

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REAÇÕES DA HEXACLOROACETONA COM
NUCLEÓFILOS DE NITROGÊNIO, ENXOFRE E
OXIGÊNIO: EFEITOS DE ULTRA-SOM E MICROONDAS

EVANDRO LUIZ DALL'OGGIO

Florianópolis, 29 de novembro de 2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REAÇÕES DA HEXACLOROACETONA COM NUCLEÓFILOS
DE NITROGÊNIO, ENXOFRE E OXIGÊNIO: EFEITOS
DE ULTRA-SOM E MICROONDAS**

EVANDRO LUIZ DALL'OGGIO

Tese submetida como um dos requisitos
para a obtenção do título de **DOCTOR
EM QUÍMICA.**

Orientador: Professor Dr. César Zucco

Florianópolis, 29 de novembro de 2002

**REAÇÕES DA HEXACLOROACETONA COM NUCLEÓFILOS
DE NITROGÊNIO, ENXOFRE E OXIGÊNIO: EFEITOS
DE ULTRA-SOM E MICROONDAS**

Tese apresentada por

Evandro Luiz Dall'Oglio

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final para a obtenção do título de Doutor em Química.



Prof. Dr. César Zucco

Orientador



Prof. Dr. Faruk Nome

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:



Prof. Dr. César Zucco

UFSC



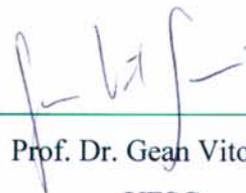
Prof. Dr. Vitor Francisco Ferreira

UFF



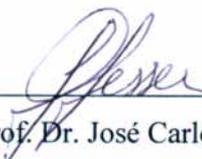
Prof. Dr. Timothy Brocksom

UFSCar



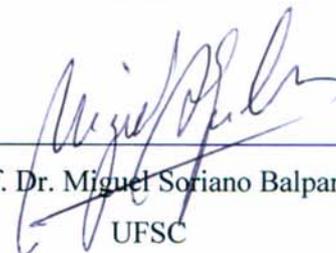
Prof. Dr. Gean Vitor Salmória

UFSC



Prof. Dr. José Carlos Gesser

UFSC



Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro

UFSC

Florianópolis, 29 de novembro de 2002.

*A minha filha Juliavitória e a
minha esposa
Simone Espindola Dall'Oglia
pelo amor, carinho, compreensão,
companherismo e inesgotável
sentimento de doação para
comigo e para nossa
família.*



Agradeço a todos as pessoas que conviveram e convivem comigo, pois, de uma forma ou de outra colaboraram para execução deste trabalho;

Agradeço minha família, sem a qual certamente jamais atingiria meus objetivos;

Agradeço o amigo e companheiro Gean pela enorme colaboração e estímulo;

Agradeço a Joana Zucco pela colaboração na revisão gramatical do trabalho;

Agradeço em especial o meu orientador, o Zucco, pela paciência, estímulo, dedicação e carinho com que sempre me acolheu.

“O Brasil é um aglomerado cuja elite intelectual, política, econômica e cultural, espelham-se nos algozes daqueles que desejam um País, livre, soberano e justo, para todos os brasileiros.”

ELDO

SÚMARIO

INTRODUÇÃO.....	01
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
1.1 HEXACLOROACETONA: UM PRECURSOR SINTÉTICO.....	04
1.1 Hexacloroacetona: Obtenção, Usos e Reações.....	04
1.2 2,2'-BISBENZIMIDAZÓIS.....	10
1.2.1 Tautomerismo de 2,2'-bisbenzimidazóis.....	11
1.3 ULTRA-SOM.....	13
1.3.1 Transdutores Piezoelétricos.....	16
1.3.2 Classificação do Som.....	17
1.3.3 Princípios Gerais.....	18
1.3.3.1 Intensidade e Amplitude da Pressão.....	25
1.3.3.2 Absorção do Som.....	27
1.3.3.3 Fatores que Afetam a Cavitação.....	28
1.3.4 Usos do Ultra-Som.....	32
1.3.4.1 Aplicações em Engenharia Química/Química.....	32
1.3.5 Aparelhos Ultra-Sônicos.....	34

1.3.5.1 Banho Ultra-Sônico.....	34
1.3.5.2 Sonda de Imersão Direta.....	36
1.3.6 Ultra-Som em Sínteses.....	38
1.3.6.1 Meio Líquido Homogêneo.....	40
1.3.6.2 Interface Sólido/Líquido.....	42
1.3.6.3 Interface Líquido/Líquido.....	43
1.3.6.4 Sonoquímica Usando uma Sonda de Imersão Direta.....	43
1.4 MICROONDAS.....	46
1.4.1 As Ondas Eletromagnéticas.....	46
1.4.1.1 As Equações de Maxwell.....	48
1.4.1.2 Propagação das Ondas Eletromagnéticas.....	49
1.4.1.3 A Reflexão e as Ondas Estacionárias.....	55
1.4.2 Os Componentes em Microondas.....	58
1.4.2.1 Os Geradores.....	58
1.4.2.2 Os Aplicadores de Microondas.....	61
1.4.3 Os Aparelhos e as Técnicas de Medida em Microondas.....	63
1.4.3.1 Medidas da Permissividade.....	63
1.4.4 A Interação Onda-Matéria.....	65
1.4.4.1 Revisão Sobre os Dielétricos.....	65
1.4.4.2 A Polarização Dielétrica.....	66
1.4.4.3 Dissipação Dielétrica.....	71
1.4.4.4 Perdas por Condução Elétrica e Polarização Maxwell-Wagner.....	73
1.4.4.5 A Térmica das Microondas.....	77
1.4.5 Microondas em Laboratórios de Química.....	80

2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
2.1 Equipamentos.....	82
2.2 Aparelhos Desenvolvidos.....	83
2.2.1 Sonoquímica.....	83
2.2.2 Microondas.....	85
2.3 Reagentes.....	89
2.4 Sínteses.....	89
2.4.1 Reações Utilizando Hexacloroacetona.....	89
2.4.2 Eterificações.....	96
2.4.3 Dioxolanos.....	98
2.4.4 Esterificação em Aplicador de Microondas Monomodo.....	100
2.5 Tautomerismo de 2,2'-Bisbenzimidazóis.....	101
2.6 Cálculos Semi-Empíricos.....	104
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
1.1 Aparelhos Desenvolvidos.....	106
3.2 Sínteses.....	107
3.2.1 Reações Utilizando Hexacloroacetona.....	107
3.2.2 Outras Reações.....	130
3.3 Microondas <i>versus</i> Ultra-Som.....	134
3.4 Tautomerismo de 2,2'-bisbenzimidazóis.....	135
CONCLUSÕES.....	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama simplificado de um corte x em um cristal de quartzo.....	17
Figura 2: Freqüências sonoras.....	18
Figura 3: Movimento de ondas e partículas. (a) ondas longitudinais; (b) ondas transversais.....	19
Figura 4: Exemplo de uma onda longitudinal – uma mola, com regiões de compressão (c) e rarefação (r).....	20
Figura 5: Ondas longitudinais no ar – diapásão.....	21
Figura 6: Gráficos de deslocamento, (x), e da pressão, (P).....	22
Figura 7: Deslocamento de uma onda longitudinal.....	23
Figura 8: Diagrama esquemático de um banho ultra-sônico.....	35
Figura 9: Diagrama esquemático de uma sonda ultra-sônica.....	37
Figura 10: Possíveis sítios de reação induzidos pela cavitação.....	41
Figura 11: O espectro eletromagnético.....	47
Figura 12: Ilustração de uma onda plana.....	50
Figura 13: As direções de transporte da potência por diferentes ondas.....	51
Figura 14: Ilustração da propagação entre dois planos condutores.....	52
Figura 15: Representação das linhas de campos e de correntes, dos modos de propagação TE_{10} e TE_{11} em guias retangulares.....	53
Figura 16: Comportamento dos diferentes materiais diante das microondas.....	55
Figura 17: Gerador conectado a um guia de onda carregado com um objeto (C). ..	56
Figura 18: Ilustração das variações E e H para quaisquer terminais de um guia..	57
Figura 19: O magnetron.....	59
Figura 20: A transição magnetron - guia de onda.....	60
Figura 21: O aplicador do tipo guia curto-circuitado.....	62
Figura 22: Cavidade monomodo TE_{103}	62
Figura 23: Forno túnel de microondas.....	63
Figura 24: Técnicas de medida da permissividade de acordo com as faixas de Freqüência.....	64

Figura 25: A molécula do dielétrico sob um campo elétrico aplicado e a polarização das moléculas vizinhas.....	67
Figura 26: As moléculas polares em uma orientação aleatória (a) e (b) alinhadas em razão da existência de um campo elétrico.....	69
Figura 27: A dependência da polarização com a frequência de um campo Oscilante.....	70
Figura 28: Permissividades para uma substância polar em função da frequência.	72
Figura 29: Ilustrações de alguns defeitos responsáveis pelos fenômenos de condução elétrica.....	74
Figura 30: Ilustração da condução iônica e da orientação dipolar, devido a um campo elétrico oscilante.....	74
Figura 31: As variações de ϵ'' em função da frequência, para uma solução salina em diferentes concentrações.....	75
Figura 32: A condutividade elétrica de alguns materiais a temperatura ambiente	76
Figura 33: Os fenômenos de dissipação em função da frequência: Condução elétrica (σ), relaxação dipolar (d) e o efeito Maxwell-Wagner (mw)..	77
Figura 34: Propagação de uma onda plana em um meio com perdas.....	79
Figura 35: Caixa com isolamento acústico para a realização dos experimentos com energia ultra-sônica.....	84
Figura 36: Vista frontal da caixa de isolamento acústico para os experimentos com energia ultra-sônica.....	84
Figura 37: Frascos reacionais utilizados com ultra-som do tipo sonda e com o monitoramento da temperatura reacional.....	85
Figura 38: Forno de microondas doméstico adaptado para reações químicas.....	86
Figura 39: Condensador desenvolvido para realizar refluxos em microondas.....	86
Figura 40: Aplicador de microondas monomodo adaptado.....	88
Figura 41: Sistema do tipo gaiola para evitar vazamento de microondas.....	88
Figura 42: Sistema do tipo gaiola para evitar vazamento de microondas.....	88
Figura 43: Esquema para reações em fluxo contínuo.....	89
Figura 44: Espectro de UV-Vis do composto (19) , em etanol.....	121
Figura 45: Espectro de IV do composto (19) , em pastilha de KBr.....	121
Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do composto (19) , 200 MHz em CDCl_3	123

Figura 47: Espectro de RMN de ^{13}C , desacoplado do composto (19) , 50 MHz em CDCl_3	123
Figura 48: Espectro de RMN $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ do composto (19) , 50 MHz em CDCl_3	124
Figura 49: Espectro de massa do composto (19)	124
Figura 50: Espectro de UV-Vis do composto (20) , em DMSO.....	126
Figura 51: Espectro de IV do composto (20) , em pastilha de KBr.....	126
Figura 52: Espectro de RMN de ^1H do composto (20) , 200 MHz/ $\text{DMSO-d}_6:\text{D}_2\text{O}$	128
Figura 53: Espectro de RMN de ^{13}C , desacoplado do composto (20) , 50 MHz em $\text{DMSO-d}_6:\text{D}_2\text{O}$	128
Figura 54: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ do composto (20) , 50 MHz em $\text{DMSO-d}_6:\text{D}_2\text{O}$	129
Figura 55: Espectro de massa do composto (20)	129
Figura 56: Espectros de RMN de ^1H do composto (2) em DMSO-d_6 . Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 223 K; (b) 353 K; (c) 383 K; (d) 483 K.....	135
Figura 57: Espectros de RMN de ^1H do composto (10) em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 313 K; (b) 303 K; (c) 233 K.....	136
Figura 58: Espectros de RMN de ^1H do composto (11) em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 297 K; (b) 251 K; (c) 228 K.....	137
Figura 59: Espectros de RMN de ^1H do composto (12) em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 308 K; (b) 297 K; (c) 258 K.....	138
Figura 60: Espectros de RMN de ^1H do composto (14) em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 297 K; (b) 282 K; (c) 267 K.....	139
Figura 61: Espectros de RMN de ^1H do composto (15) em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 318 K; (b) 278 K; (c) 248 K.....	140

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Alguns usos do ultra-som.....	33
TABELA 2: Reações da HCA com 1,2-fenilenodiaminas, utilizando manta de aquecimento, microondas e ultra-som.....	108
TABELA 3: Dados de CHN e espectrometria de massa dos compostos (2) , (10) - (16)	111
TABELA 4: Dados espectroscópicos dos compostos (2) , (10) - (16)	112
TABELA 5: Dados de CHN e espectrometria de massa dos compostos (17) - (20) ..	118
TABELA 6: Dados espectroscópicos dos compostos (17) - (20)	118
TABELA 7: Tempos reacionais e rendimentos nas eterificações e preparações de dioxolanos, usando microondas e aquecimento convencional.....	133
TABELA 8: Tempos reacionais e rendimentos na preparação de (28) usando microondas/aplicador monomodo e aquecimento convencional.....	133
TABELA 9: Cálculos experimentais e teóricos da estabilidade tautomérica e energias de interconversão para os bisbenzimidazóis, (2) , (10) - (12) , (14) e (15)	146
TABELA 10: Barreiras de energia, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para a interconversão dos Bisbenzimidazóis, (2) , (10) - (12) , (14) e (15) , em solução.....	146

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

HCA	hexacloroacetona
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	dimetilsulfóxido deuterado
KHz	kilohertz
MHz	megahertz
GHz	gigahertz
RMN ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	ressonância magnética nuclear de carbono-13
SONAR	<i>sound navigation and ranging</i>
ASDIC	<i>allied submarine detection investigation comitee</i>
RADAR	<i>radio detection and ranging</i>
d	distância/densidade
t	Tempo
v	velocidade do som
x	deslocamento
x ₀	deslocamento máximo
F	freqüência
v ₀	velocidade máxima da partícula
P	pressão/polarização do dielétrico/potência
P _a	pressão acústica
P _A	pressão máxima
P _h	pressão hidrostática
P _v	pressão de vapor
P _i	polarização induzida
P ₀	polarização devido a dipolos permanentes
m	massa
W	watt
I	intensidade sonora máxima/corrente elétrica
c	velocidade da luz
A	área
dx	espessura
E _c	energia cinética
E _t	energia total
ρ	densidade do meio
a	aceleração
α	coeficiente de absorção
α _i	polarizabilidade induzida
α _t	polarizabilidade total
η _s	viscosidade do meio
atm	atmosfera
σ	tensão superficial/condutividade elétrica
R	raio
μs	microsegundo

DPPH	difenilpicril hidracil
δ	deslocamento
B	campo magnético
ρ_0	carga elétrica na antena
J_0	corrente elétrica
J_c	corrente de condução
D	indução elétrica
H	indução magnética
E	campo elétrico
μ	permeabilidade magnética
μ_0	permeabilidade magnética no vácuo
μ_i	momento induzido
μ_t	momento total
ϵ	permissividade dielétrica/absortividade molar
ϵ_0	permissividade dielétrica no vácuo
cos	coseno
ω	freqüência angular
ϕ	ângulo
γ	constante de propagação
β	constante de fase
TEM	transversa-elétrica-magnética
λ	comprimento de onda
λ_0	comprimento de onda no vácuo
λ_g	comprimento de onda na guia
Γ	freqüência de corte
Γ	coeficiente de reflexão
E_i	campo elétrico incidente
E_r	campo elétrico refletido
Z_c	impedância da guia
Z_0	impedância da amostra
z	impedância reduzida
ROS	relação de ondas estacionárias
E_{\max}	campo elétrico máximo
E_{\min}	campo elétrico mínimo
V	tensão
KWs	kilowatts
KVs	kilovolts
C	capacitância do condensador com o dielétrico
C_0	capacitância do condensador vazio
N	índice de refração
q	carga entre as placas do condensador
F_t	força total
N_v	número de moléculas por volume
N	número de Avogadro
k_b	constante de Boltzmann
T	temperatura
PM	peso molecular

eV	eletrovolt
D _p	profundidade de penetração
°C	graus Celsius
K	Kelvin
UV-Vis	espectroscopia na faixa entre o ultravioleta e o visível
IV	espectroscopia na faixa do infravermelho
TMS	tetrametilsilano
CG/MS	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
o-FDA	orto-fenilenodiamina
mL	mililitro
EM	espectro de massa
CHN _{exp}	análise elementar experimental
CHN _{cal}	análise elementar teórico
m/z	razão massa/carga
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DMF	dimetilformamida
COSMO	conductor-like screening model
EF	eigenvector-following
TS	estado de transição
Δ	variação
))))	energia ultra-sônica

RESUMO

A preparação de novas substâncias e o desenvolvimento de novas metodologias sintéticas são alvos de buscas constantes em Química. No presente estudo, foram realizadas sínteses de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio e enxofre por meio de reações da hexacloroacetona com nucleófilos di- e poliamínicos, ditiólicos e aminotiofenólicos. Foram realizadas, também, reações de alquilação, adição à carbonila e esterificação. Todos os métodos preparativos foram desenvolvidos usando-se a energia na faixa de ultra-som (20-50 KHz) e de microondas (2,45 GHz).

Nesse sentido, foram preparados e caracterizados derivados 2,2'-bisbenzimidazólicos, 2,2'-bisbenzotiazólico, etilenoditiocarbonato, N-(2-hidroxietil)tricloroacetamida, 1,4,7-triazabicyclo[4,3,0]nonano, 1,4,8,11-tetrazatriciclo[4,2,4,0]tetradecano, 4-n-alquinoxibenzaldeídos, 1,3-dioxolanos e acetato de isopentila. Para a realização dessas preparações, nas condições energéticas escolhidas, foi necessário adaptar e ou desenvolver instrumentação segura e de baixo custo, para uso rotineiro em laboratórios de Química.

Estudos de RMN de ^1H , em diferentes temperaturas, permitiram calcular as barreiras energéticas para as interconversões tautoméricas da série 2,2'-bisbenzimidazóis, e, como consequência, foi postulado o mecanismo de tautomerização em duas etapas, i.e., com a transferência de um próton por etapa, via um intermediário dipolar.

ABSTRACT

The preparation of new substances and the development of new synthetic methodologies are the target of constant searches in Chemistry. In this study were performed the synthesis of heterocycles compounds containing nitrogen and sulfur, by means of the reaction of hexachloroacetone with di- and polyaminic, dithiolic and aminothiophenolic nucleophiles. Also, reactions of alkylation, addition to carbonyl and esterification were performed. All the preparative methods were developed with the use of energy in the ultra-sonic (20-50 KHz) and microwaves (2,45 GHz) bands.

In this sense, one prepared and characterized 2,2'-bisbenzimidazoles, 2,2'-bisbenzothiazoles, ethylenedithiocarbonate, N-(2-hydroxyethyl)trichloroacetamide, 1,4,7-triazabicyclo[4,3,0]nonane, 1,4,8,11-tetraza-tricyclo[4,2,4,0]tetradecane, 4-n-alkyloxybenzaldehydes, 1,3-dioxolanes and isopentyl acetate derivatives. For the achievement of these preparations, under the chosen energy conditions, it was necessary to adapt and/or to develop a secure and low-cost instrumentation, for routine use in Chemistry laboratories.

Studies of ^1H NMR, under different temperatures, allowed for the calculation of the energy barriers for the tautomeric interconversions of the 2,2'-bisbenzimidazoles series and, as a consequence, the mechanism of tautomerization was postulated in two steps, that is to say, with the transference of one proton in each step, through a dipolar intermediary.

INTRODUÇÃO

Novas metodologias sintéticas são alvo de buscas constantes na Química. Sob essa ótica, foram realizados, no presente estudo, trabalhos com a hexacloroacetona, **(1)**, HCA, como um agente acilante alternativo. Os estudos do comportamento químico da HCA, atuando como reagente eletrofilico diante de reagentes nucleofílicos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre; tais como: 1,2-diaminas aromáticas substituídas, poliaminas alifáticas, etanolamina, 1,2-etanoditiol e o-aminotiofenol podem gerar novas metodologias sintéticas para a obtenção de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio e enxofre, como 2,2'-bisbenzimidazóis, **(2)**, **(10)-(15)**, 1,4,7-triazabicyclo[4,3,0]nonano, **(18)**, 1,4,8,11-tetrazatriciclo [4,2,4,0]tetradecano, **(20)**, 2,2'-bisbenzotiazol, **(16)**, e etilenoditiocarbonato, **(18)**.

Na tentativa de aumentar a reatividade química, foram também utilizadas energia na faixa das microondas, 2,45 GHz e ultra-som de potência, 20-50 KHz. Para tanto, foi necessário montar/desenvolver os sistemas (aparelhos), para cada tipo de energia, buscando uma instrumentação segura, eficaz e de baixo custo, que possa ser utilizada rotineiramente em laboratórios de Química.

OBJETIVOS

1. Estudar o comportamento químico da HCA diante de reagentes nucleofílicos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre.
2. Desenvolver novas metodologias sintéticas para a obtenção de compostos heterocíclicos, contendo nitrogênio e enxofre, a partir da HCA.

3. Utilizar energia na faixa do ultra-som, 20 KHz, e de microondas, 2,45 GHz, nas preparações.
4. Desenvolver instrumentação, segura e eficaz, para utilizar ultra-som e microondas em laboratórios de Química.
5. Estudar a tautomerização de 2,2'-bisbenzimidazóis por RMN dinâmica.
6. Estudar o mecanismo de tautomerização de 2,2'-bisbenzimidazóis via métodos semi-empíricos.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 HEXAFLUOROACETONA: UM PRECURSOR SINTÉTICO

Desde o início dos anos 80, o grupo de Catálise e Mecanismos de Reação, do Departamento de Química da UFSC, vem dedicando-se a estudos mecanísticos e sintéticos de compostos que possuem o triclorometila (-CCl₃) como grupo de saída.

