em forma de pentes, nos VII e VIII segmentos de ovipositores de *Sarcopromusca*.

Sarcopromusca Townsend, 1927 tem sido considerado, até o presente estudo, como sinônimo de *Morellia* Robineau-Desvoidy, 1830 do qual se distingue pela presença dos seguintes caracteres: coloração geral enegrecida com polinosidade prateada; ápice do abdômen dourado; cerdas dorso-centrais 3+4; acrosticais 0+1; catepisternais 1:3; mero ciliado; bordo interno da caliptra ciliado; tibia média na face ventral com 1 cerda pré-apical.

Sarcopromusca é um muscóide sinantrópico, importante veiculador de ovos de *Dermatobia hominis* (L. Jr., 1871) (berne) no Estado do Rio de Janeiro, sendo sua biologia ainda pouco estudada.

cha castanha ao longo da nervura costal e tergito IV dourado. — (25 de agosto de 1987).

DESCRIÇÃO DA EXÚVIA DE *DYTHEMIS CANNA-CRIOIDES* CALVERT, 1906. (ODONATA: LIBELLULIDAE)* — JOSÉ ROBERTO PUJOL-LUZ E JANIRA MARTINS COSTA, credenciados por HUGO DE SOUZA LOPES — Departamento de Entomologia, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ — Em excursão realizada na região de Angra dos Reis-RJ, foram coletadas larvas de Libellulidae, algumas das quais foram criadas em laboratório, tendo-se conseguido uma emergência, o que tornou possível identificá-la como pertencente a *Dythemis cannacrioides* Calvert, 1906.

No presente trabalho descreve-se a exúvia de último instar, macho, baseado no padrão proposto por Geijskes (1946) para as larvas do gênero *Dythemis* Hagen, 1861. Geijskes propõe três caracteres comuns para identificação das larvas: espinhos dorsais dos tergitos abdominais presentes do 3.º ao 9.º, espinhos laterais dos tergitos abdominais presentes do 8.º ao 9.º e na fórmula mandibular de Calvert (1927):

$$\begin{array}{l} R \quad 1,2,3,4,y,a,b,d \\ L \quad 1,2,3,4,0,a,b \end{array}$$

dos de uma análise feita com as larvas de *D. velox* Hagen, 1861; *D. fugax* Hagen, 1861; *D. rufinervis* (Burm., 1839) Hagen, 1861 e *D. sterilis* Hagen, 1861. De Marmels (1982), descreve a larva de *D. multipunctata* Kirby, 1894, que se enquadra no padrão anteriormente proposto por Geijskes. Young & Bayer (1979) descrevem a larva de *D. nigrescens* Calvert, 1899 não examinada pelos autores, mas com a ampliação do estudo aos imagos, esta última espécie se enquadra perfeitamente no padrão de Geijskes. A presente espécie difere do padrão acima citado por apresentar os espinhos dorsais presentes do 3.º ao 8.º tergitos abdominais, espinhos laterais presentes do 6.º ao 9.º tergitos abdominais e fórmula mandibular:

$$\begin{array}{l} R \quad 1,2,3,4,y,a,b \\ L \quad 1,2,3,4,0,a,b \end{array}$$

— (25 de agosto de 1987).

DUAS NOVAS ESPÉCIES DE *OLOLYGON* (ANURA, HYLIDAE) DO SUDESTE DO BRASIL — ULISSÉS CARASCHI** E GERALDO KISTENMACHER, credenciados por JOSÉ CÂNDIDO DE MELO CARVALHO — Departamento de Vertebrados, Museu Nacional do Rio de Janeiro, Quinta da Boa Vista, 20.942 Rio de Janeiro, RJ — Ao proceder ao levantamento da anurofauna de duas reservas ecológicas no Estado de Minas Gerais, Sudeste do Brasil, foram coletadas duas espécies de *Ololygon* (sensu Fouquette & Delahoussaye, 1977, *J. Herpetol.*, 11: 387-396), que agora apresentamos como novas espécies.

A primeira delas foi obtida no Parque Florestal Estadual do Rio Doce (ca. 19°10'S, 42°01'W), Município de Marliéria, Estado de Minas Gerais, Brasil. Pertence ao