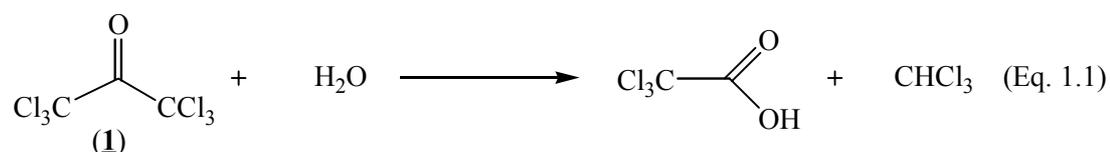
Nesses estudos destacam-se os usos das 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas como agentes benzoilantes¹, a formilação de arenos a partir de carbinóis², o uso da tricloroacetofenona na preparação de deuteroclorofórmio³, as reações de 1,1,1-tricloro-2-propanona com nucleófilos nitrogenados e oxigenados⁴, a preparação de derivados de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas e hexafluoroacetona⁵ (HFA), a preparação de deuteroclorofórmio usando HFA⁶ e a preparação e a caracterização de compostos heterocíclicos nitrogenados⁷.

1.1.1 HEXAFLUOROACETONA: OBTENÇÃO, USOS E REAÇÕES

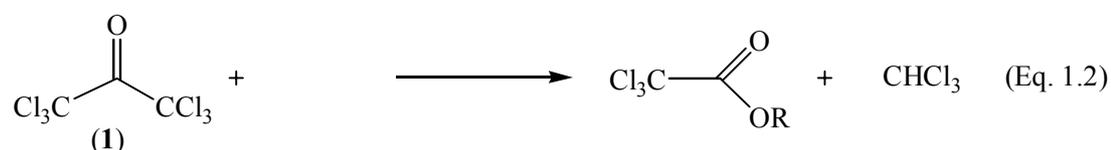
Entre os métodos de preparação da HFA, destacam-se: a cloração da acetona⁶, utilizando-se cloro gasoso e sulfato de quinolina; a cloração da acetona com cloro gasoso em solução concentrada de ácido cítrico e luz solar⁸ e a cloração da acetona usando alta pressão⁹.

O uso e as reações da HFA são bastante conhecidos. A HFA foi um dos primeiros compostos organoclorados com propriedades inseticidas¹⁰ a ser descoberto, usado para combater ervas daninhas em plantações de frutas cítricas¹¹ e, também, como precursor de muitos compostos.

A reação da HFA com água¹², em presença de quantidades catalíticas de base (trialquilaminas, piridina e acetato de sódio ou potássio), fornece clorofórmio e ácido tricloroacético (Equação 1.1).

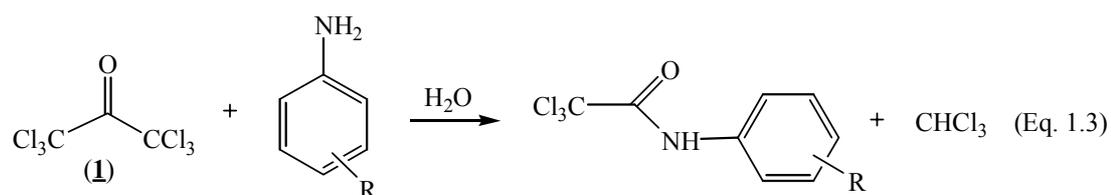


A HCA reage com álcoois¹³, ROH, onde R=alquil, alil, ciclohexil, em razões equimolares, fornecendo tricloroésteres com rendimentos acima de 70% (Equação 1.2).

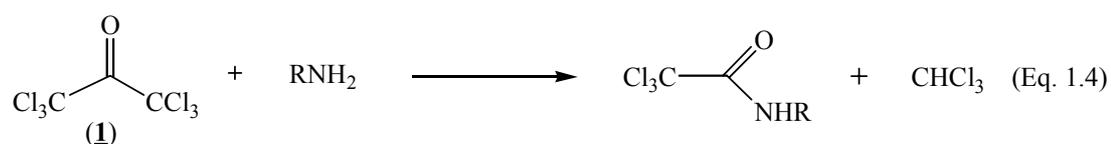


A tricloroacetilação de álcoois por HCA, em presença de fortes aceptores de ponte de hidrogênio, já foi bastante investigada, e presume-se ocorrer via mecanismo do halofórmio. Evidências experimentais indicam que esses fortes aceptores atuam como catalisadores de ligação de hidrogênio, e que compostos piridínicos agem como catalisadores nucleofílicos, com os álcoois primários reagindo mais facilmente que os álcoois secundários⁸.

Rudasvskii e Khaskin¹⁴ descreveram a tricloroacetilação de aminas aromáticas com HCA (Equação 1.3): quando R= -H, -OCH₃ ou -CH₃, a tricloroacetilação ocorria em temperatura ambiente; quando R= m ou p-cloro, era necessário aquecimento e quando R= o-cloro ou o-nitro, a reação simplesmente não ocorria.

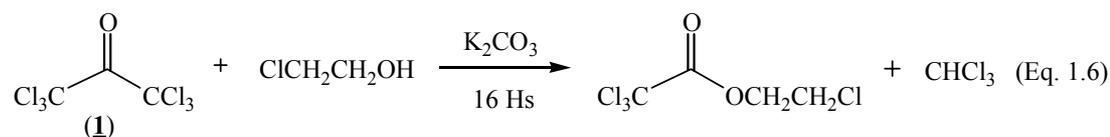
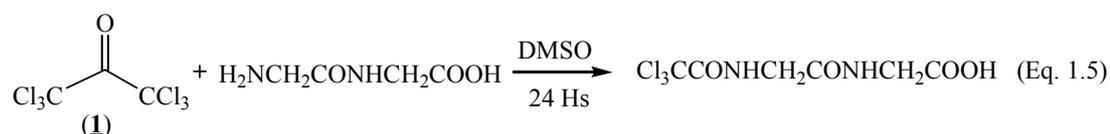


As reações da HCA em condições anidras, com aminas aromáticas e alifáticas, foram investigadas por Khaskin e Migaichuk¹⁵ (Equação 1.4).

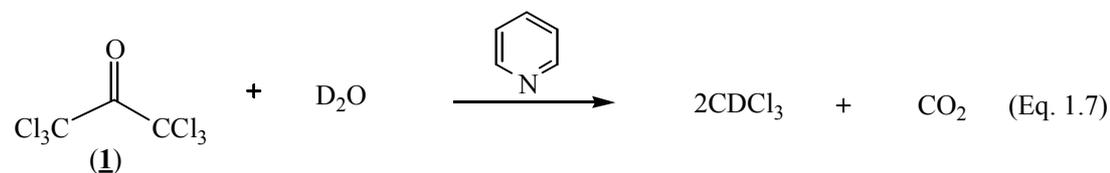


As reações com aminas alifáticas secundárias não fornecem bons rendimentos. Com hexametilenodiamina, fornece a diamida com rendimentos de 90%. Laskovics, Schulman¹⁶, Basby¹⁷ e colaboradores descreveram processos de cloração de enaminas utilizando HCA como agente clorante.

Panetta e Casanova¹⁸ propuseram um importante uso da HCA como agente tricloroacetilante de peptídeos, em DMSO, sob condições neutras. Nessas condições, as reações com peptídeos simples ocorrem na parte amínica da molécula, e o grupo carboxilato, não interfere na reação (Equação 1.5), de forma muito semelhante ao que ocorre com a reação descrita por Barnett e colaboradores¹⁹, onde a HCA reage com etilenocloridrina fornecendo o éster do ácido tricloroacético (Equação 1.6).

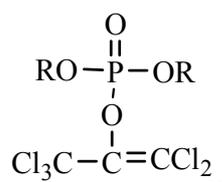


Outra importante aplicação da HCA é a produção de deuteroclorofórmio²⁰, através da reação com D₂O, em presença de um óxido, por exemplo BaO, ou de carbonato de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Uma variação desse método⁶ utiliza piridina, aminas alifáticas ou picolinas como catalisadores, com rendimentos maiores, para piridina e 2-picolina (Equação 1.7).



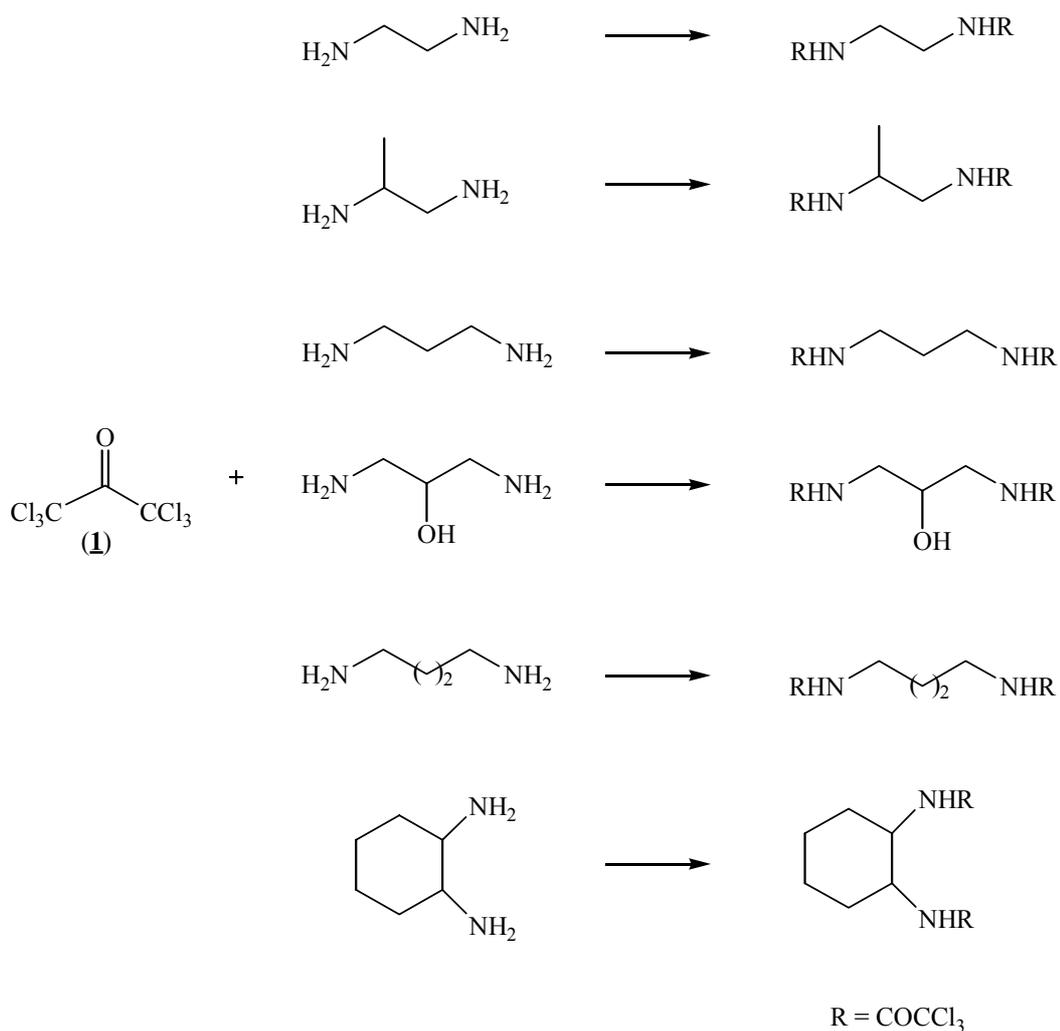
Dentre as reações da HCA com organofosforados, destacam-se aquelas com os di- e trialquilfosfitos na preparação de compostos com propriedades pesticidas. Os dialquilfosfitos, (RO)₂P, R= Et, Pr e Bu, reagem com HCA²¹ em presença de

trietilamina, produzindo $(RO)_2P(O)CCl=CCl_2$, com rendimento de 48,5 a 63,5%. Os trialquilfosfitos, $(RO)_3P$, R=Me, Et, i-Pro, Bu, t-Bu, são, por sua vez, bastante usados em reações com compostos R_1COCCl_3 , $R_1=Me$, fenil ou $-CCl_3$ ²²⁻²³. Essas reações formam halovinilfosfitos,



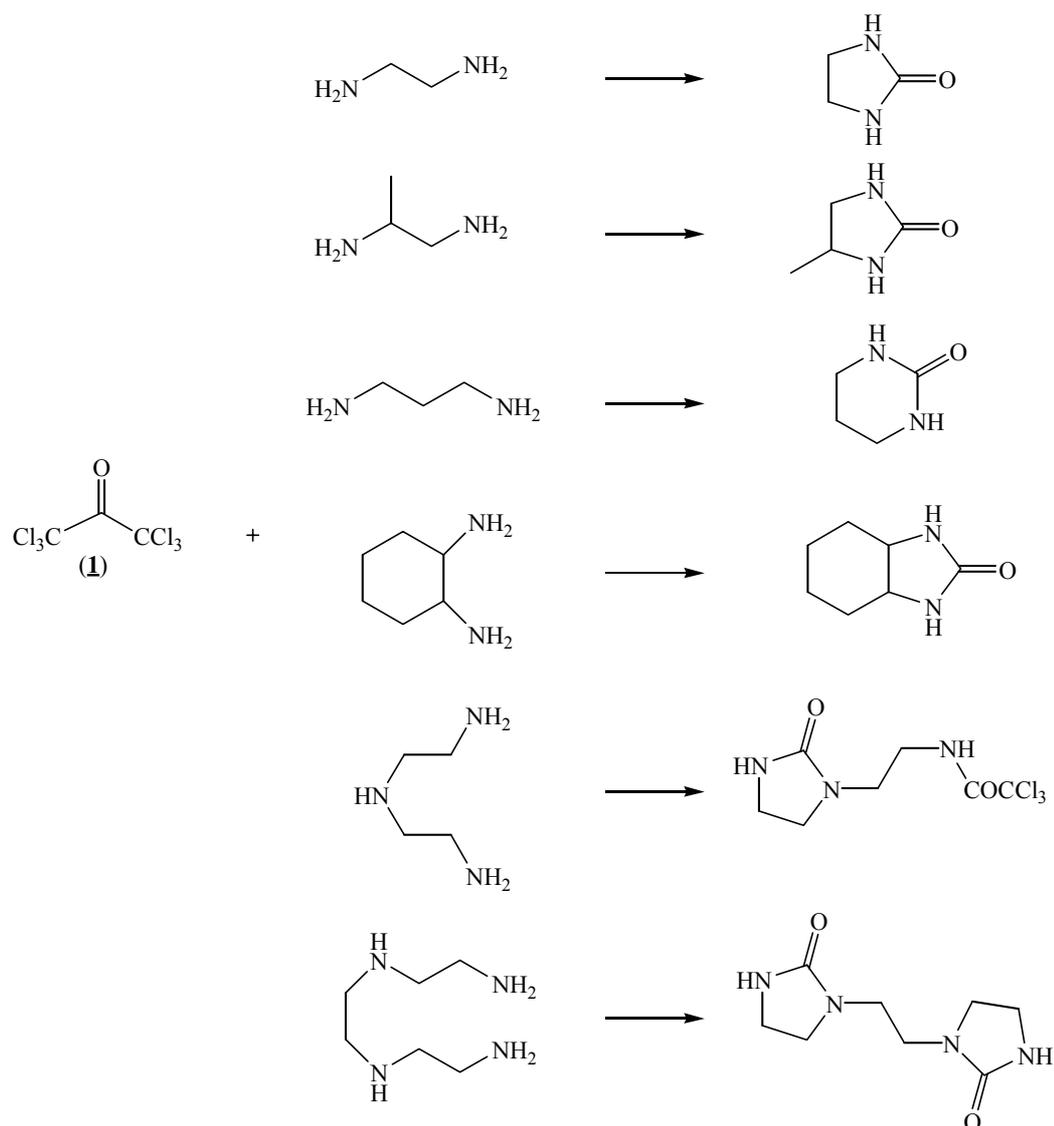
produtos com atividades anticolinesterase, inseticida, fungicida e acaricida. Mais especificamente, quando os produtos são $(RO)_2P(O)OC(Me)=CCl_2$ e $(RO)_2P(O)OC(Me)=CHCl$, caracterizam-se como eficientes repelentes de insetos²⁴.

Em adição aos trabalhos¹⁴⁻¹⁶ anteriores e no intuito de dar continuidade aos trabalhos relacionados ao grupo $-CCl_3$, como, também, buscar, do ponto de vista sintético, um agente acilante para substituir o foscênio ou os cloretos de acila (em virtude das dificuldades de sua manipulação e estocagem), foram realizados estudos^{7,25,26} sobre a reação da HCA com diaminas alifáticas e poliaminas. Os resultados obtidos mostraram que HCA comporta-se de maneira similar aos ésteres tricloroacetatos^{27,28} em reações com diaminas, formando tanto as diamidas de cadeia aberta quanto as uréias cíclicas de acordo com as proporções relativas e a ordem de adição dos reagentes. Então, tricloroacetamidas são obtidas com altos rendimentos quando uma solução da diamina é adicionada gota a gota a uma solução da HCA, em quantidades equimolares (Esquema 1.1).



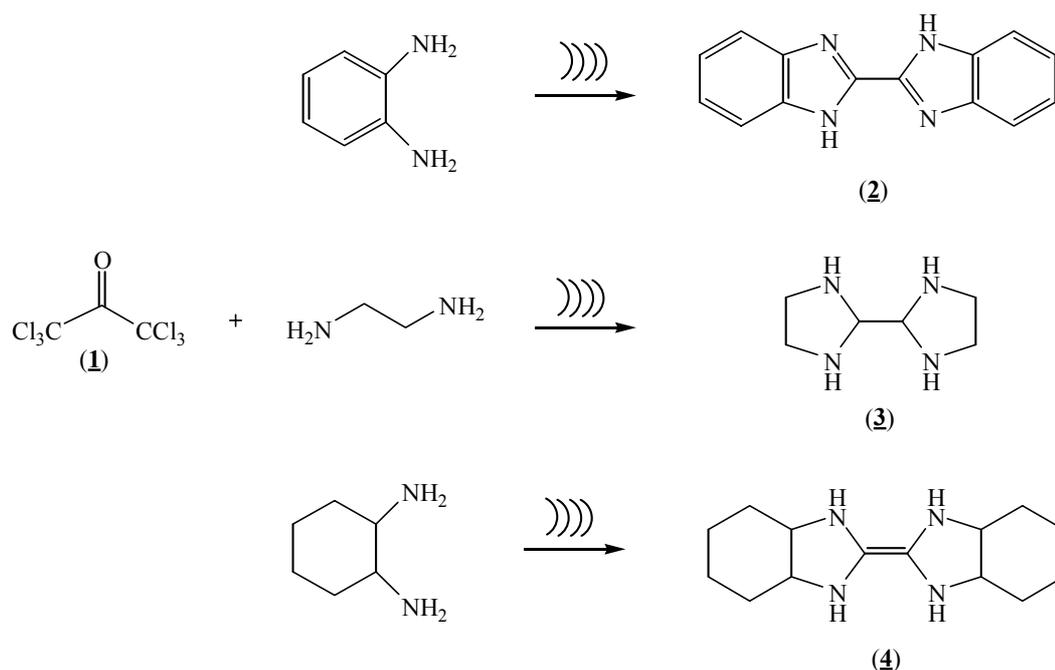
Esquema 1.1

Entretanto, uréias cíclicas são formadas⁷ quando HCA é adicionada gota a gota à diamina, em excesso (1:10), sob agitação, seguindo-se a destilação do excesso de diamina; a reação rápida de formação de monotricloroacetamidas deve ser acompanhada de lenta ciclização intramolecular (Esquema 1.2).



Esquema 1.2

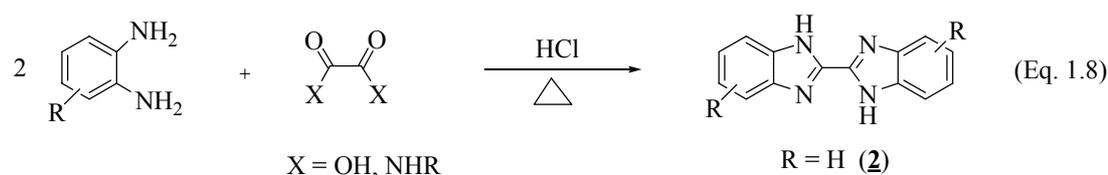
Também, observou-se a formação de compostos biciclos do tipo 2,2'-bis benzimidazol, (**2**), 2,2'-bisimidazolidina, (**3**), 2,2'-bis-4,5,6,7-tetrahydrobenzimidazolidineno, (**4**), nas reações da HCA com excesso (1:10) das respectivas diaminas, utilizando-se energia ultra-sônica na frequência de 20KHz (Esquema 1.3).



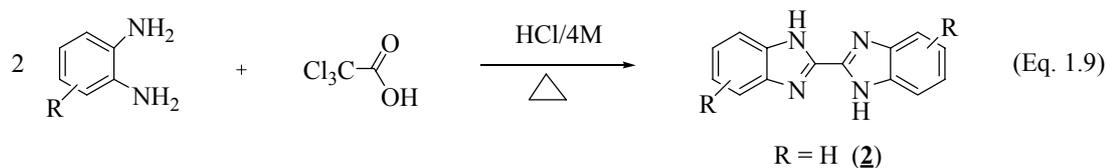
1.2 2,2'-BISBENZIMIDAZÓIS

2,2'-Bisbenzimidazol, **(2)**, e seus derivados constituem uma família de heterocíclicos que despertaram interesse como ligantes em complexações com metais²⁹⁻³⁶ como Ti, Fe, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Ru e Os. Várias patentes^{37,38} descrevem sua utilização como material termofotográfico e como matéria-prima na obtenção de polímeros³⁹ resistentes ao calor.

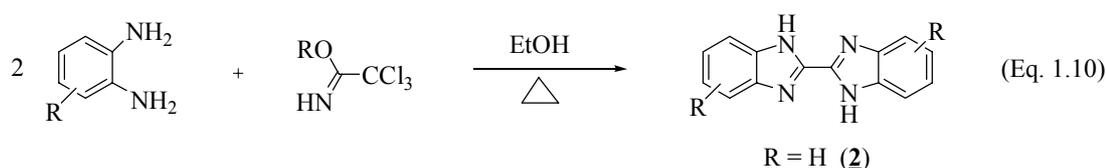
O método tradicional de preparação desses biseterocíclicos envolve a reação de o-fenilenodiaminas com ácido oxálico ou derivados^{29,30,40-51} (Equação 1.8).



A clássica reação de Phillips⁴⁴, em que uma diamina aromática reage com ácido tricloroacético sob condições enérgicas, também fornece **(2)** (Equação 1.9).



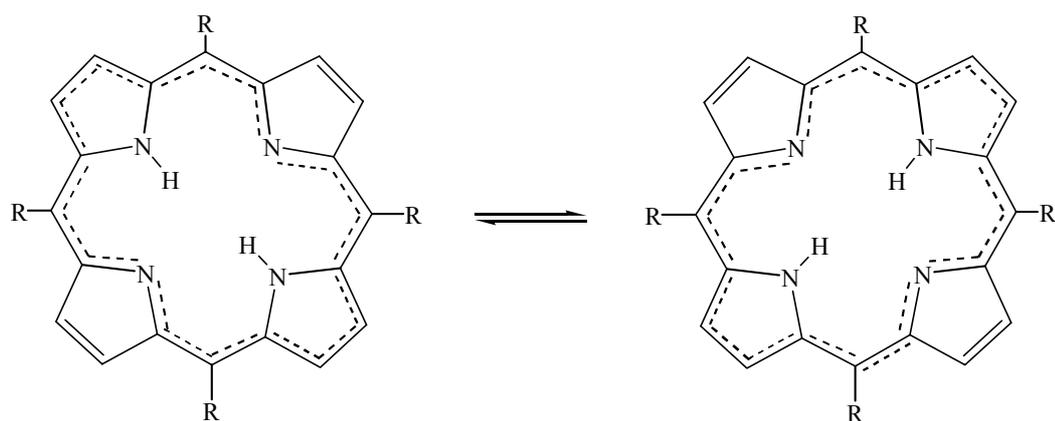
Outros derivados desse ácido podem ser empregados, tais como ésteres tricloroacetamida e tricloroacetiimidato⁴⁸ (Equação 1.10).



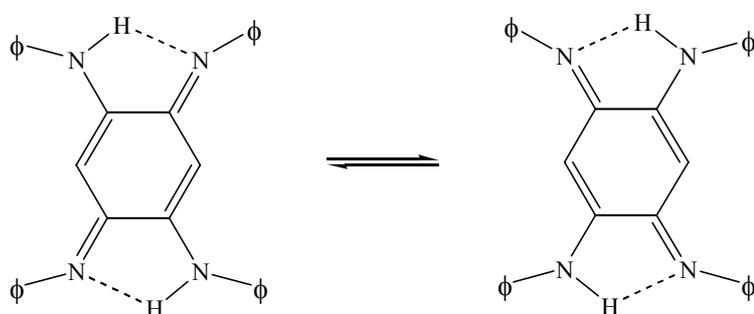
O uso do tricloroacetiimidato oferece um bom acesso a esses compostos, mas o método é limitado para o-fenilenodiaminas mais nucleofílicas, com rendimentos não usualmente altos⁴⁸. A reação falhou, por exemplo, com ácido 2,3-diaminobenzóico³² ou com aromáticos nitro-substituídos⁴⁸.

1.2.1 TAUTOMERISMO DE 2,2'-BISBENZIMIDAZÓIS

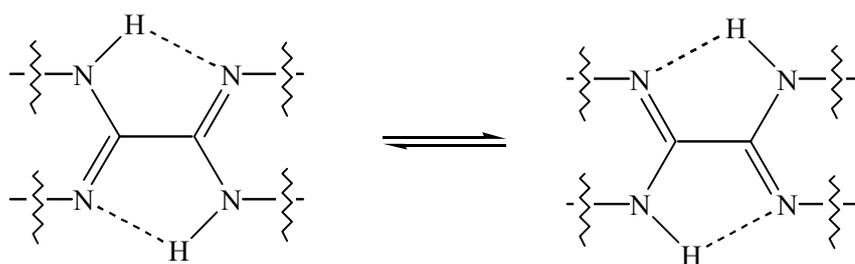
O tautomerismo de heterocíclicos contendo nitrogênio, via transferência de próton, tem sido assunto de várias publicações. Sistemas investigados incluem porfirinas⁵² (Esquema 1.4), azofenine⁵³ (Esquema 1.5), oxalamidinas⁵⁴⁻⁵⁶ (Esquema 1.6) e sistemas relacionados⁵⁷. De estudos cinéticos de efeito isotópico e dinâmica de RMN, surgiu um mecanismo comum para a interconversão dessas espécies tautoméricas, baseado na transferência de um próton por etapa com a formação de intermediário dipolar iônico. A velocidade desses processos depende, em alguma extensão, do solvente, mas, essencialmente, da estrutura do heterocíclico contendo nitrogênio.



Esquema 1.4

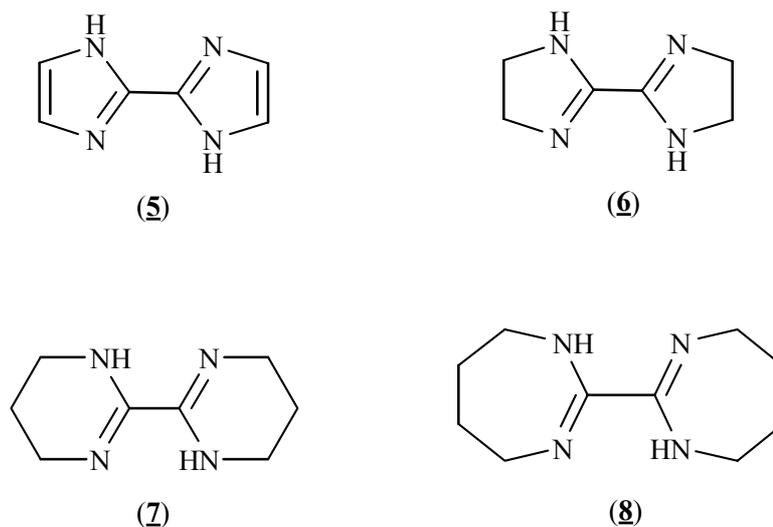


Esquema 1.5



Esquema 1.6

Então, para a série de oxalamidinas (Esquema 1.7), bisimidazolil, **(5)**, 2,2'-bis(4,5-dihidro-1,3-diazol), **(6)**, 2,2'-bis(3,4,5,6-tetrahidro-1,3-diazina), **(7)**, e 2,2'-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1,3-diazepina), **(8)**, somente para o último composto foi detectada uma dupla transferência de próton intramolecular concertada, aproximadamente, a 350 K.



Esquema 1.7

Ao contrário, o composto (6), por exemplo, não exibe qualquer tautomerismo resultante de processos de transferência de próton intra- ou intermoleculares, em temperaturas entre 280-410 K⁵⁶. Essa diferença no comportamento é racionalizada pela influência dos processos de reorganização (como compressão ou alongamento da ligação N-H, deformação do anel e reorientação do solvente no estado de transição) durante o deslocamento do próton, contribuindo para variação nas barreiras de energia do tautomerismo para cada substrato. Ao contrário do que ocorre com os sistemas envolvendo imidazol^{58,59} e benzimidazol⁶⁰, cujos processos tautoméricos são estudados teoricamente, não há trabalhos publicados sobre tautomerismo de 2,2'-bisbenzimidazóis.

1.3 ULTRA-SOM

A base para a geração de ultra-som foi estabelecida em 1880 com a descoberta do efeito piezoelétrico e seu inverso pelos Curies^{63,64}. Aparelhos ultrassônicos modernos possuem transdutores que usam o efeito inverso, isto é, a produção de uma mudança na dimensão de certos materiais pela aplicação de um potencial elétrico através das faces opostas. Se o potencial é alternado a altas frequências, o material converte a energia elétrica em mecânica (som) – semelhante a um alto-

falante. Quando o potencial alternado for suficientemente alto, deve gerar ultra-som. A primeira forma de transdutor ultra-sônico, entretanto, foi um apito desenvolvido por Galton⁶⁵, em 1883, para investigar a frequência de entrada no ouvido humano.

É interessante lembrar que o ultra-som é usado em comunicações para animais (por exemplo: navegação de morcegos e apitos caninos). Vale recordar, também, que o ultra-som, entre muitas aplicações, é usado em medicina para obter imagens de fetos, no estabelecimento de distâncias embaixo da água (SONAR) e em testes não destrutivos para determinar falhas em metais.

O som é transmitido através de um meio, como uma onda de pressão, e essa ação de transmissão causa grande excitação nesse meio, na forma de aumento no movimento molecular^{61,62}.

A primeira aplicação comercial da energia ultra-sônica surgiu em 1917, com a técnica de Langevin de ecossondagem para a estimativa da profundidade do oceano. A descoberta de Langevin foi o resultado direto de uma idéia que surgiu em uma competição científica organizada em 1912 para estabelecer um método de detectar *icebergs* em mar aberto e assim evitar uma repetição do desastre que afundou o Titanic⁶¹.

A ecossondagem simplesmente envia, da quilha de um barco para o fundo do mar, um pulso de ultra-som que é refletido para um detector, colocado também na quilha. Para a onda sonora, a distância percorrida através de um meio pode ser medida pela equação 1.11,

$$d = \frac{1}{2} t.v, \quad (\text{Eq. 1.11})$$

onde d é a distância percorrida pela onda sonora, t é o tempo de retorno e v é a velocidade do som no meio.

Se algum objeto, por exemplo, um submarino, ficar entre o barco e o fundo do mar, um eco diferente daquele que ocorreria a partir do fundo do mar deve ser produzido. Esse sistema foi importante para as Forças Aliadas, que o usaram para investigação e detecção de submarino durante a 2^a Guerra Mundial, e ficou conhecido por ASDIC (*Allied Submarine Detection Investigation Committee*). Após desenvolvimentos, resultou no conhecido SONAR (*Sound Navigation and Ranging*),

que possibilita localizar um peixe de 35 cm a uma distância de 500 metros. O sistema original era o RADAR (*Radio Detection And Ranging*).

Essencialmente, todas as imagens obtidas por ultra-som na medicina ou em testes não destrutivos utilizam o mesmo tipo de acesso ao ecopulso, porém, com *hardware* eletrônico refinado. Os refinamentos possibilitam que o equipamento detecte reflexões das ondas sonoras da superfície metálica de um submarino na água e, também, mudanças muito mais sutis no meio através do qual as ondas sonoras passam (por exemplo: diferentes estruturas entre os tecidos no corpo). É de alta frequência (2-10 MHz) o ultra-som usado nesse tipo de aplicação, porque utilizando-se comprimentos de onda pequenos é possível detectar áreas de mudança de fases menores, isto é, obter melhor definição.

As aplicações químicas do ultra-som de alta frequência estão relacionadas com as medidas do grau de absorção do som quando este passa através de um meio. Este efeito é conhecido como “atenuação”.

Somente depois de 1945, com maior conhecimento do fenômeno da cavitação, juntamente com o significativo desenvolvimento do circuito eletrônico e do transdutor (aparelho que converte sinais elétricos em mecânicos e vice-versa), ocorreu uma rápida expansão na aplicação da energia ultra-sônica em processos químicos (sonoquímica). A energia ultra-sônica afeta a reatividade química através da cavitação.

O fenômeno da cavitação foi relatado pela primeira vez em 1895 por Sir John Thorneycroft e Sidney Barnaby⁶⁶. Surgiu como resultado das investigações do baixo desempenho de um novo e audacioso navio *destroyer*, cuja velocidade máxima ficou muito abaixo das especificações. O problema foi observado nas pás da hélice, que foram colocadas de maneira errada e, portanto, não gerando impulso suficiente. O movimento rápido das pás através da água quebrava sua estrutura (da água), em virtude da ação mecânica. Como resultado obteve-se a produção do que hoje é denominado de “bolhas de cavitação”.

1.3.1 Transdutores piezoelétricos

O método mais comum empregado para a geração e detecção de ultra-som utiliza as propriedades piezoelétricas de certos cristais, um dos quais é o quartzo. Um diagrama simplificado de um cristal de quartzo é reproduzido na figura 1, que mostra três eixos definidos como x , y e z . Se uma secção fina deste cristal é cortada, tal que a superfície maior fique perpendicular ao eixo x (quartzo cortado em x), então a secção resultante deve mostrar as duas propriedades piezoelétricas complementares seguintes:

- 1) **O EFEITO DIRETO** – Quando uma pressão é aplicada transversalmente à superfície maior da secção, uma carga igual em volume, mas de sinais opostos, é gerada em cada face. Essa polaridade é revertida se a tensão for aplicada transversalmente às superfícies.
- 2) **O EFEITO INVERSO** – Se uma carga é aplicada na face maior da secção, e outra igual, mas oposta, na outra face, então o conjunto da secção do cristal deve expandir-se ou contrair-se, dependendo da polaridade das cargas aplicadas.

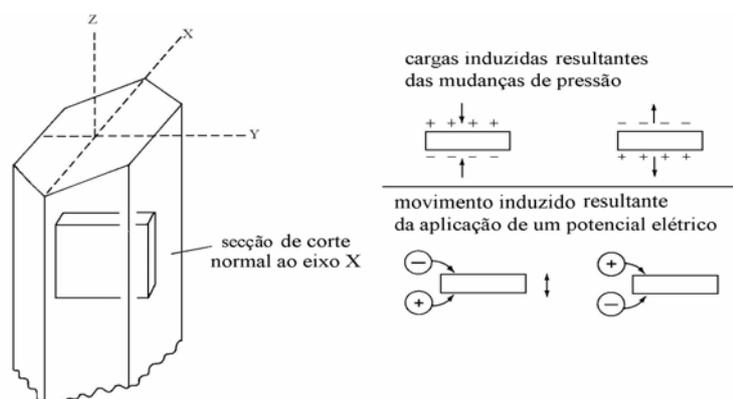


Figura 1: Diagrama simplificado de um corte x em um cristal de quartzo.

Então, aplicando cargas rapidamente revertidas para um material piezoelétrico, flutuações nas dimensões devem ser obtidas. Esse efeito pode ser

usado para transmitir vibrações ultra-sônicas de uma secção do cristal através de qualquer meio dentro do qual o cristal está inserido. Entretanto, não é possível dirigir a uma dada parte do cristal piezoelétrico eficientemente todas as freqüências. Desempenho ótimo deve ser obtido somente para uma freqüência ressonante natural de uma amostra particular, e isto depende de suas dimensões.

No caso do quartzo de corte x , um transdutor de 2,88 milímetros de espessura deve ter uma freqüência natural de 1 MHz, enquanto para um de 0,288 milímetro, a freqüência é de 10 MHz. Por esse motivo, equipamentos sonoquímicos (banhos e sondas) trabalham em freqüência fixa, e estudos comparativos para diferentes freqüências não são comuns.

Há muitos materiais piezoelétricos além do quartzo. Os três mais usados em transdutores são: titanato de bário (BaTiO_3), metaniobato de chumbo (PbNb_2O_6) e um cristal misturado de zirconato titanato de chumbo. Esses são materiais ferroelétricos, isto é, são polarizados espontaneamente, e a deformação mecânica causa uma mudança na polarização. Esses materiais não podem ser obtidos como cristais únicos grandes e, por isso, eles são triturados com aglutinadores e sinterizados sob pressão a cerca de 1.000 °C para formar uma cerâmica. Os cristalitos de cerâmica são então alinhados por refrigeração em temperatura abaixo da transição ferroelétrica num campo magnético.

1.3.2 Classificação do som

A faixa de entrada do som no ouvido humano é de 16 a 16.000 Hz (o dó médio está em 261 Hz e o som do gafanhoto em 7.000 Hz). Ultra-som é o nome dado àquelas ondas de som com freqüências >16.000 Hz, inaudíveis ao ouvido humano. O limite superior da freqüência ultra-sônica não está bem definido mas, usualmente, é considerado 5 MHz para gases e 500 MHz para líquidos e sólidos. Os usos do ultra-som, nessa faixa de freqüência, podem ser divididos em duas áreas (Figura 2). A primeira área envolve a propagação de baixa amplitude, que está relacionada com o efeito do meio na onda e, usualmente, é denominado ultra-som de baixa energia ou alta freqüência. Tipicamente, ondas de baixa amplitude são usadas para medir a

velocidade e o coeficiente de absorção da onda no meio na faixa de 2 a 10 MHz. As ondas de baixa amplitude têm aplicação em exames médicos, em análises químicas e nos estudos do fenômeno da relaxação.

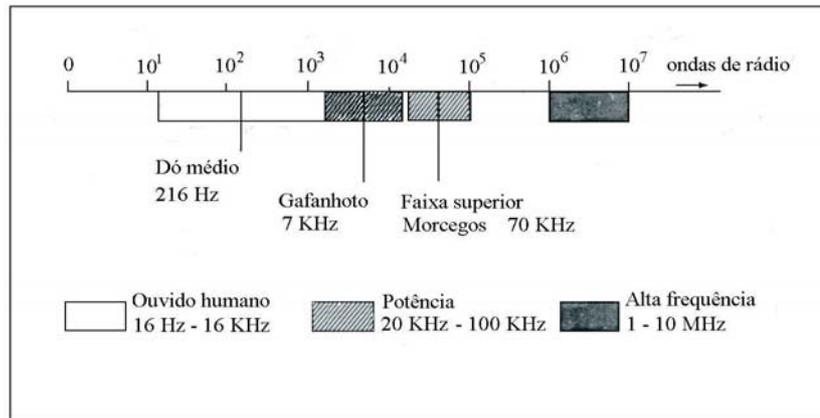


Figura 2: Frequências sonoras.

A segunda área envolve ondas de alta energia ou baixa frequência, conhecidas como ultra-som de potência, entre 20 e 100 KHz, usadas em limpeza, solda plástica e, mais recentemente, para aumentar a reatividade química.

1.3.3 Princípios gerais

Sendo uma onda sonora, o ultra-som é transmitido através de qualquer substância sólida, líquida ou gasosa, que possua propriedades elásticas. O movimento de um corpo vibrando, que é uma fonte de som, é comunicado para as moléculas do meio, onde cada uma transmite o movimento para uma molécula vizinha e depois retorna para sua posição original. Para líquidos e gases, a oscilação da partícula ocorre na direção da onda e produz ondas longitudinais (Figura 3a).

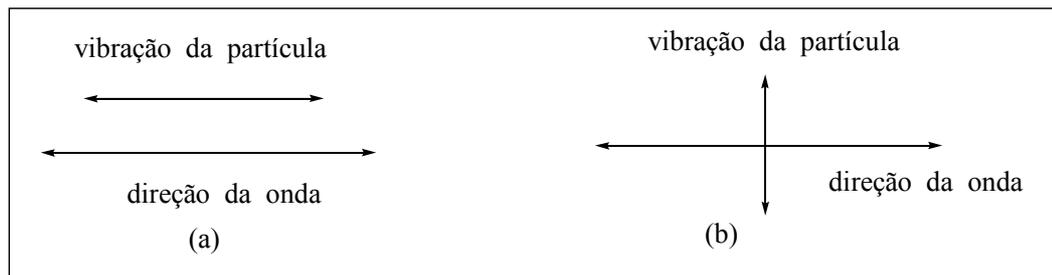


Figura 3: Movimento de ondas e partículas: (a) ondas longitudinais; (b) ondas transversais.

Os sólidos, porém, podem suportar pressão tangencial originando ondas transversas nas quais o movimento das partículas é perpendicular à direção da onda (Figura 3b). Um exemplo de onda transversa é obtido quando uma pedra é jogada em uma poça de água. O distúrbio ou onda de água pode ser visto propagando-se pela superfície na forma de coroas circulares. Quaisquer objetos na poça (exemplo rolha ou madeira) movem-se para cima ou para baixo, onde a onda pode alcançá-los, mas eles não podem mover-se na direção da onda. Em outras palavras, se o movimento das partículas foi considerado equivalente ao da rolha ou madeira, as partículas devem mover-se para cima ou para baixo, perpendicularmente ao movimento horizontal da onda.

Um bom exemplo de uma onda longitudinal pode ser visto quando a uma mola, presa por um de seus lados, é dado um forte empurrão no lado oposto. A ação causa um distúrbio na mola (Figura 4) que prossegue por todo seu comprimento.

Quando uma espiral é submetida ao efeito de uma onda, observa-se que ela movimentada-se no sentido da onda e depois retorna à posição original. Para uma série de ondas consecutivas, o movimento deve ser de oscilação.

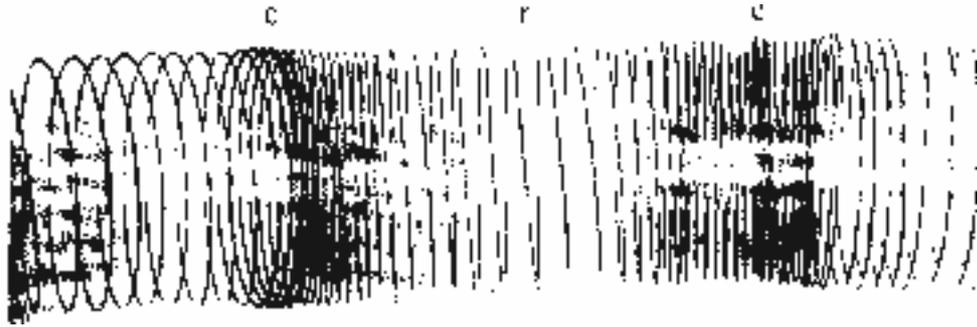


Figura 4: Exemplo de uma onda longitudinal – uma mola, com regiões de compressão (c) e rarefação (r).

O aspecto físico desse movimento é melhor entendido, examinando a ação de vibração de um diapasão (Figura 5). O movimento do garfo, R , à direita causa o deslocamento da camada de ar próxima à direita, a camada perturbada empurra a camada próxima dela, isto é, as camadas são comprimidas (Figura 5a).

Movimento do garfo, R , à esquerda (Figura 5c) causa deslocamento do ar à esquerda e, por conseqüência, uma ausência de camadas à direita do garfo. Esta é a região de rarefação. O retorno de R à direita deve ser um novo ciclo, e a onda prossegue como séries de porções de compressão e rarefação. É importante notar que o distúrbio não causa movimento físico das camadas, mas vibração (pulsar) em torno da posição de repouso – como na espiral de uma mola.

Para qualquer tempo (t), o deslocamento (x) de moléculas do ar, de sua posição de repouso, pode ser obtido através da equação 1.12,

$$x = x_0 \sin 2\pi ft, \quad (\text{Eq. 1.12})$$

onde x_0 é a amplitude do deslocamento ou deslocamento máximo da partícula, e f é a frequência da onda sonora (Figura 6a). Derivando-se a equação acima em relação ao tempo obtemos a expressão para a velocidade da partícula (Equação 1.13),

$$V = dx/dt = v_0 \cos 2\pi ft, \quad (\text{Eq. 1.13})$$

onde, $v_0 (= 2\pi f x_0)$ é a velocidade máxima da partícula. Além da variação na posição das moléculas, quando a onda sonora viaja através do ar, há uma variação na pressão (Figura 6b).

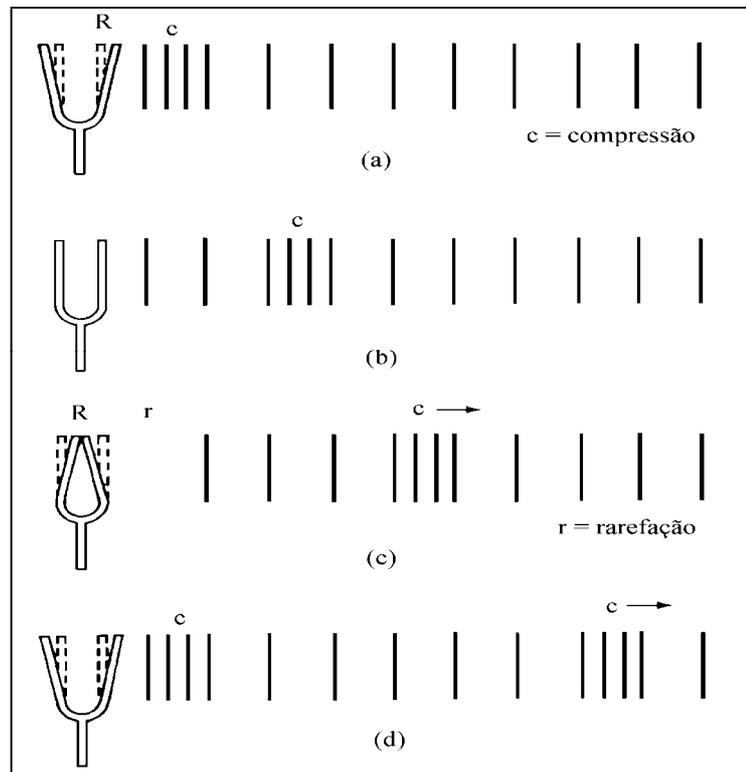


Figura 5: Ondas longitudinais no ar – diapasão. (a) Primeiro movimento do garfo do diapasão para fora; (b) Garfo em posição normal; (c) Primeiro movimento do garfo para dentro; (d) Segundo movimento do garfo para fora.

No ponto onde as camadas estão comprimidas, em conjunto a pressão é maior do que a normal em qualquer instante, enquanto que na região onde as camadas estão mais afastadas (região de rarefação) a pressão é menor do que a normal.

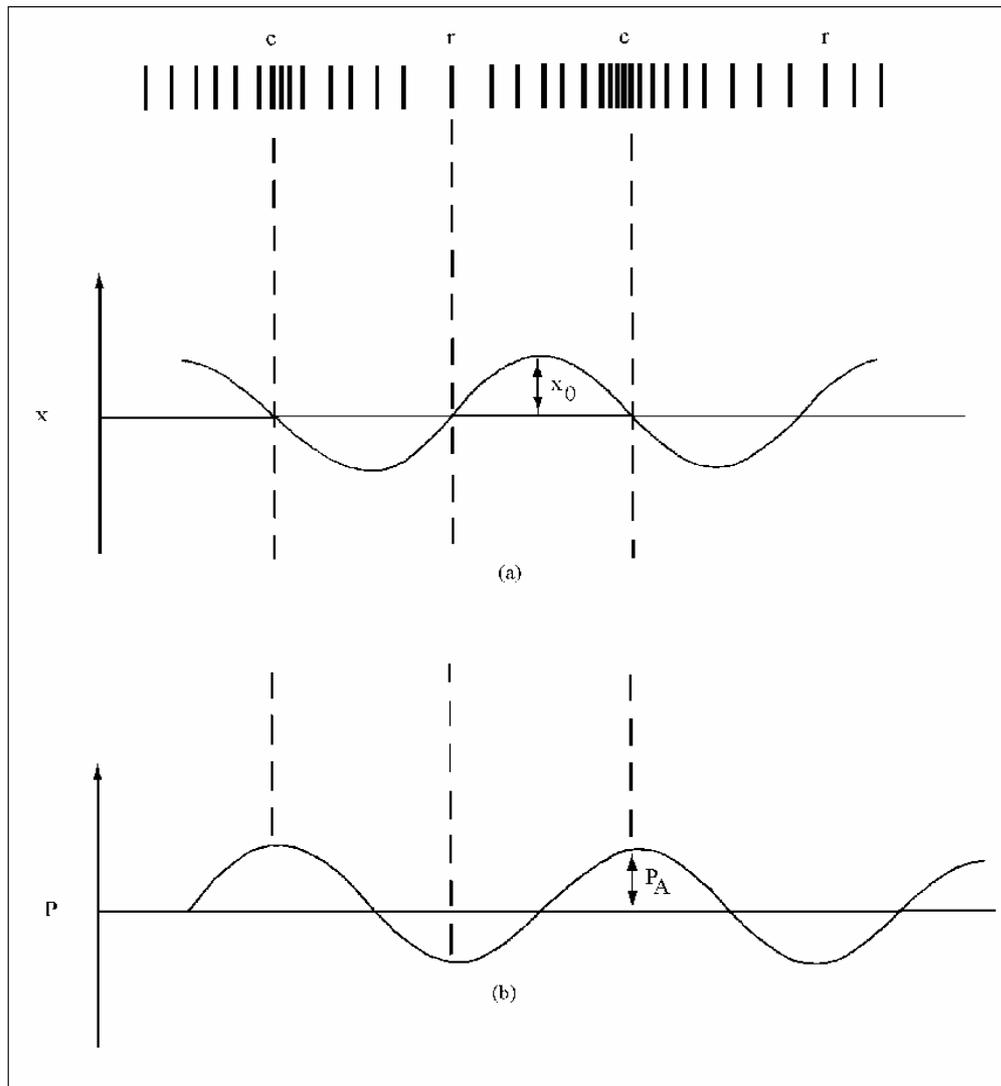


Figura 6: Gráficos do deslocamento, x , e da pressão, P .

Da mesma maneira que o deslocamento, a pressão (P) é dependente do tempo (t) e da frequência (f), conforme a equação 1.14,

$$P_a = P_A \text{ sen } 2\pi ft, \quad (\text{Eq. 1.14})$$

onde P_A é a amplitude da pressão. Nas figuras 6a e 6b, o deslocamento máximo da partícula apresenta-se no ponto de pressão mínima ($P=0$) – isto é, o deslocamento e a pressão estão fora de fase.

Isso pode ser observado, analisando-se a figura 7. Na passagem da onda, as partículas originalmente em posições de repouso, A, B, C, etc., são deslocadas para novas posições A', B', C', etc. Deslocamentos como BB' ou CC', à direita e na direção da onda, são representados por linhas como Bb e Cc acima do eixo dos x. Deslocamentos como EE', à esquerda e na direção contrária ao movimento das ondas, são puxados abaixo do eixo dos x, como Ee (deslocamentos negativos). Na região P, as partículas (C', P, E') são comprimidas umas nas outras (valores altos de pressão). Como as partículas A estão mais separadas do que o normal, há uma rarefação (pressão diminuída). O deslocamento e a pressão estão fora de fase.

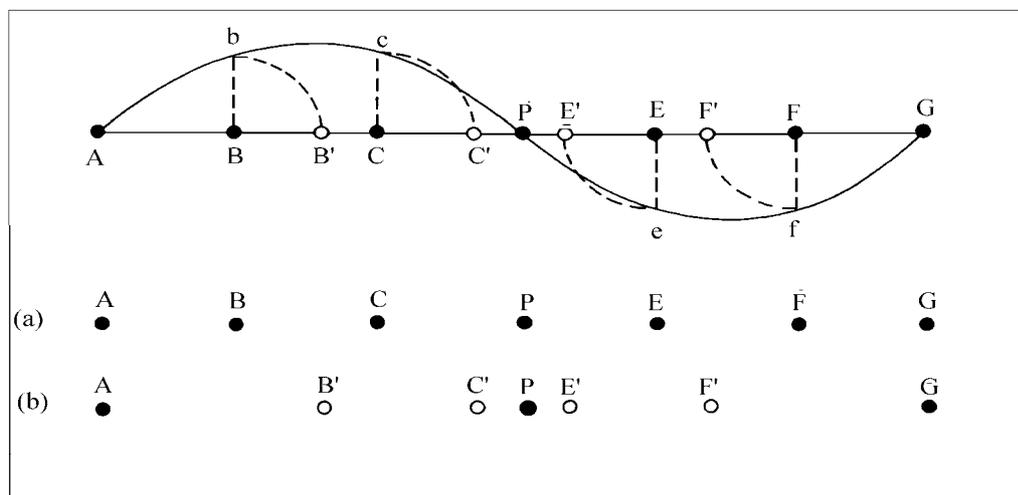


Figura 7: Deslocamento de uma onda longitudinal. • Posição original da partícula; ◦ Posição deslocada da partícula.

Uma das características mais importantes para identificar completamente uma onda é sua intensidade – tida como medida da energia exibida por uma onda sonora. Para uma onda sonora no ar, uma massa (m) de ar movendo-se com uma velocidade média (v) deve ter associada uma energia cinética de $(mv^2)/2$ (joules), na exata compreensão de que intensidade é a quantidade de energia conduzida por segundo, por unidade de área pela onda. Visto que unidades de energia são joules (J) e joule por segundo é Watt (W), então a unidade usual da intensidade do som, (especialmente em sonoquímica), será $W.cm^{-2}$, ou seja, a intensidade máxima (I) de

uma onda sonora é proporcional ao quadrado da amplitude da vibração da onda (P_A^2).

Atenção especial deve ser dada à aplicação da onda sonora em um meio líquido, pela importância que tem para os químicos. A onda de som é introduzida no meio por um banho ultra-sônico ou por uma trompa (sonda) ultra-sônica. Em qualquer caso, um campo elétrico alternado, geralmente na faixa de 20-50 KHz, produz uma vibração mecânica em um transdutor (que produz vibração da sonda (*probe*)) ou no fundo do banho, na frequência do campo elétrico aplicado. A sonda ou o fundo do banho agem então de maneira similar ao garfo de um diapasão.

Como no ar, as moléculas do líquido, sob a ação de um campo acústico, devem vibrar em torno de sua posição de repouso, e a pressão acústica ($P_a = P_A \text{ sen } 2\pi ft$) deve ser superposta à pressão ambiente (usualmente hidrostática, P_h), já presente no líquido. A pressão total, P , no líquido em qualquer tempo, t , é dada por

$$P = P_h + P_a , \quad (\text{Eq. 1.15})$$

onde P_a é a pressão acústica aplicada (Equação 1.14). O deslocamento x e a velocidade v das partículas são dados como anteriormente, pelas equações 1.12 e 1.13. É importante lembrar que para qualquer onda sonora, o comprimento de onda no meio é dado pela relação

$$c = \lambda f. \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Nas frequências usadas para influenciar processos químicos, 20-50 KHz, os comprimentos de onda produzidos no meio líquido estão entre 7,5 – 3,0 cm. Para diagnóstico ou investigações de relaxação, com frequências maiores, 1-100 MHz, a faixa de comprimentos de onda deve estar entre 0,15 – 0,0015 cm. Esses comprimentos de onda são maiores do que os valores dos comprimentos de ligação, e os efeitos da sonoquímica não são os resultados de interações diretas entre os reagentes e a onda como no caso da fotoquímica.

1.3.3.1 Intensidade e amplitude da pressão

Anteriormente, mostrou-se que o som é uma forma de energia. As partículas do meio são colocadas em movimento vibratório e, portanto, possuem energia cinética. Usando esse princípio, pode-se deduzir a energia associada com o campo ultra-sônico aplicado.

Considerando-se o movimento de uma camada do meio, de área A e espessura dx , (isto é, $\text{volume} = Adx$) sob a ação de uma onda ultra-sônica, a energia cinética ($mv^2/2$) da camada pode ser obtida por

$$E_c = 1/2 (\rho Adx) v^2. \quad (\text{Eq. 1.17})$$

A energia total da onda E_t pode ser obtida integrando-se a equação 1.17:

$$E_t = 1/2 \rho A x v^2. \quad (\text{Eq. 1.18})$$

A energia por unidade de volume (Ax) ou densidade de energia, E , pode ser obtida pela seguinte relação:

$$E = 1/2 \rho v^2. \quad (\text{Eq. 1.19})$$

Se a energia sonora passa através de uma unidade de área transversal ($A = I$) com uma velocidade “ c ”, então o volume por unidade de tempo é “ c ” (visto que $A=I$), e a energia fluente por unidade de tempo é dada por Ec . Visto que a intensidade (I) foi definida como a quantidade de energia fluente por unidade de área e por unidade de tempo, então

$$I = Ec. \quad (\text{Eq. 1.20})$$

E da equação 1.18, temos:

$$I = 1/2 \rho c v^2. \quad (\text{Eq. 1.21})$$

Para uma onda progressiva plana, a velocidade da partícula, v , está relacionada com a pressão acústica, P_a , como pode ser observado pela expressão

$$P_a/v = \rho c, \quad (\text{Eq. 1.22})$$

onde ρ é a densidade do meio e c é a velocidade do som no meio. Para a velocidade máxima da partícula, v_0 , a amplitude da pressão acústica oscilante, P_A , é dada por

$$P_A/v_0 = \rho c \quad (\text{Eq. 1.23}) \quad \text{ou} \quad v_0 = P_A/\rho c. \quad (\text{Eq. 1.23a})$$

Então, a intensidade da onda de som das equações 1.21 e 1.23a, pode ser expressa como:

$$I = P_A^2/2\rho c. \quad (\text{Eq. 1.24})$$

Isto é, a intensidade do som é proporcional ao quadrado da amplitude acústica. Claramente, para medir a intensidade do som num ponto particular do meio, ambas a velocidade máxima da partícula, v_0 , ou a amplitude de pressão máxima, P_A , devem ser determinadas. Na prática, isso é difícil e, para muitas aplicações em sonoquímica, uma determinação calorimétrica da energia ultra-sônica total transmitida para o meio é considerada suficiente.

Como um exemplo do uso da equação 1.24, considera-se a passagem da onda de frequência 20 KHz e intensidade 1W.cm^{-2} , através da água, em temperatura ambiente. Se for tomada a densidade da água, ρ , como 1.000 Kg.m^{-3} , e a velocidade do som, c , como 1.500 m.s^{-1} , então a amplitude de pressão, $P_A = (2\rho c I)^{1/2}$, deve ser $1,73 \times 10^{-5}\text{ N.m}^{-2}$. Isso significa que a pressão acústica varia de $+1,7\text{ atm}$ para $-1,7\text{ atm}$ 20.000 vezes por segundo. A velocidade máxima da partícula, v_0 , e a amplitude do deslocamento, x_0 , calculadas são $11,7\text{ m.s}^{-1}$ e $9,31 \times 10^{-5}\text{ cm}$, respectivamente. Também, pode ser mostrado que a aceleração da partícula, “ a ” ($=dv/dt$) tem uma

amplitude de aceleração, a_0 , igual a $4\pi^2 f^2 x_0$. Para os valores acima de f , ρ e c , temos um valor de $1,58 \times 10^4 \text{ m.s}^{-2}$, uma aceleração que é aproximadamente 1.600 vezes maior que a ação da gravidade.

1.3.3.2 Absorção do som

Durante a propagação de uma onda de som planar através de um meio, a intensidade da onda diminui com o aumento da distância da fonte da radiação. A intensidade, I , em alguma distância, d , da fonte é dada por

$$I = I_0 \exp(-2\alpha d), \quad (\text{Eq. 1.25})$$

onde α é o coeficiente de absorção (atenuação). Esta atenuação pode surgir como resultado de reflexão, refração, difração ou espalhamento da onda, ou pode ser resultado da conversão de alguma energia mecânica (cinética) da onda em calor. Para aplicações em química, que ocorrem usualmente em fase gasosa ou líquida, a conversão em calor é mais importante. Como as moléculas do meio (líquido) vibram sob a ação de uma onda sonora, elas sofrem interações viscosas que degradam a energia acústica em calor, e é a absorção dessa energia que fornece aumento no aquecimento observado durante a aplicação de ultra-som de alta potência. Na prática, a temperatura experimental aumenta rapidamente ($\sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$) durante os primeiros minutos de aplicação do ultra-som. Depois desse período inicial, a temperatura permanece constante, desde que o frasco reacional seja termostaticado com eficiência. De acordo com Stokes, o coeficiente de absorção num líquido devido à perda friccional α_s é dado por

$$\alpha_s = 8\eta_s \pi^2 f^2 / 3\rho c^3, \quad (\text{Eq. 1.26})$$

onde η_s é a viscosidade ordinária do líquido. De acordo com a equação 1.26, o valor de α/f^2 é uma constante para um dado líquido, a uma dada temperatura. Qualquer

aumento em f deve resultar em um aumento compensatório em α e, então, em uma atenuação mais rápida da intensidade do som com a distância (Equação 1.25).

1.3.3.3 Fatores que afetam a cavitação

1.3.3.3.1 Efeito de moléculas gasosas no líquido

Sugeriu-se, anteriormente, que a progressão de uma onda sonora através de um meio líquido induz as moléculas a oscilar em torno de suas posições de repouso. Durante o ciclo de compressão, a distância entre as moléculas diminui; durante a rarefação, as distâncias aumentam. Se uma grande pressão negativa, P_c , for aplicada no líquido (pressão acústica na rarefação, $P_c = P_h - P_a$), tal que a distância média entre as moléculas excedam a distância molecular crítica (R) necessária para manter o líquido intacto, o líquido deve colapsar, e lacunas ou cavidades devem ser criadas, i. e., formam-se bolhas de cavitação. A produção de tais bolhas é conhecida há muitos anos, e um bom exemplo é fornecido por hélices de navios e pás de agitadores, em que as cavidades são produzidas pela rotação rápida das lâminas das hélices ou das pás através do líquido.

Uma vez produzidas, essas cavidades, lacunas, ou bolhas podem aumentar o volume até que um valor máximo de pressão negativa tenha sido alcançado. No ciclo sucessivo da compressão da onda, entretanto, elas são forçadas a contraírem-se, i. e., diminuem de volume e algumas delas podem desaparecer. O impacto das ondas produz um colapso total das bolhas, e suspeita-se ser esta a causa da erosão observada nos componentes vizinhos a elas.

Estimativas da pressão acústica necessária para causar cavitação na água conduzem a um valor aproximado de 1.500 atmosferas. Na prática, a cavitação ocorre em valores menores (<20 atm) e isso se deve à presença de pontos fracos no líquido que diminuem a força de tensão. Há evidências experimentais suficientes para afirmar-se que uma causa de pontos fracos é a presença de moléculas de gás no líquido. Por exemplo, observou-se que em líquidos desgaseificados há um aumento nos valores de pressão acústica necessária para a formação de bolhas de cavitação.

1.3.3.2 Efeito da viscosidade

Uma vez que é necessária uma pressão negativa no ciclo de rarefação para superar as forças coesivas que atuam no líquido, qualquer aumento nessas forças deve aumentar a cavitação. Um método utilizado para aumentar essas forças é o aumento da viscosidade de um líquido. O efeito, embora não insignificante, não é dramático. Considerando-se óleos de milho e castor como exemplos, um aumento de 10 vezes na viscosidade eleva em 30% a pressão acústica necessária para produzir cavitação.

1.3.3.3 Efeito da frequência aplicada

O tempo requerido para uma ruptura completa num líquido que produzirá lacunas que, depois, podem se tornar ocupadas com gás ou vapor é finito. Para ondas sonoras com alta frequência, esse tempo pode ser maior do que aquele disponível durante o ciclo da rarefação. Por exemplo, a 20 KHz, o ciclo da rarefação dura $25 \mu\text{s}$ ($= \frac{1}{2} f$), alcançando sua pressão negativa máxima em $12,5 \mu\text{s}$; a 20 MHz, o ciclo da rarefação dura $0,025 \mu\text{s}$. Portanto, é possível antecipar que, com o aumento da frequência, torna-se mais difícil conseguir a produção de bolhas de cavitação, no tempo disponível; então, grandes intensidades sonoras devem ser empregadas para garantir que as forças coesivas no líquido sejam superadas.

De fato, requer-se 10 vezes mais energia para fazer a água cavitatar a 400 KHz do que a 10 KHz. É por isso que frequências entre 20 – 50 KHz foram escolhidas para banhos de limpeza e, subseqüentemente, estabelecidas na sonoquímica. Abaixo de 16 KHz, o som causa desconforto ao usuário, uma vez que o ouvido responde a vibrações mecânicas na faixa de 16 – 16.000 Hz. Assim, frequências maiores que 16.000 Hz são empregadas em sonoquímica.

Muitos químicos que atuam na sonoquímica não utilizam banho ultra-sônico; fazem uso de um sistema de trompa ou sonda comercial (*probe*). Esses instrumentos possuem uma facilidade de pulso, possibilitando ser utilizados com interrupções, o que permite períodos de refrigeração. O tempo no qual a energia sonora é transmitida (ou seja, o comprimento do pulso) para o sistema é controlado por um instrumento

que pode variar de 0 até 100%, que é a aplicação contínua da energia. Para aplicações em sonoquímica, entretanto, há um período de tempo mínimo (pulso) que deve ser excedido para que qualquer efeito cavitacional seja observado. Isso ocorre em função do tempo de demora entre a aplicação da excitação acústica e o começo da cavitação, sendo que o pulso de energia acústica pode não estar presente para criar a bolha de cavitação.

1.3.3.3.4 Efeito da temperatura

Em geral, o limite do início da cavitação aumenta com a diminuição da temperatura. Isso se deve, em parte, pelo aumento na tensão superficial (σ) ou na viscosidade (η) do líquido com a diminuição da temperatura ou com a diminuição na pressão de vapor do líquido (P_v). Para melhor compreensão, considera-se uma bolha isolada, de raio R_0 , em água com pressão hidrostática (P_h) de 1 atm. Qualquer bolha dentro do líquido está submetida à força de compressão da pressão hidrostática e àquelas devido a efeitos da tensão superficial ($2\sigma/R_0$). Para que a bolha permaneça em equilíbrio, as forças devido à pressão do gás (P_g) e do vapor (P_v) na bolha devem igualar-se às forças de compressão, i. e.:

$$P_v + P_g = P_h + 2\sigma/R_0. \quad (\text{Eq. 1.27})$$

Obviamente, se a pressão dentro da bolha ($P_v + P_g$) exceder àquela que leva ao colapso da bolha ($P_h + 2\sigma/R_0$), a bolha deve expandir-se (e vice-versa) segundo as equações

$$P_v + P_g > P_h + 2\sigma/R_0 \quad (\text{Eq. 1.28})$$

ou

$$P_v > P_h + 2\sigma/R_0 - P_g. \quad (\text{Eq. 1.29})$$

Se, momentaneamente, qualquer efeito da tensão superficial for negligenciado ($2\sigma/R_0 \sim 0$), e assumindo-se que o líquido contém uma pequena

quantidade de gás ($P_g \sim 0$), então, pode-se deduzir que bolhas em expansão são criadas no líquido quando a pressão de vapor exceder a pressão atmosférica ($P_v > P_h$).

Ao se considerar o efeito da onda ultra-sônica no líquido, a pressão no seu interior deve tornar-se $P_h + P_a$, onde $P_a (=P_A \text{ seno } 2\pi ft)$ é dependente do tempo. Durante o ciclo da compressão da onda, P_a é positiva, partindo de 0 para P_A . Durante esse tempo, a pressão no líquido deve aumentar de P_h para $P_h + P_A$ antes de retornar, novamente, para P_h . No ciclo da rarefação, P_a deve tornar-se negativa; a pressão no líquido em qualquer tempo é dada por $P_h - P_a$ (por exemplo, depois de três quartos do ciclo a onda deve estar no máximo do ciclo da rarefação, e a pressão no líquido deve ser $P_h - P_A$).

Por isso, na presença de campo acústico, a equação 1.29 torna-se

$$P_v > (P_h - P_a) + 2\sigma/R_0 - P_g \quad (\text{Eq. 1.30})$$

ou, negligenciando os efeitos da tensão superficial e da pressão do gás,

$$P_v > P_h - P_a, \quad (\text{Eq. 1.31})$$

i. e., líquido ebulindo produz bolhas de cavitação, quando a pressão de vapor exceder ($P_h - P_a$). Para os exemplos da água a 100 °C ($P_v = 1 \text{ atm}$) e 25 °C ($P_v = 0,023 \text{ atm}$), as magnitudes da pressão acústica aplicada (P_a) devem ser ~ 0 e 1 atm, respectivamente. Em outras palavras, uma intensidade maior, $I = P_a^2/2\rho c$ deve ser necessária para causar cavitação na água em baixa temperatura.

Considerando-se a tensão superficial, 1.30 torna-se

$$(P_v - 2\sigma/R_0) = P'_v > P_h - P_a. \quad (\text{Eq. 1.32})$$

Então, empregando-se líquidos diferentes e diminuindo a tensão superficial (σ), o valor de P'_v (assumindo P_v constante) deve aumentar e valores menores de P_a , a uma dada temperatura, devem ser aplicados para P'_v exceder $P_h - P_a$.

Para água, a tensão superficial diminui com a temperatura. Assumindo-se que P_v permanece constante com o aumento da temperatura, então deve haver um pequeno aumento em P'_v , e uma diminuição na intensidade (P_a) necessária para causar cavitação.

Obviamente, P_v não permanece constante com o aumento da temperatura, mas aumenta rapidamente. Conseqüentemente, há um rápido aumento em P'_v com o aumento da temperatura. Então se diz que “líquidos com pressão de vapor alta ou tensão superficial baixa cavitam em uma baixa intensidade”.

Deve-se também considerar o efeito da viscosidade na cavitação. Um aumento na viscosidade do solvente, requer uma aplicação de intensidade acústica maior (P_a) antes de bolhas de cavitação serem observadas. Por exemplo, óleo de castor ($\eta=0,63 \text{ N.m}^{-1}$), e óleo de milho ($\eta=0,063 \text{ N.m}^{-1}$) requerem pressões acústicas de 3,9 e 3,05 atm, respectivamente. Para água, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, e por isso menor valor de P_a deve ser necessário para causar cavitação. A conclusão geral é que a cavitação é mais facilmente obtida com o aumento da temperatura; entretanto, os efeitos sonoquímicos de tais bolhas devem ser reduzidos.

1.3.4 Usos do ultra-som

Antes de discutir o efeito da energia do som na reatividade química, é instrutivo explorar algumas aplicações e usos do ultra-som na indústria e na medicina⁶⁷. A tabela 1 mostra alguns exemplos.

1.3.4.1 Aplicações em Engenharia Química/Química

Dispersão de sólidos

Aglomerados de partículas sólidas podem ser eficientemente quebrados e dispersados em líquidos através de ultra-som de potência. Um exemplo recente está na preparação de resinas plásticas. Scott Bader⁶¹ tem usado dispersão ultra-sônica

Tabela 1

Alguns usos do ultra-som

Campo	Aplicação
Biologia, Bioquímica	Homogeneização e ruptura da célula: ultra-som de potência é usado na ruptura das paredes celulares para a liberação do seu conteúdo para estudos posteriores.
Engenharia	Ultra-som de potência é usado para assistir perfurações, triturações e cortes. É particularmente útil para processar materiais duros e quebradiços, como vidros e cerâmicas. Ultra-som de alta frequência é usado em testes não destrutivos e para detectar falhas.
Odontologia	Limpar e perfurar os dentes.
Geografia, Geologia	Técnicas de ecopulso são usadas na localização de depósitos de minérios e óleo e na determinação da profundidade de mares e oceanos.
Medicina	Imagem ultra-sônica (2-10 MHz) é usada em obstetrícia, para observar fetos, e para guiar e visualizar implementos cirúrgicos usados dentro do corpo. Em fisioterapia, frequências baixas (20-50 KHz) são usadas no tratamento de luxações musculares.

para alcançar uma redução de 40% na quantidade de um ingrediente caro, sílica gel pirogênica, requerido para obter comportamento tixotrópico (propriedade exibida por certos géis de se liquefazerem, quando agitados, e de retornarem ao estado mais duro, quando deixados em repouso) em resinas poliéster/poliestireno. O homogeneizador ultra-sônico produz 12.000 L/hora.

Filtração

A filtração pode ser bastante auxiliada por ultra-som. Sonorização na região do filtro reduz o entupimento gradual e, também, aumenta as velocidades das filtrações.

Cristalização

Quando aplicado em uma solução supersaturada, o ultra-som tem o efeito de produzir cristais menores e mais uniformes do que os formados em condições convencionais. A provável razão para isso está no aumento das velocidades de nucleação, induzida pela cavitação, e na formação de um grande número de sementes que são novamente aglomeradas e quebradas por sonorização.

Desgaseificação

A desgaseificação de líquidos é rapidamente alcançada sob aplicação de ultra-som, de largo uso em indústrias de cerveja e bebidas. Em laboratório utiliza-se a desgaseificação de solventes usados em HPLC.

1.3.5 Aparelhos ultra-sônicos

O químico tem quatro tipos de aparelhos ultra-sônicos disponíveis comercialmente. Um deles, o reator apito, é uma geração mecânica de energia ultra-sônica enquanto os outros três, o banho, a sonda e o *cup horn*, são dirigidos por transdutores eletromecânicos. Interessa ao presente estudo o banho e a sonda ultra-sônica.

1.3.5.1 Banho ultra-sônico

Este é provavelmente o mais barato e acessível equipamento ultra-sônico, e, por isso, muitos sonoquímicos produzem seus estudos usando banhos de limpeza ultra-sônica. A construção de um banho é muito simples, consistindo, geralmente, de um tanque de aço inox com os transdutores fixados em sua base (Figura 8).

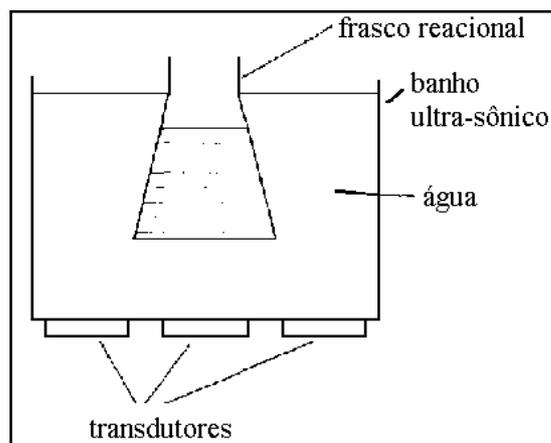


Figura 8: Diagrama esquemático de um banho ultra-sônico.

Um dos parâmetros básicos em engenharia ultra-sônica é a densidade de energia que é definida como a energia elétrica que entra no transdutor dividida por sua área superficial radiante. Um sistema de baixa intensidade (banho) usa uma densidade de energia na face do transdutor na ordem de $1-2 \text{ W.cm}^{-2}$ para um transdutor piezoelétrico moderno. Para pequenos banhos, um único transdutor deve ser suficiente mas, para sistemas grandes, vários transdutores são usados para introduzir alta densidade de energia no líquido dentro do tanque. A frequência e a energia de um banho ultra-sônico dependem do tipo e do número de transdutores usados em sua construção. O método normal de submeter uma reação química a ultra-som usando um banho consiste em simplesmente, mergulhar o frasco reacional na água sonicada. A energia sonora deve ser intensa o suficiente para penetrar pelas paredes do frasco e causar cavitação na reação. Nem todos os banhos ultra-sônicos são suficientemente poderosos para isso, tornando-se importante checar o banho antes de usá-lo para sonoquímica. Um teste fácil consiste em mergulhar um pedaço de papel alumínio na água sonicada por 30 segundos. Banhos úteis para sonoquímica devem perfurar a folha nesse tempo.

Uma vez escolhido o banho, o formato correto para o frasco reacional deve ser usado. Para reações químicas normais, particularmente aquelas envolvendo calor, frascos de fundo redondo são utilizados mas, para sonoquímica em banho, o frasco deve ser de fundo chato. A razão para isto é que a energia é verticalmente radiante como ondas sonoras da base do banho, e esta energia é transferida para a reação através das paredes do frasco. A transferência de energia é muito mais efetiva

quando o som colide diretamente na base achatada de um frasco cônico do que na base de um frasco esférico.

Outra consideração importante na utilização de banhos para efetuar reações sonoquímicas é a necessidade de agitar a mistura mecanicamente para encontrar o efeito máximo da irradiação ultra-sônica. Isto é particularmente importante quando se tratar de uma mistura de sólido com líquido. Apesar das vantagens obtidas pelo uso de banhos simples, há considerações que devem ser lembradas quando se usar esse tipo de aparelho.

- 1) A quantidade de energia dissipada na reação pelo banho não é facilmente quantificável porque depende do volume do banho, do tipo de frasco reacional (e espessura de suas paredes) e de sua posição no banho.
- 2) O controle da temperatura não é fácil. Muitos banhos aquecem durante a operação, especialmente quando em período prolongado de uso. Isso não é problema quando um aquecedor for usado para estabelecer o equilíbrio térmico, mas pode levar a resultados inconsistentes quando se trabalhar em torno da temperatura ambiente ou abaixo dela. Entretanto, duas soluções são possíveis: (i) operar por períodos curtos, durante os quais a temperatura pode ser assumida constante; (ii) circular água fria ou adicionar gelo. Enfatiza-se que, em qualquer dos métodos escolhidos, a temperatura dentro do frasco reacional deve ser monitorada, e, freqüentemente, essa temperatura estará alguns graus acima daquela do líquido do banho.
- 3) Banhos não trabalham todos na mesma freqüência, e isto pode afetar os resultados, particularmente quando da tentativa de reproduzir dados da literatura.

1.3.5.2 Sonda de imersão direta

Para superar as desvantagens dos banhos, alguns trabalhos em sonoquímica utilizam sondas de imersão direta na mistura reacional. A sonda (mais corretamente

chamada de trompa sônica ou transformador de velocidade) é dirigida por um transdutor, e o ultra-som entra no sistema reacional pela ponteira da sonda. A intensidade da sonicação, a amplitude vibracional da ponteira, pode ser controlada alterando a energia de entrada para o transdutor, e todos os sonicadores têm um controle de potência. Sistemas mais modernos são desenhados para operar com uma faixa de sondas metálicas com diferentes diâmetros de ponteira (Figura 9).

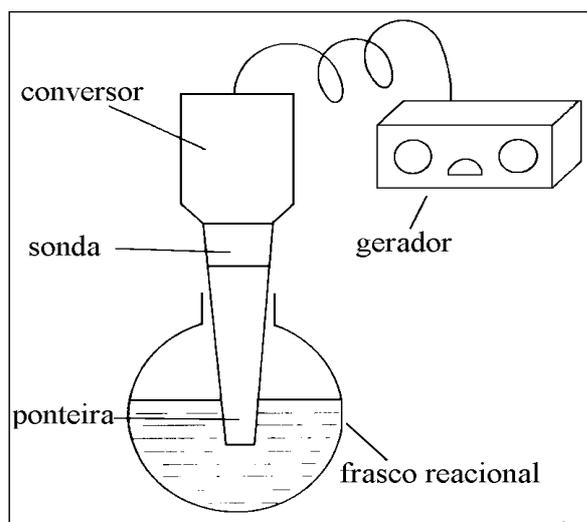


Figura 9: Diagrama esquemático de uma sonda ultra-sônica.

O desenho da sonda é um aspecto muito importante da engenharia ultra-sônica. A amplitude vibracional do cristal piezoelétrico sozinho é normalmente pequena para a intensidade da sonicação conseguida pelo acoplamento direto do transdutor para o sistema químico e não é grande o suficiente para produzir cavitação. A sonda atua como um amplificador para a vibração do transdutor, e a forma precisa da sonda determina o ganho ou a amplificação mecânica da vibração. Por essa razão é que, algumas vezes, a sonda é chamada de transformador de velocidade. O material usado para a fabricação das sondas acústicas deve ter alta resistência à fadiga dinâmica, baixa perda acústica, resistência para a erosão cavitacional e deve ser quimicamente inerte. Os materiais mais apropriados são as ligas de titânio.

1.3.6 Ultra-som em sínteses

Sonoquímica não é um assunto novo; está sob investigação há mais de 50 anos. Há referências na literatura de aplicações em polímeros e em processos químicos já nos anos 40^{68,69}. Embora um livro (em inglês) com procedimentos de sonoquímica, tenha sido traduzido do russo e publicado em 1964⁷⁰, esse tópico passou a ser mais discutido somente nos últimos anos. Evidentemente, isso se deve à maior disponibilidade de equipamentos ultra-sônicos comerciais hoje existentes. Nos anos 60, os banhos de limpeza ultra-sônica começaram a ser fabricados e surgiram em laboratórios de química e em metalúrgicas. Os banhos eram usados para limpeza de vidrarias e para dispersar solventes orgânicos imiscíveis em detergente aquoso, a partir do que os químicos começaram a considerar o seu uso para aumentar a reatividade química. Nos últimos anos, um grande número de artigos foi publicado descrevendo uma grande variedade de aplicações de ultra-som de potência em processos químicos⁷¹⁻⁷⁸: em sínteses (orgânica, organometálica e inorgânica), em química de polímeros (degradação, iniciação e copolimerização) e em processos catalíticos.

Uma das primeiras sínteses assistidas sonoquimicamente foi a reportada por Fry⁷⁹ em 1978, que envolvia o uso de mercúrio dispersado por ultra-som em ácido acético para a redução de α,α' -dibromoacetonas para α -acetoxycetonas. Também na década de 1970, a Biologia e a Bioquímica passam a usar ultra-som para ruptura de células. Para a maioria dos químicos sintéticos, o interesse em sonoquímica está no ultra-som de potência, uma vez que este fornece uma forma de energia para a modificação da reatividade química e é diferente daquelas normalmente usadas, como calor, luz e pressão. Ultra-som de potência produz efeitos via bolhas de cavitação, geradas durante o ciclo de rarefação da onda, quando a estrutura do líquido é rompida em fragmentos, produzindo minúsculas bolhas que entram em colapso no ciclo da compressão. Calcula-se^{80,61,62} que, no colapso dessas bolhas, são geradas pressão de centenas de atmosferas e temperatura de milhares de graus.

Quando se deseja mudar a reatividade de um sistema, o método de escolha deve ser a alteração de uma das variáveis físicas externas tais como calor, luz ou pressão. A escolha deve ser feita baseada na experiência do tipo de efeito induzido

por tais alterações. O ultra-som fornece energia numa forma diferente daquelas acima. A influência do ultra-som, entretanto, não é tão quantificável como aquelas produzidas por variáveis físicas mais convencionais, embora reconheça-se que a razão básica para seu modo de ação é a cavitação.

Sabe-se que a cavitação pode ser induzida em qualquer líquido, desde que aplicada energia ultra-sônica apropriada, e que a cavitação é a fonte do dramático efeito do ultra-som de potência na reatividade química. Um número de parâmetros externos influenciam a eficácia da irradiação ultra-sônica para promover a cavitação. Quando a frequência é aumentada, a cavitação é reduzida. Para a frequência alta (> 3 MHz) não há tempo suficiente durante o ciclo da rarefação para a bolha crescer até o volume suficiente para romper o líquido. Para a cavitação em frequências altas, mais energia é necessária já que mais energia é perdida sob forma de movimento molecular do líquido. Por essa razão, equipamentos ultra-sônicos disponíveis comercialmente, usados em sonoquímica, operam em uma faixa menor de frequência ultra-sônica (20-50 KHz).

O primeiro requisito para o ultra-som de potência causar efeitos químicos na reação é o fornecimento de energia acústica suficiente para superar o início da cavitação no meio. Uma vez superada (a cavitação), a região ao redor da fonte radiante, a "zona cavitacional", deve aumentar com a intensidade, e pode-se esperar que a velocidade sonoquímica aumente paralelamente. Então, o aumento observado na velocidade de hidrólise do etanoato de metila na presença de ultra-som é diretamente proporcional à intensidade. Um valor limite é alcançado e, além desse limite, a velocidade sonoquímica será menor com o aumento da energia. A explicação sugerida para esse decréscimo é que, com o aumento da intensidade da onda sonora, o crescimento da bolha durante o ciclo da rarefação torna-se tão grande que não há tempo suficiente para o seu colapso. Um fator adicional a ser considerado, quando um líquido está sob irradiação intensa, é o efeito abafante do som, que reduz a dissipação de energia para o sistema. Esse efeito é causado quando um grande número de bolhas é gerado em torno da fonte de irradiação, atuando como uma barreira para a transferência direta de energia sonora através do meio.

Considerando as condições reacionais para um processo sonoquímico, a escolha do solvente e o aumento da temperatura de trabalho são fatores significantes

e estão muitas vezes inter-relacionados. Qualquer aumento na pressão de vapor do solvente deve diminuir a temperatura e a pressão máxima do colapso da bolha. Por isso, para uma reação em que o colapso cavitacional é a causa primária da ativação sonoquímica, um pequeno aumento na temperatura deve ser preferido, particularmente se um solvente de baixo ponto de ebulição for usado. Ao contrário, para uma reação requerendo temperaturas elevadas, um solvente de alta ebulição deve ser apropriado. Deve-se, também, lembrar que, em casos em que períodos mais longos de reação são requeridos, o solvente pode não ser totalmente inerte. Em muitas reações sintéticas, entretanto, modificações no solvente podem ser ignoradas por que os tempos reacionais são curtos.

A aplicação de pressão externa para o sistema reacional aumenta a pressão hidrostática do líquido e, portanto, maior energia é requerida para iniciar a cavitação. Em termos práticos, se a energia inicial pode ser superada com a fonte de irradiação utilizada, então um aumento na pressão hidrostática deve levar para um aumento no efeito sonoquímico. Isso ocorre porque a temperatura e a pressão máximas durante o colapso da bolha devem ser aumentadas nessas condições. Contrariamente, borbulhando-se um gás através do líquido durante a irradiação ultra-sônica, pode-se diminuir tanto o início quanto a intensidade cavitacional. Isto é uma consequência direta do aumento no número de núcleos de gás disponíveis para iniciar a cavitação e o efeito do "amortecimento" no colapso das bolhas causado pelo gás.

O caminho exato pelo qual a energia ultra-sônica é transmitida para uma reação química não é, entretanto, direto, já que são vários os sítios possíveis de reação, dependendo do tipo de sistema sob sonicação (figura 10).

1.3.6.1 Meio líquido homogêneo

É tentador atribuir o aumento na reatividade química pelo ultra-som aos resultados mecânicos do colapso da bolha cavitacional (particularmente em sistemas heterogêneos). Entretanto, essa não deve ser a única razão para o efeito do ultra-som na reatividade, principalmente para reações em meio homogêneo.

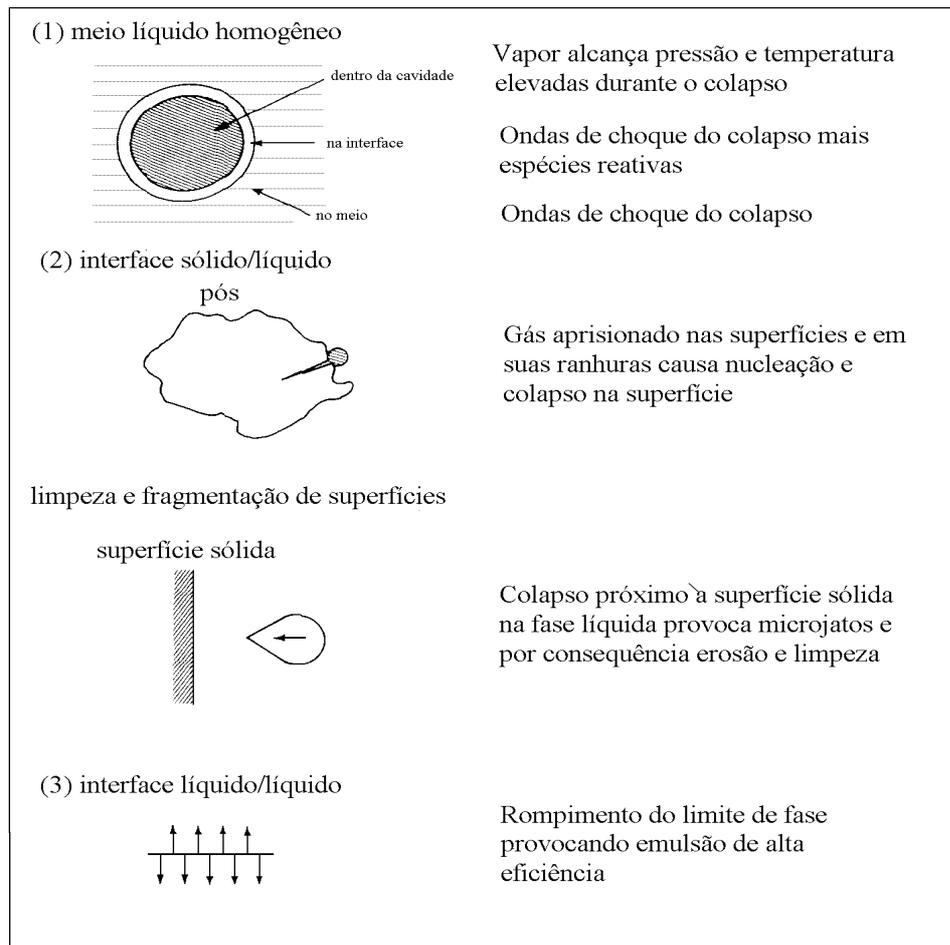


Figura 10: Possíveis sítios de reação induzidos pela cavitação.

Na sonicação da água, por exemplo, como explicar a produção de espécies radiculares e sonoluminescência (emissão de luz)?

As respostas para essas questões podem ser encontradas no próprio processo do colapso cavitacional. A microbolha não é fechada a vácuo – ela contém vapor do solvente e reagentes voláteis, de forma que no colapso esses vapores são submetidos a enormes aumentos de temperatura e pressão. Sob tais extremos, o solvente e/ou vapor do reagente sofrem fragmentação para gerar espécies reativas do tipo radical ou carbeno, sendo que algumas delas podem ter energia suficiente para fluorescer. Essas espécies de alta energia podem estar concentradas na interface e, então, apresentar aumento nas reações intermoleculares, isto é, no acoplamento radicalar.

Se estivessem presentes solutos não voláteis em reações homogêneas, poder-se-ia antecipar que seriam coletados na mesma interface. Em consequência, esses

solutos deveriam, também, estar sujeitos às condições extremas do colapso da bolha. Eles poderiam perfeitamente reagir com as espécies de alta energia geradas na fase de vapor. Em adição a esses efeitos, a onda de choque produzida pelo colapso da bolha (ou movimento molecular induzido pela onda ultra-sônica propagando-se por si só) pode atuar na ruptura da estrutura do solvente. Isso pode, então, influenciar a reatividade, alterando a solvatação das espécies reativas na vizinhança imediata do distúrbio.

1.3.6.2 Interface sólido/líquido

Reações envolvendo metais

Há dois tipos de reações envolvendo metais: (i) o metal é o reagente e é consumido no processo; (ii) o metal atua como catalisador. A explicação para a intensificação na reatividade química induzida pelo ultra-som, que foi observada em reações heterogêneas, deve-se simplesmente à conhecida ação de limpeza do ultra-som. É certamente verdade que superfícies sujas podem inibir reações químicas envolvendo metais e que a sonicação deve limpar a superfície do metal. Devido à contaminação da superfície, muitos dos metais usados em reações químicas são limpos antes do uso. Por exemplo, o cobre é lavado com EDTA para remover sais da superfície e o iodo é usado na preparação do reagente de Grignard para remover o filme de óxido e promover a reatividade do magnésio. A sonicação fornece uma proposta similar para ambas as técnicas: limpa e expõe a superfície reativa para os reagentes envolvidos. O exame das superfícies irradiadas por microscopia eletrônica revela que a superfície do metal é esburacada e expõe novas superfícies para os reagentes, aumentando a área superficial efetiva útil para a reação. A formação de buracos pode ser causada por dois processos: (i) a implosão das bolhas de cavitação formadas nos núcleos da superfície ou (ii) microjatos de solvente sobre a superfície, próxima as bolhas de cavitação em colapso no solvente.

Em muitos casos, entretanto, tem sido mostrado que o efeito de limpeza, sozinho, é insuficiente para explicar a extensão do aumento da reatividade pelo ultra-som.

Reações envolvendo pós ou outros reagentes particulados

Em reações heterogêneas envolvendo sólido disperso em líquido, a reatividade total, exatamente como as reações na superfície do metal descritas acima, deve depender da área superficial reativa utilizável. A diferença, quando se usa pós (metálicos ou não metálicos), é que o esburacamento ultra-sônico pode levar à fragmentação e à conseqüente redução no volume da partícula.

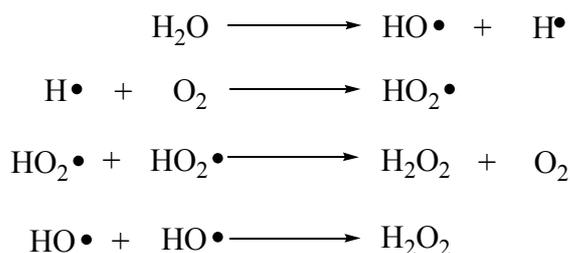
1.3.6.3 Interface líquido/líquido

O ultra-som é conhecido por gerar emulsões extremamente finas de misturas de líquidos imiscíveis. A principal conseqüência dessas emulsões é o aumento dramático na área interfacial de contato entre os líquidos; isto é, um aumento da região na qual qualquer reação entre espécies dissolvidas nos líquidos pode tomar lugar. O ultra-som pode substituir um catalisador de transferência de fase nas reações envolvendo pós. Em alguns casos, entretanto, tem sido mostrado que uma combinação de sonicação e catalisador de transferência de fase tem um efeito total melhor do que uma ou outra técnica sozinha.

1.3.6.4 Sonoquímica usando uma sonda de imersão direta

Quando se altera o método de sonicação do banho para o de uma sonda, um aumento na quantidade de energia ultra-sônica da reação é possível. A introdução direta de ultra-som para um sistema via sonda deve gerar, com facilidade, energia sonora na faixa de 20-50 W.cm⁻². Tem-se como resultado reações químicas espetaculares envolvendo quebra direta da ligação.

A água sozinha pode ser decomposta com a formação de espécies radiculares, e com a produção de gás oxigênio e peróxido de hidrogênio (Esquema 1.8).



Esquema 1.8

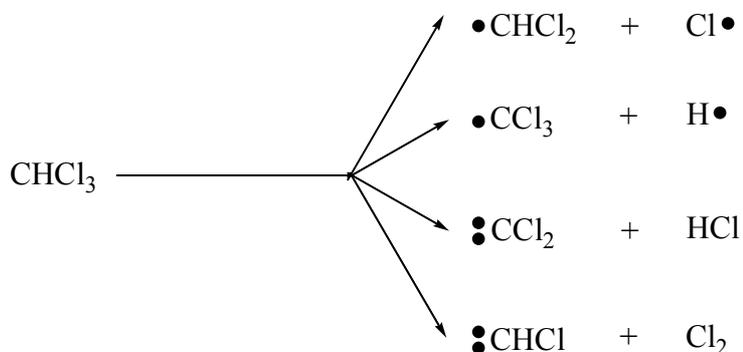
Espécies dissolvidas na água estão sujeitas a reações químicas com esses radicais e/ou peróxido de hidrogênio produzidos pelo ultra-som. Então, se iodeto estiver presente na solução, iodo deve ser liberado. Trabalhos^{80a,b} usando *trapping spin* identificaram espécies radicalares geradas sonicamente na água.

Embora o primeiro exemplo de sonólise em solvente não aquoso – a descoloração do radical difenilpicril hidracil (DPPH) em metanol – tenha sido publicado em 1953, foram necessários vinte anos para se realizar com sucesso a cavitação em solventes orgânicos. O lento avanço nessa área é consequência de dois fatores:

- 1) A não-observação, em meio orgânico, de certas reações sonoquímicas que ocorriam em água.
- 2) O entendimento de que a adição de solutos orgânicos suprimia reações aquosas induzidas sonoquimicamente. Um dos problemas encontrados em sonoquímica homogênea não aquosa é que solventes de alta pressão de vapor (exemplo, éteres) são usados com frequência. Para encontrar cavitação efetiva em tais solventes, baixas temperaturas são normalmente requeridas.

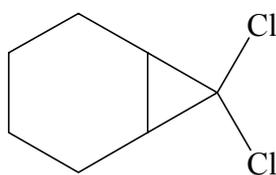
Sonoquímica homogênea não aquosa é tipificada pela sonólise de clorofórmio usando a irradiação ultra-sônica na frequência de 300 KHz ($I = 3,5 \text{ W.cm}^{-2}$), resultando em vários produtos. A decomposição foi estabelecida para ocorrer somente na presença de gases mono ou diatômicos (por exemplo, argônio, nitrogênio), mas não com moléculas gasosas maiores como dióxido de carbono. Os mecanismos precisos envolvidos na decomposição são complexos mas, certamente,

envolvem a fissão homolítica do clorofórmio em radicais e a formação de intermediários carbenóides, como apresentado no esquema 1.9.



Esquema 1.9

Evidência da geração desses intermediários reativos foi obtida no estudo^{80c} do efeito da adição de ciclohexeno no processo de sonicação do clorofórmio. A presença de radicais livre no sistema foi confirmada pelo surgimento de clorociclohexano como um produto e pelo aumento na velocidade de decomposição do clorofórmio na presença de ciclohexeno. O aumento na velocidade de decomposição é uma consequência da presença, dentro da bolha de cavitação, do alceno que captura o radical cloro formado e previne a regeneração do clorofórmio – isto é, a etapa cinética no esquema 1.9 é dirigida da esquerda para direita. Carbenos são detectados pela formação de compostos biciclos, como **(9)**, via a adição de diclorocarbeno ao ciclohexeno.

**(9)**

Em 1983, Suslick relatou os efeitos da irradiação de alta intensidade (cerca de 100 W.cm⁻², 20 KHz) em alcanos a 25 °C sobre argônio. Essas condições, naturalmente são bem maiores que aquelas que podem ser produzidas num frasco reacional imerso em um banho ultra-sônico e, portanto, são atingidas com uma

sonda. Nessas condições, os produtos primários foram hidrogênio, metano, acetileno e alcenos de cadeia curta, resultados que não são diferentes daqueles produzidos pela pirólise de alcanos em alta temperatura ($> 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Considera-se a quebra da ligação carbono-carbono, com a formação de radicais, como sendo o principal processo de degradação sob irradiação ultra-sônica.

1.4 MICROONDAS

As microondas foram utilizadas, inicialmente, em aplicações militares e, após, em aplicações civis, sendo objeto de uma evolução tecnológica rápida e importante. Assim, o desenvolvimento das hiperfrequências foi considerável, em particular nos domínios da eletrônica, da comunicação por satélite, da detecção eletromagnética e das aplicações científicas tais como estudos astrofísicos, radiometria, aceleradores de partículas, hipertermia terapêutica, espectroscopia e caracterização eletromagnética de materiais⁸¹⁻⁸⁴.

Além disso, a tecnologia baseada no aquecimento por microondas apresenta aplicações nos domínios mais diversos. Assim, objetivando uma melhor interpretação deste assunto, torna-se necessário um breve comentário sobre as ondas eletromagnéticas, a teoria e as técnicas de microondas.

1.4.1 As ondas eletromagnéticas

As ondas eletromagnéticas foram descritas teoricamente por Maxwell em sua publicação de 1873, "Tratado sobre eletricidade e magnetismo" e constatadas experimentalmente em 1887 por Hertz. A onda eletromagnética é um fenômeno de propagação sem necessidade de suporte material, que associa um campo elétrico e um campo magnético variando no tempo e no espaço⁸¹.

As microondas, também designadas hiperfrequências, são ondas eletromagnéticas pertencentes ao espectro eletromagnético que se estende desde as correntes alternadas de baixa frequência até os raios cósmicos (Figura 11).

Não existe diferença de natureza entre os diversos tipos de radiações eletromagnéticas. Hertz constatou que as microondas apresentam as propriedades como reflexão, refração, difração e polarização, as mesmas propriedades que outras frequências ópticas.

As separações entre as bandas não decorrem de fatores históricos ou fisiológicos, mas do modo de produção ou de propriedades particulares das radiações consideradas.

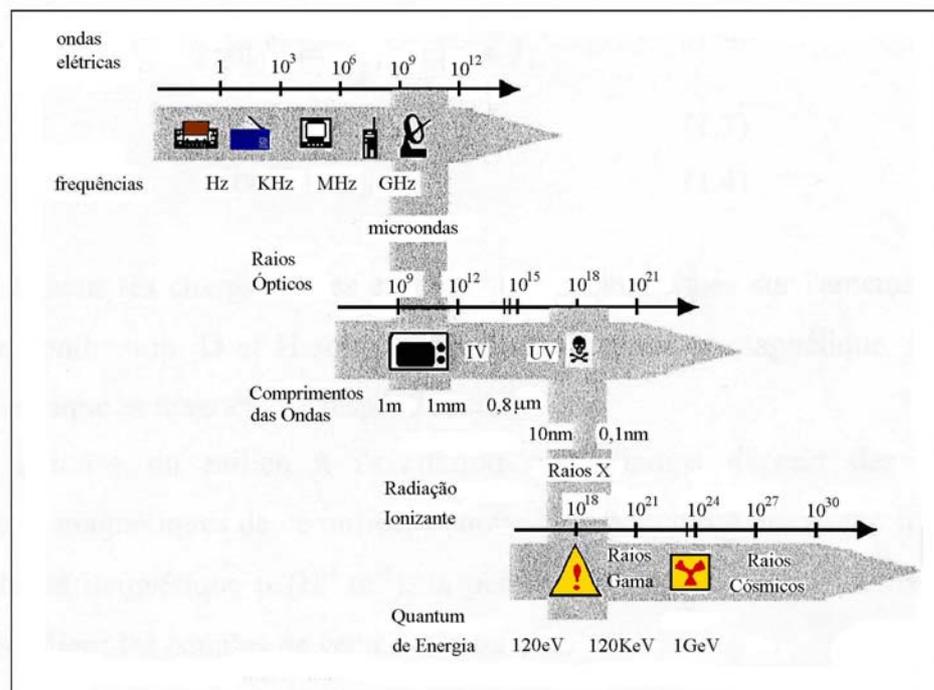


Figura 11: O espectro eletromagnético.

No espectro eletromagnético, as microondas ocupam uma banda de frequência de 300 MHz a 300 GHz. Os comprimentos de ondas associados se estendem de 1 milímetro a 1 metro e, portanto, dentro da mesma ordem de grandeza e dimensões dos objetos que nos cercam. As microondas são portadoras de informações e são utilizadas em sistemas de telecomunicações (detecção de radar e outros) ou como simples vetores de energia. A fim de evitar o problema de

interferência, a união internacional de telecomunicações definiu as frequências permitidas para o domínio científico, o industrial e o médico: 433.9, 915, 2.450 e 5.800 MHz, respectivamente. A frequência de 2.450 MHz é a mais difundida (é a frequência do forno de microondas doméstico)⁸¹⁻⁸³.

1.4.1.1 As equações de Maxwell

A propagação de uma onda eletromagnética em um meio homogêneo e isotrópico é descrita matematicamente pelas equações de Maxwell. Essas equações gerais descrevem as relações entre cargas elétricas, correntes e campos eletromagnéticos:

$$\text{rot } E = -\frac{\delta B}{\delta t} \quad (\text{Eq. 1.33})$$

$$\text{rot } H = \frac{\delta D}{\delta t} + J_0 + J_c \quad (\text{Eq. 1.34})$$

$$\text{div } B = 0 \quad (\text{Eq. 1.35})$$

$$\text{div } D = \rho_0 \quad (\text{Eq. 1.36})$$

onde ρ_0 e J_0 são as cargas e as correntes elétricas na antena, J_c é a corrente de condução, D e H são a indução elétrica e magnética, E e B , os campos elétricos e magnéticos, respectivamente.

A resposta do meio à excitação dos campos depende das propriedades elétricas e magnéticas desse meio, como a condutividade elétrica σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), a permeabilidade magnética μ ($\text{H}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e a permissividade dielétrica ε ($\text{F}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). A relação entre os vetores e esses parâmetros é fornecida pelas seguintes relações:

$$J_c = \sigma \cdot E \quad (\text{Eq. 1.37})$$

$$B = \mu \cdot H \quad (\text{Eq. 1.38})$$

$$D = \varepsilon \cdot E \quad (\text{Eq. 1.39})$$

Os campos eletromagnéticos podem ser descritos em regime senoidal através das seguintes formulações:

$$E = E_0 \cos(\omega t + \phi) \quad e \quad H = H_0 \cos(\omega t + \phi'). \quad (\text{Eq. 1.40})$$

1.4.1.2 Propagação das ondas eletromagnéticas

As equações de propagação dos vetores E e B resultam das equações de Maxwell no vácuo e são expressas pelas seguintes fórmulas:

$$\Delta E + \gamma^2 E = 0 \quad e \quad \Delta H + \gamma^2 H = 0, \quad (\text{Eq. 1.41})$$

onde Δ representa o Laplaciano e γ é a constante de propagação que se escreve:

$$\gamma = \omega \sqrt{\mu \epsilon} = \omega/v = \alpha + j\beta \quad (\text{Eq. 1.42})$$

onde v é a velocidade de propagação da onda no meio, α , o fator de atenuação e β , a constante de fase⁸². Assim, no vácuo, onde a permeabilidade magnética é μ_0 e a permissividade dielétrica é ϵ_0 , a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética, qualquer que seja a frequência, é igual a c , a velocidade da luz (3×10^8 m/s).

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = c \quad (\text{Eq. 1.43})$$

Assim, as equações de propagação são escritas como

$$\Delta E + \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 E = 0 \quad e \quad \Delta H + \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 H = 0. \quad (\text{Eq. 1.44})$$

No interior de um dielétrico, as equações de propagação são idênticas, substituindo μ e ϵ do material e a velocidade da onda em função da permissividade relativa do meio de propagação^{81,82}.

$$v = \frac{3 \times 10^8}{\sqrt{\epsilon}} \quad (1.45)$$

1.4.1.2.1 Propagação em espaço livre

Longe das fontes, em um meio infinito e sem perdas, a configuração mais simples na qual a energia eletromagnética pode se propagar é a de uma onda plana em polarização retilínea. Uma onda plana é uma onda TEM (transversa-elétrica-magnética) com uma variação senoidal do campo elétrico E , polarizado verticalmente, e do campo magnético H , polarizado horizontalmente, em fase com o campo elétrico (Figura 12).

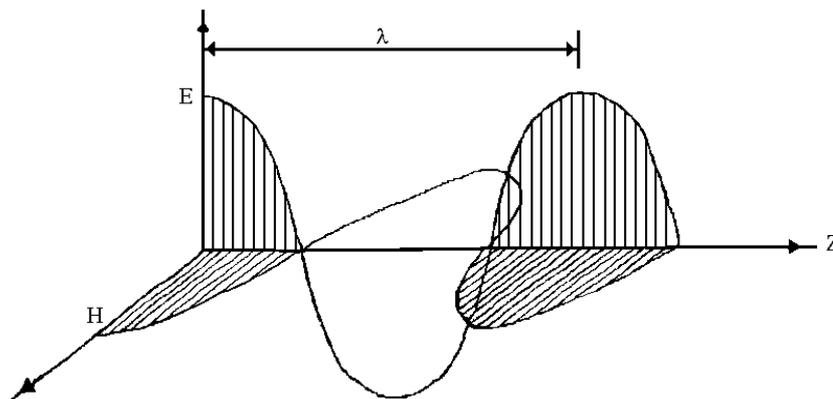


Figura 12: Ilustração de uma onda plana.

A direção de propagação da onda é perpendicular aos planos de vibração dos campos E e H . A relação E/H em qualquer ponto igual a E_0/H_0 é a impedância da onda, que pode ser descrita como $(\mu/\epsilon)^{1/2}$ para um meio não-condutor e sem perdas dielétricas⁸² (igual a 377Ω no vácuo).

As ondas planas correspondem à solução mais simples das equações de propagação, porém, na realidade, elas não existem; elas constituem somente um caso limite ou uma aproximação local das ondas que se apresentam sob formas mais complexas, como as ondas esféricas, cilíndricas ou outras.

Para uma onda plana propagando-se no espaço, define-se o comprimento da onda a partir da frequência, f , pela relação:

$$\lambda_0 = \frac{c}{f} \cdot \quad (\text{Eq. 1.46})$$

Para a frequência de 2.450 MHz, $\lambda_0 = 12,25$ cm no vácuo, e no ar por aproximação. Num meio dielétrico, o comprimento da onda é diferente daquele no ar e é determinado pela equação:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}} \cdot \quad (\text{Eq. 1.47})$$

A potência associada aos campos E e H é transportada segundo o eixo de propagação. Seja esse eixo de propagação para uma direção bem definida (onda plana) ou em direções múltiplas (Figura 13) para propagação de ondas eletromagnéticas esféricas e cilíndricas.

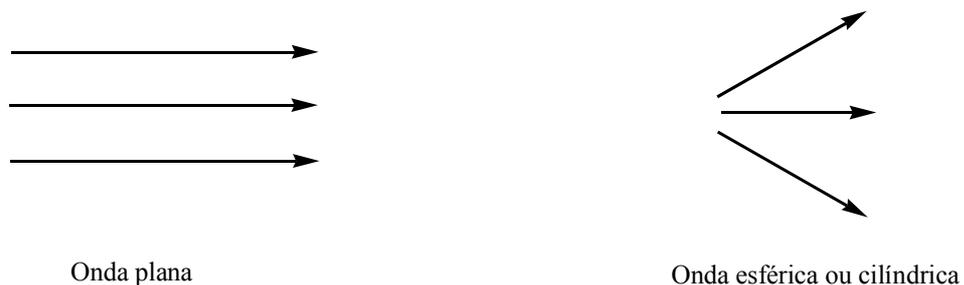


Figura 13: As direções de transporte da potência por diferentes ondas.

Eventualmente, como as ondas eletromagnéticas se propagam de uma maneira idêntica à luz, a onda eletromagnética incidente é em parte refletida pela superfície do material (quando a superfície é grande comparada ao comprimento de onda), e a outra parte é absorvida pelo material, por analogia à óptica. Quando um

campo eletromagnético encontra um meio com características diferentes, sua amplitude, sua fase e sua polarização podem ser modificadas.

Na prática, para o aquecimento por microondas, os dispositivos transportam os campos eletromagnéticos empregando os condutores de metal (os guias de onda) para a transmissão das ondas a partir do gerador até o produto. Nesse caso, considera-se que os campos estão em sobreposição de várias ondas com diferentes direções de propagação⁸², como será discutido na seção sobre propagação guiada.

1.4.1.2 Propagação guiada

A onda eletromagnética pode se propagar de várias maneiras, ou no espaço livre, ou por meio de estruturas guiantes como as linhas de transmissão e os guias de ondas. Há uma grande variedade de linhas de transmissão e guias de ondas. Aqui serão discutidos unicamente os guias de ondas de configurações simples, capazes de transportar grandes potências⁸¹⁻⁸³.

O dispositivo chamado guia de onda é utilizado para conduzir as ondas eletromagnéticas a partir do gerador até o aplicador no qual será colocado o produto a ser aquecido; apresenta-se sob a forma de um tubo metálico, mais freqüentemente em secção retangular ou cilíndrica, ou ainda como um guia coaxial.

Quando uma onda se propaga dentro de um guia de ondas retangular ou cilíndrico, as reflexões múltiplas das ondas sobre as paredes internas (Figura 14) resultam numa certa distribuição dos campos elétricos e magnéticos, aos quais está associada uma distribuição de correntes de condução circulando pelas paredes. O conjunto forma um modo de propagação^{81,82} como o ilustrado na figura 15.

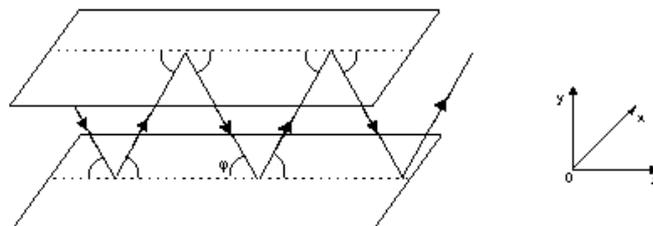


Figura 14: Ilustração da propagação entre dois planos condutores.

Dentro de um guia coaxial, os campos são perpendiculares à direção da propagação. Esse modo de propagação é transversal elétrico e magnético, TEM, como no caso de uma onda plana propagando-se no espaço livre. Os componentes do campo elétrico e do campo magnético seguindo o eixo de propagação são nulos.

Ao contrário, nos guias de ondas em seção retangular ou cilíndrica, é o campo elétrico ou o campo magnético que possui um componente longitudinal nulo em relação ao eixo de propagação. Portanto, trata-se do modo de propagação transversal elétrico TE ($E_z=0$) e do modo de propagação transversal magnético TM ($H_z=0$).

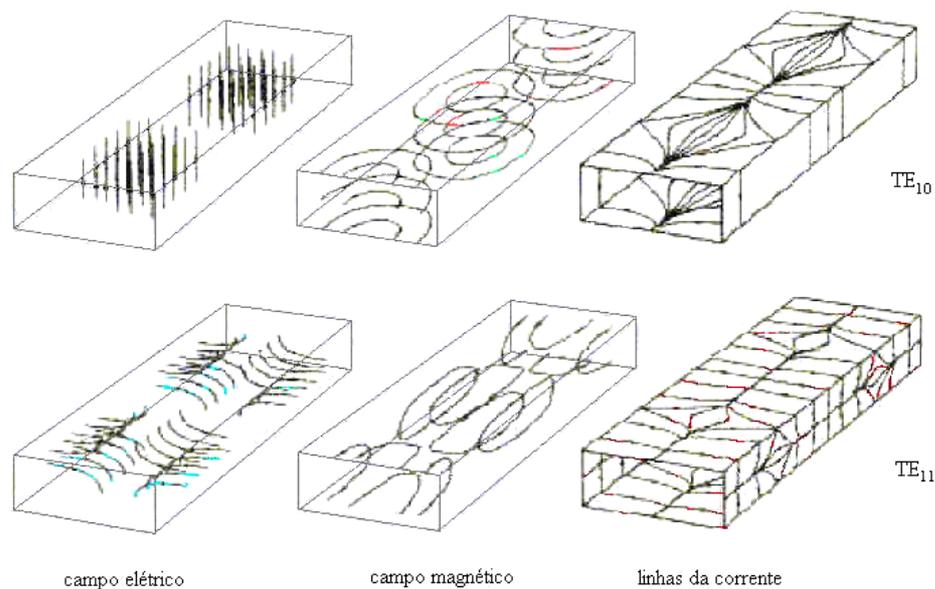


Figura 15: Representação das linhas de campos e de correntes dos modos de propagação TE₁₀ e TE₁₁ em guias retangulares.

A resolução das equações de Maxwell e, implicitamente, das equações de propagação, considerando as condições limites (reflexões), fornece um conjunto discreto de soluções das funções correspondentes aos valores inteiros (m e n), denominados de modos TE _{m n} ou TM _{m n} .

Cada um desses modos é caracterizado por sua frequência de corte f_c (frequência limite de propagação) e por seu comprimento de onda de corte λ_c descritos pelas fórmulas:

$$f_c = \frac{c}{2} \left[\left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{n}{b} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 1.48})$$

e

$$\lambda_c = \frac{2}{\left[\left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{n}{b} \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (\text{Eq. 1.49})$$

sendo que a e b correspondem às dimensões da secção retangular do guia, do lado grande e do lado pequeno, respectivamente^{84,85}.

Para que um modo possa se propagar em um guia, a frequência de trabalho deve ser superior à frequência de corte f_c e, em consequência, o comprimento de onda deve ser inferior àquele comprimento de onda de corte λ_c .

O primeiro modo que se propaga em um guia é chamado de modo fundamental. Esse modo possui a mais baixa frequência de corte; é, por exemplo, o modo TE₁₀. Os outros modos como TE₂₀, TE₁₁, TE₂₁ e TE₃₀ são ditos modos de ordens superiores. Para o modo TE₁₀ em guia retangular, o comprimento de onda de corte é igual a $2a$, o campo elétrico possui um componente perpendicular ao lado grande do guia, com variação senoidal.

As dimensões geométricas de um guia de onda são calculadas para que o guia seja monomodo e de maneira a minimizar os máximos de correntes sobre as paredes⁸⁴. As dimensões de um guia retangular (secção a e b) podem ser escolhidas, de maneira a ter unicamente o modo de propagação fundamental TE₁₀ na frequência desejada. De fato, as dimensões são padronizadas para cada banda de frequências do espectro nas microondas.

A grande vantagem de tal situação é que a distribuição dos campos no guia é perfeitamente conhecida. Contudo, se a frequência da onda é superior à frequência de utilização do guia, ou se o guia está superdimensionado, a onda pode se propagar segundo vários modos (multimodo). Torna-se, então, muito difícil de determinar a distribuição dos campos elétricos e magnéticos no espaço interior do guia.

O comprimento de onda no guia λ_g é diferente daquele no espaço livre λ_0 e é calculado a partir da seguinte relação:

$$\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \quad (\text{Eq. 1.50})$$

A 2,45 GHz, o comprimento de onda guiado é 17,3 cm; maior, portanto, que o comprimento de onda no espaço livre (12,2 cm).

Os desenvolvimentos anteriores foram feitos a partir de hipóteses, conforme as quais as paredes metálicas são perfeitamente condutoras, o dielétrico no interior do guia não apresenta perdas e as perdas totais no guia são negligenciáveis^{81,82}. Quando o guia está repleto de um dielétrico com perdas, os campos variam segundo

$$e^{-\gamma z} = e^{-(\alpha + j\beta)z}, \quad (\text{Eq. 1.51})$$

onde γ é a constante de propagação no guia. Os campos são atenuados, portanto, em $e^{-\alpha z}$, α estando diretamente ligado às perdas no dielétrico. Na linha de transmissão, o comprimento de onda guiado λ_g decresce na presença de um dielétrico no guia.

1.4.1.3 A reflexão e as ondas estacionárias

A existência de um objeto (ou carga) no guia influencia na propagação da onda e nos fenômenos que ela induz, como transmissão, reflexão e absorção. Esses fenômenos são funções do tipo de material, que pode ser transparente, absorvente ou opaco diante das microondas (Figura 16).

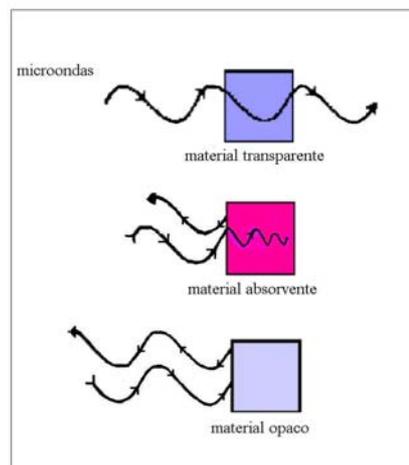


Figura 16: Comportamento dos diferentes tipos de materiais diante das microondas.

No caso de um guia contendo um objeto opaco (um metal) ou absorvente (uma cerâmica), parte da onda incidente é refletida pelo objeto. A onda refletida se sobrepõe então à onda incidente, formando uma onda em regime estacionário, apresentando os máximos e os mínimos dos campos (Figura 17).

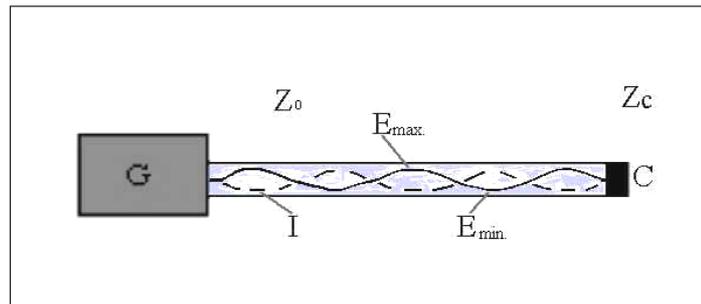


Figura 17: Gerador (G) conectado a um guia de onda carregado com um objeto (C).

O regime de ondas estacionárias pode ser definido pelo coeficiente de reflexão Γ , a partir dos valores dos módulos do campo elétrico incidente E_i e refletido E_r :

$$\Gamma = \frac{|E_r|}{|E_i|} = \frac{Z_c - Z_0}{Z_c + Z_0} \quad (1.52)$$

onde Z_c é a impedância característica do guia e Z_0 é a impedância do objeto reflexivo ou carga, permitindo definir a impedância reduzida z nesse mesmo ponto graças à expressão:

$$z = \frac{1 - \Gamma}{1 + \Gamma} = \frac{Z_0}{Z_c} \quad (1.53)$$

A relação de ondas estacionárias, a ROS , é a relação entre as amplitudes do campo máximo E_{max} e do campo mínimo E_{min} :

$$ROS = \frac{|E_{max}|}{|E_{min}|} = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|} \quad (1.54)$$

Quando igual a 1, uma *ROS* traduz uma reflexão quase inexistente, e o sistema é dito adaptado. Uma *ROS* elevada, maior do que 5, descreve uma reflexão relevante e pode estragar o gerador. Esse é o caso de um guia curto-circuitado (ou de um forno vazio).

Quando a impedância da carga Z_c é igual à impedância Z_0 , toda a energia é transmitida para a carga, e o sistema encontra-se na condição dita adaptada (Figura 18). Se $Z_c \neq Z_0$, o sistema está desadaptado, e uma parte da potência é refletida^{82,83}.

A noção da impedância junto aos fenômenos de reflexão das microondas não é sempre evidente. Pode-se associar uma impedância a todo tipo de onda, quer seja eletromagnética ou mecânica. A impedância de uma onda é definida como a relação entre a força aplicada e a resposta resultante, quando estas são funções periódicas do tempo.

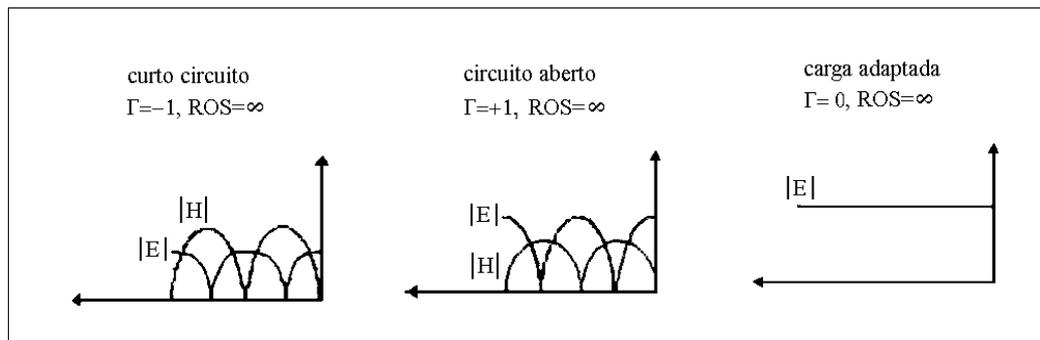


Figura 18: Ilustração das variações de E e H para quaisquer terminais de um guia.

A propagação guiada é geralmente representada por analogia à propagação em linhas de transmissão⁸⁴. Tomando uma linha de transmissão como modelo, uma onda se propaga sobre a linha com uma tensão V e uma corrente I ; a impedância Z em cada ponto é dada pela relação:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (\text{Eq. 1.55})$$

A impedância característica do guia Z_c é definida pela relação:

$$Z = \frac{V_+}{I_+} \quad (\text{Eq. 1.56})$$

ou, ainda, quando há reflexão por (V/I), onde V_+ e I_+ são relativos à onda incidente, e V_- e I_- são relativas à onda refletida.

1.4.2 Os componentes em microondas

Os circuitos com condensadores e indutores utilizados nas radiofrequências não são empregados nas frequências das microondas nas quais os comprimentos das ondas são comparáveis ao tamanho dos componentes dos circuitos.

Os circuitos de microondas utilizam linhas coaxiais e guias de ondas para a transmissão e cavidades ressonantes como elementos de circuitos ressonantes. Essas características fazem com que as microondas apresentem técnicas e componentes específicos.

Os componentes das microondas são divididos em dispositivos ativos e passivos. Os dispositivos ativos são os componentes tais como os dispositivos em ferrita, os tubos a vácuo para gerar potências grandes, os amplificadores e osciladores em diodos e em transistores. Os dispositivos passivos englobam sobretudo os componentes fundamentais dos guias de ondas, dos elementos para os circuitos integrados e das antenas; eles são destinados para utilizações industriais, científicas, medicinais ou simplesmente domésticas. Os equipamentos com microondas, comportam, em geral, no mínimo, três subconjuntos: um gerador de hiperfrequências, que transforma energia elétrica da rede em energia microondas; um guia de onda, que transmite a energia; e um aplicador, no qual é colocado o produto a ser tratado. Conforme as aplicações e as necessidades, diversos elementos de adaptação, de proteção do gerador ou ainda de medidas são acrescentados ao guia de onda.

1.4.2.1 Os geradores

Os primeiros geradores de hiperfrequências foram os tubos a vácuo, desenvolvidos especificamente para os radares. Os tubos principais, o magnetron e o klystron, foram desenvolvidos durante a década de 1930. Um certo número de outros geradores foi desenvolvido na seqüência, tais como o tubo para ondas progressivas

(TOP) e os geradores de baixas potências empregando componentes semicondutores, como, por exemplo, os diodos e os transistores.

Até o momento, o magnetron é a fonte de microondas mais utilizada pelos radares e nos tratamentos térmicos. As razões são um pouco diferentes de acordo com as utilizações. Em geral, o sucesso do magnetron vem de seu baixo custo, das potências produzidas (alguns KWs), de seu bom rendimento e de sua provada estabilidade.

O magnetron é um tubo a vácuo, constituído de um catodo axial aquecido, que emite os elétrons, e de um anodo polarizado que, sob a ação de um campo elétrico contínuo E correspondente para uma tensão de vários KV, atrai esses elétrons. Os ímãs criam um campo magnético B , paralelo ao eixo do tubo, que encurva as trajetórias dos elétrons (Figura 19).

O campo elétrico, formado pelas cavidades do anodo (estrutura em barrilete), exerce sobre os elétrons as forças que se opõem ao seu movimento circular, obrigando-os assim a se reagrupar (nuvem eletrônica). Essa corrente de elétrons vai induzir em seu giro uma corrente nas cavidades. A aceleração dos elétrons produz uma energia eletromagnética que é transmitida para a saída coaxial do tubo (antena) com o auxílio de um elemento de acoplamento (fio curvo).

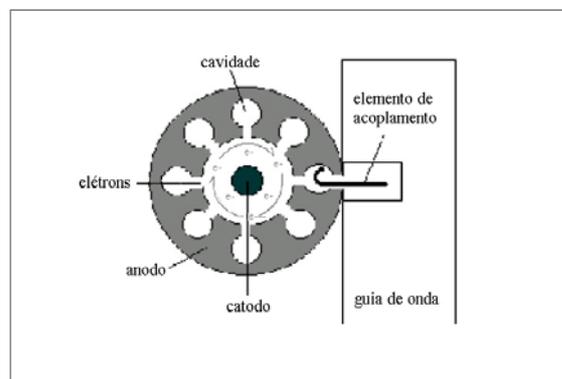


Figura 19: O magnetron.

O magnetron oferece um rendimento elevado, da ordem de 60 a 65%. Parte da energia perdida serve para o aquecimento do catodo ou se dissipa por efeito Joule no anodo, de onde é eliminada por meio de radiadores. Um forno de microondas doméstico, que inclui o magnetron, o aplicador e o guia, é a fonte de microondas

mais difundida. Essa categoria de aparelho possui vantagens incontestáveis que se devem, essencialmente, à sua grande abrangência popular:

- Sua relação potência/preço é a mais baixa dentre todas as fontes de microondas de potência existentes.

- Está disponível ao grande público.

- As peças de reposição podem ser obtidas a baixo custo.

Entretanto, esses geradores apresentam também alguns inconvenientes: são de banda larga, e a potência de saída é difícil de controlar.

De fato, os magnetrons dos fornos domésticos liberam um único nível de potência (entre 800 e 1.100W) de forma descontínua. É possível obter diferentes potências variando os tempos de exposição em relação a uma base de tempos fixos.

Por outro lado, os magnetrons que equipam os aparelhos de alto desempenho fornecem, de maneira contínua, níveis de potência variáveis que vão de 10 W a 1.000 W, conforme os modelos e o tipo de alimentação. Cada nível de potência é, portanto, emitido sem interrupção. A potência demandada pelo usuário corresponde exatamente à potência real fornecida pelo gerador.

A energia fornecida pelo magnetron deve ser transportada até o aplicador. Para isso, utiliza-se cabo coaxial até algumas centenas de Watts e, aos demais, os guias de ondas normalizados (exemplo: WR 340, 86,36 mm x e 43,18mm, $\lambda_g=172,7\text{mm}$ para 2,45 GHz). A transição entre o magnetron e o guia de onda é constituída por uma saída coaxial, a antena do magnetron (transição coaxial-guia) (Figura 20). A antena é disposta paralelamente ao campo elétrico que será excitado.

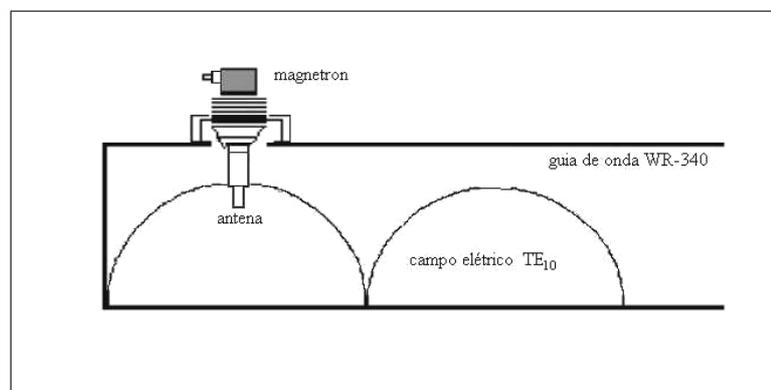


Figura 20: Transição magnetron – guia de onda.

O magnetron é influenciado de maneira importante pelo aplicador e pelo material colocado no aplicador. Uma variação nas propriedades do material pode modificar não só a potência, mas, também, a frequência do sinal fornecido pelo gerador.

1.4.2.2 Os aplicadores de microondas

O aplicador é a parte do circuito de hiperfrequências que tem a maior importância para o usuário da energia de microondas dentro dos procedimentos de aquecimento. De fato, é construído para garantir as melhores condições e um bom rendimento na transferência de energia eletromagnética proveniente do gerador para o material a ser tratado.

É importante evidenciar que sua concepção depende da natureza, da forma e das dimensões do produto a ser tratado; depende também da frequência empregada e da potência aplicada. Além do mais, está submetido a certas limitações: a necessidade de uma boa adaptação eletromagnética e de uma ótima distribuição da energia sobre o produto, quer dizer, um bom acoplamento entre campo elétrico/material. A transferência de energia pode ser realizada segundo três regimes:

–Regime de ondas progressivas – Quando uma carga fecha o circuito de hiperfrequências impedindo toda a reflexão da onda incidente, um regime de onda progressiva se estabelece no aplicador. A *ROS* é próxima de 1 e a carga é dita adaptada. O aplicador em onda progressiva é, geralmente, um guia de ondas fendido pelo qual atravessa o material (em folha ou em fios) a ser tratado.

–Regime de ondas estacionárias – Um pedaço de guia de onda pode fazer a função de aplicador. A onda incidente é totalmente refletida por uma carga ou um curto-circuito (*ROS* infinito). Estabelece-se no aplicador um regime de ondas estacionárias (Figura 18), caracterizado por seus nós (zonas de campo mínimo) e suas barrigas (zonas de campo máximo) de energia, espaçados por uma distância constante igual a $\lambda_g/4$. O material a ser tratado é colocado em um máximo de energia (Figura 21).

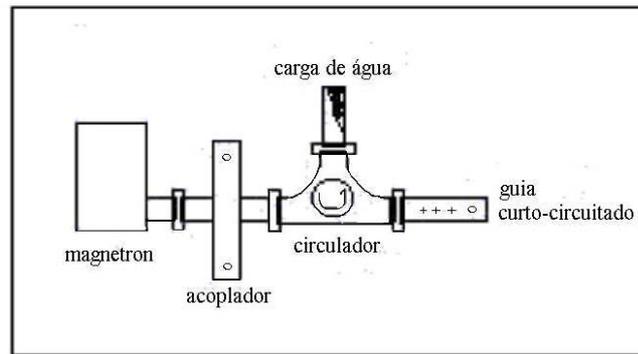


Figura 21: O aplicador do tipo guia curto-circuitado.

–Regime em cavidade – o aplicador é uma cavidade ressonante. Chama-se cavidade o volume limitado por uma superfície metálica (exemplo: guia de onda fechado). A cavidade é acoplada ao gerador por meio de uma fenda, de uma antena ou simplesmente por um guia de onda por onde passa toda a onda incidente, permitindo o estabelecimento de um regime de ondas estacionárias. Quanto menor a cavidade, mais intenso é o campo no seu interior.

Como para os guias se obtêm diferentes modos de propagação TE_{mnp} ou TM_{mnp} , (Figura 22), a cavidade ressonante pode ser monomodo ou multimodo. A seleção dos modos é realizada pela escolha das dimensões, da frequência e da excitação dos campos.

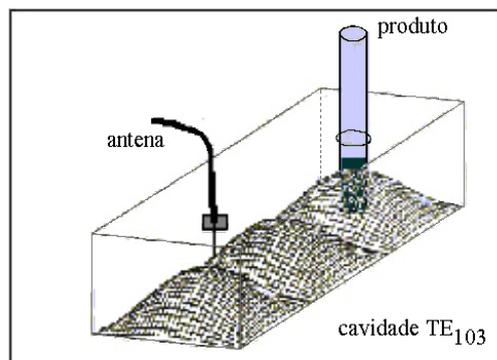


Figura 22: Cavidade monomodo TE_{103} .

O tratamento monomodo admite pouco volume de material. No entanto, a cavidade pode tornar-se multimodo, aumentando-se as dimensões de uma cavidade ressonante monomodo (aumenta-se à frequência) ou introduzindo-se um material dielétrico de fortes perdas (forte absorção).

O forno doméstico é o exemplo mais comum de um aplicador multimodo, em que o magnetron é conectado por um guia de onda em uma cavidade ressonante que contém o material para aquecer. Normalmente um ventilador de pás metálicas distribui a energia eletromagnética nos diferentes modos ressonantes de maneira a assegurar um aquecimento mais uniforme. Outros tipos de fornos multimodos, tais como, fornos túneis e forno a baixa pressão, podem ser utilizados para as aplicações em batelada ou contínuas, em escala piloto e industrial (Figura 23).

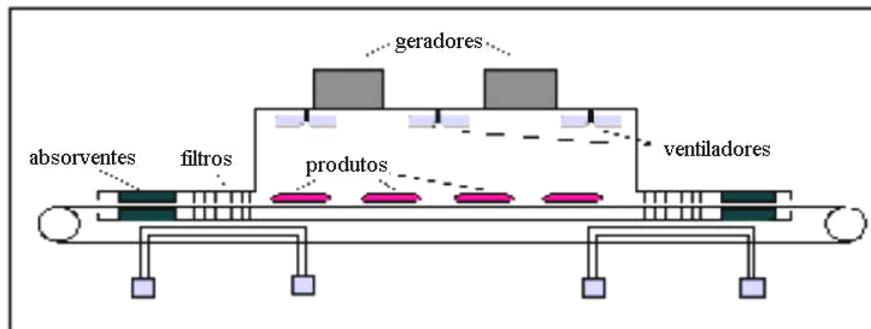


Figura 23: Forno túnel de microondas.

1.4.3 Os aparelhos e as técnicas de medida em microondas

Em microondas, as medidas de potência, de frequência e de impedância são fundamentais. Como os campos elétricos e magnéticos variam de acordo com a posição sobre o guia, quando o sistema está desadaptado, as medidas são arbitrárias. Entretanto, a potência não varia com a posição, sendo, pois, a medida de maior valor prático⁸⁴.

1.4.3.1 Medidas da permissividade

A técnica empregada para medida da permissividade, de maneira geral, depende da escala de frequências utilizada^{81,92}. A determinação da permissividade nas hiperfrequências se faz por técnicas classificadas em três categorias: os métodos em espaço livre, em linha de transmissão e em cavidade ressonante (Figura 24):

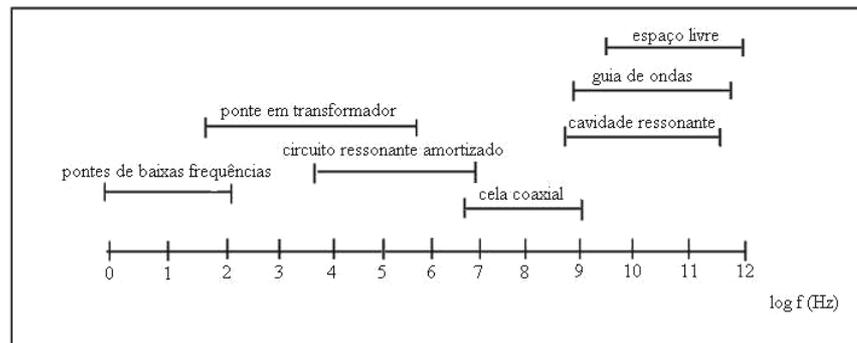


Figura 24: Técnicas de medida da permissividade de acordo com as faixas de frequência.

–Espaço livre: as dimensões da amostra são grandes diante do comprimento de onda. Nessa configuração, considera-se a onda como plana, cujas medidas são idênticas às medidas clássicas de refletometria, encontradas em óptica⁸¹.

–Guia de onda carregada com uma amostra dielétrica: a permissividade é deduzida do relevo dos campos, cuja distribuição é conhecida. O guia utilizado pode ser retangular, coaxial ou de microbanda. De acordo com o método de medida empregado, diferentes montagens são encontradas: guia curto-circuitado, guia adaptado, etc. Nessa categoria de medidas estão incluídos o método de Von Hippel e todos os métodos de caracterização decorrentes dele. Para todos esses métodos de medida, o relevo dos campos no espaço de medida é, geralmente, difícil de determinar; a metodologia consiste em medir as impedâncias ou os coeficientes de reflexão e de transmissão da amostra ou mesmo da célula de medida propriamente dita.

–Cavidade ressonante: como para o guia homogêneo, certas configurações da amostra na cavidade podem ser analisadas por um método analítico. Em casos mais complexos, recorre-se a aproximações, tais como aquelas aplicadas para o método das perturbações: se o material é pequeno em relação às dimensões da cavidade, considera-se para os campos, o modo de ressonância da cavidade vazia, pouco modificado pela presença da amostra. Para as medidas em cavidade ressonante, a determinação da permissividade é realizada comparando-se os resultados de medidas sucessivas das frequências de ressonância e dos coeficientes de subtenção da

cavidade^{81,92} (primeiro vazia, carregada com os padrões e depois carregada com a amostra).

1.4.4 A interação onda – matéria

A interação das ondas eletromagnéticas com a matéria é fortemente dependente do estado da matéria e da frequência da onda, principalmente para as microondas que apresentam frequências equivalentes aos movimentos rotacionais das moléculas.

A matéria no estado gasoso apresenta interações, em princípio mais simples que aquelas no estado líquido e sólido, os estados ditos condensados. Nos estados condensados, as interações intermoleculares são importantes e têm influências nas interações entre a matéria e as ondas eletromagnéticas, especialmente no caso das hiperfrequências.

Os estudos dos movimentos rotacionais das moléculas no estado gasoso por espectroscopia de microondas permitem obter análises finas das transições rotacionais, pois os choques e as interações moleculares não perturbam tanto quanto os movimentos rotacionais^{81,86}.

A matéria em estado líquido apresenta fortes interações com as microondas, contrariamente ao estado sólido, em que as rotações moleculares são mais limitadas pelas interações intermoleculares.

1.4.4.1 Revisão sobre os dielétricos

A existência de cargas separadas positivas e negativas em moléculas, fenômeno nomeado de polarização, foi primeiramente proposto por Berzelius (1749), inspirado na já conhecida polarização magnética. Berzelius utilizou essa idéia como base de sua teoria do dualismo eletroquímico, fornecendo resultados satisfatórios para a interpretação das propriedades dos sais. Porém, os resultados não foram tão perfeitos para os compostos de carbono, para os quais a teoria unitária de Dimas era melhor.

Até 1837, pouco se sabia sobre as propriedades dos materiais não condutores, quando Faraday publicou seus primeiros resultados sobre as medidas de capacidades, cujos valores dependiam da natureza do material colocado entre as placas do condensador. A relação entre a capacidade do condensador provido do material, C , chamado de dielétrico por Faraday, e a capacidade do condensador vazio, C_0 , faz surgir uma quantidade chamada por ele de "capacitância indutiva específica", hoje conhecida como permissividade dielétrica, ε , ou constante dielétrica (Equação 1.57).

$$C/C_0 = \varepsilon \quad (\text{Eq. 1.57})$$

Maxwell (1860), trabalhando os fenômenos eletromagnéticos, concluiu que a teoria da permissividade dielétrica era também aplicável à luz, uma onda eletromagnética. Considerou que a permissividade dielétrica, ε , é igual ao quadrado do índice de refração, n , para os meios isotrópicos.

$$\varepsilon = n^2 \quad (\text{Eq. 1.58})$$

A partir de 1900, após a descoberta do elétron, o interesse pela polaridade das moléculas aumentou no domínio da química. No mesmo ano, Fleming desenvolveu o conceito de dipolo elétrico permanente para algumas moléculas.

Em 1912, uma teoria semelhante, mas quantitativa, foi publicada por Debye, cuja importância foi reconhecida em 1924, quando os estudos dos momentos dipolares foram associados à estrutura molecular⁸⁷.

1.4.4.2 A polarização dielétrica

Quando se considera a existência do vácuo entre as placas de um condensador, a capacidade do condensador, C_0 , é dada por:

$$C_0 = q/Ed, \quad (\text{Eq. 1.59})$$

onde q é a carga entre as placas do condensador, d é a distância entre as placas e E é o campo elétrico produzido.

Acrescentando um material dielétrico entre as placas, o campo no dielétrico, D , é composto de duas partes: uma devido ao carregamento das placas (E) e a outra referente à polarização do dielétrico (P).

$$D = E + 4\pi P \quad (\text{Eq. 1.60})$$

O campo no dielétrico, D , também chamado de indução elétrica, ou defasagem elétrica⁸⁸, é igualmente definido como:

$$D = \varepsilon E, \quad (\text{Eq. 1.61})$$

ε sendo a permissividade dielétrica do material.

As forças que agem sobre as moléculas do dielétrico durante a polarização proveniente do campo produzido pelas placas, E , e das cargas produzidas pela polarização das moléculas vizinhas (Figura 25) foram calculadas por Lorentz⁸⁶ como iguais a $4\pi P/3$. A força total (F_t) é definida como:

$$F_t = E + 4\pi P/3. \quad (\text{Eq. 1.62})$$

Unindo as equações 1.60 e 1.61, obtém-se

$$F_t = \frac{4\pi P (\varepsilon + 2)}{3 (\varepsilon - 1)} \quad (\text{Eq. 1.63})$$

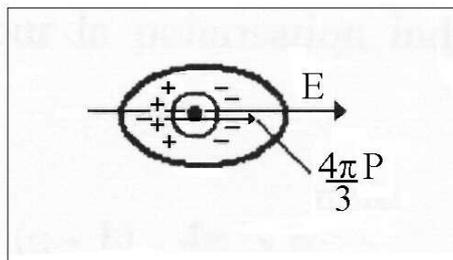


Figura 25: A molécula do dielétrico sob um campo elétrico aplicado e a polarização das moléculas vizinhas.

Cada molécula polarizada apresenta um momento induzido, μ_i , proporcional à força total sobre a molécula,

$$\mu_i = \alpha_i F_t \quad (\text{Eq. 1.64})$$

onde α_i é a polarizabilidade induzida⁸², uma grandeza que quantifica a atração entre os elétrons das últimas camadas e os núcleos atômicos na molécula. O conceito de polarizabilidade é atualmente aplicado nas reações químicas pela teoria dos ácidos e bases duros e moles de Pearson.

Se existe N_v moléculas num cm^3 , o momento por unidade de volume será a polarização induzida, P_i :

$$P_i = N_v \mu_i = N_v \alpha_i F_t. \quad (\text{Eq. 1.65})$$

Substituindo F_t da equação 1.63, obtém-se

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_v \alpha_i \quad (\text{Eq. 1.66})$$

Considerando N_v' como o número de moléculas por grama, e d a densidade, N_v deve ser:

$$N_v = N_v' d \quad (\text{Eq. 1.67})$$

Portanto, a equação 1.66 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_v' \alpha_i d \quad (\text{Eq. 1.68})$$

Multiplicando a equação 1.68 pelo peso molecular, PM , chega-se à conhecida equação de Clausius-Mossotti para a polarização induzida, P_i , onde N é o número de Avogadro.

$$P_i = \frac{PM}{d} \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad (\text{Eq. 1.69})$$

Debye supôs que certas moléculas possuam momentos dipolares permanentes, μ , na ausência de campos elétricos externos. Considerando essas moléculas sobre a força de um campo elétrico externo, elas apresentam um momento total, μ_t , igual a:

$$\mu_t = \alpha_t F_t \quad (1.70), \quad \text{sendo} \quad \alpha_t = \alpha_i + \alpha_d = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d \quad (\text{Eq. 1.71})$$

onde α_t é a polarizabilidade total proveniente da polarizabilidade induzida, α_i (associada aos movimentos eletrônicos, α_e , e atômicos, α_a), e da polarizabilidade dipolar, α_d , resultante da orientação dos dipolos permanentes com o campo elétrico⁸⁷.

Como as moléculas tendem para um movimento aleatório devido à agitação térmica, (Figura 26), a dependência da polarizabilidade dipolar, α_d , com a temperatura, T , é deduzida pela função de Langevin⁸⁶ para campos até $1 \times 10^7 \text{V/m}$:

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3k_b T} \quad (\text{Eq. 1.72})$$

onde k_b é a constante de Boltzmann.

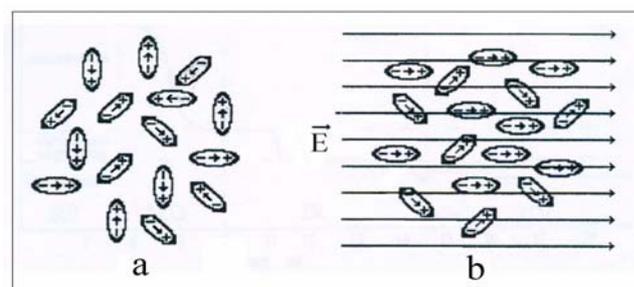


Figura 26: As moléculas polares em uma orientação aleatória (a), e parcialmente alinhadas em razão da existência de um campo elétrico (b).

A polarização total, P_t , é obtida da soma da polarização induzida, P_i , e da polarização devida à orientação dos dipolos permanentes, P_0 , que está inclusa na equação de Debye, que descreve a polarização sob os campos elétricos estáticos de intensidade fraca a moderada (Equação 1.73). Nesse caso, a permissividade se chama permissividade dielétrica estática, ϵ_s .

$$P_t = P_i + P_0 = \frac{PM}{d} \frac{(\epsilon_s - 1)}{(\epsilon_s + 2)} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha_i + \frac{\mu^2}{3k_bT} \right) \quad (\text{Eq. 1.73})$$

Para os campos elétricos oscilantes (como as ondas eletromagnéticas) em frequências mais baixas, a polarização obedece à equação de Debye (Equação 1.73). Quando a frequência aumenta, a inércia da molécula e as forças de ligação tornam-se dominantes num meio viscoso, e a orientação dos dipolos está retardada em relação às oscilações do campo elétrico.

Drude (1897) encontrou uma diminuição da permissividade dielétrica com o aumento da frequência, na região das radiofrequências, para as moléculas contendo grupos tais como -OH, -NH₂, e -COOH. Quer dizer, moléculas polares são incapazes de seguir a variação do campo nessas frequências⁸⁷.

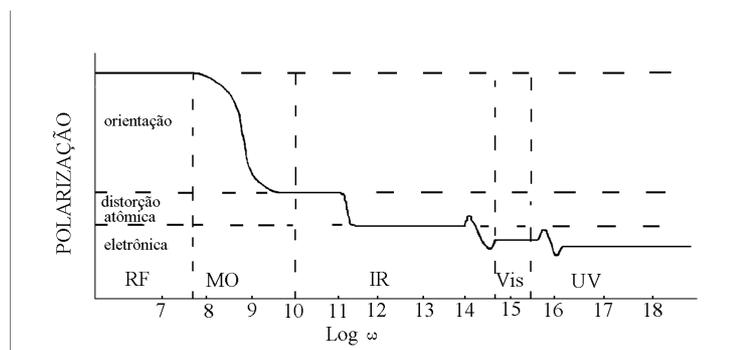


Figura 27: A dependência da polarização com a frequência de um campo oscilante.

Nesse caso, a polarização pela orientação dipolar, P_0 , torna-se nula, e o valor da polarização total, P_t , diminui (Figura 27), de maneira que é composta somente pela polarização induzida.

$$P_t = P_i = P_e + P_{\bar{a}} = \frac{PM}{d} \frac{(\epsilon_{\infty} - 1)}{(\epsilon_{\infty} + 2)} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad (\text{Eq. 1.74})$$

A polarização induzida, P_i , é composta principalmente pela polarização eletrônica, P_e , dos elétrons das últimas camadas (distorção eletrônica) e, cerca de 10%, pela polarização atômica, P_a , proveniente da defasagem dos núcleos atômicos a partir da posição do equilíbrio eletrostático⁸⁶ (distorção atômica).

Nas frequências maiores, como para a luz visível, somente os elétrons podem seguir as oscilações do campo alternado. Assim, a polarização total, P_t , torna-se a polarização eletrônica, P_e (Figura 27) (Equação 1.75), e a permissividade dielétrica é igual ao quadrado do índice de refração (Equação 1.58).

$$P_t = P_e = \frac{PM}{d} \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_e \quad (\text{Eq. 1.75})$$

1.4.4.3 Dissipação dielétrica

Os processos de polarização sob os campos elétricos alternados são acompanhados de dissipação da energia no dielétrico (perdas dielétricas). De acordo com a frequência de oscilação do campo, ω , as perdas se produzem pelos fenômenos de ressonância (com os movimentos eletrônicos e atômicos) e os fenômenos de relaxação (associados aos movimentos de orientação dipolar); esses últimos são a base do aquecimento dielétrico. Sob um campo elétrico com mudanças periódicas da intensidade, observe-se a equação 1.76,

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (\text{Eq. 1.76})$$

onde E_0 é o campo de intensidade máxima. O campo produzido no dielétrico, D , apresenta uma inércia, e a variação da amplitude assim como a defasagem da resposta depende da frequência do campo. Dessa inércia resulta uma defasagem de fase (δ) em relação ao campo elétrico, E , conforme a seguinte equação:

$$D = D_0 \cos (\omega t - \delta) = D' \cos \omega t + D'' \sin \omega t \quad (\text{Eq. 1.77})$$

onde D_0 é o campo no dielétrico com a intensidade máxima. Empregando as transformações trigonométricas, obtêm-se dois termos para o campo no dielétrico:

$$D' = D_0 \cos \delta \quad (\text{Eq. 1.78}) \quad \text{e} \quad D'' = D_0 \sin \delta \quad (\text{Eq. 1.79})$$

Como se escreveu que $D/E = \varepsilon$ (Equação 1.61), obtêm-se, assim, dois termos para a permissividade dielétrica⁸⁶:

$$\varepsilon' = D'/E_0 \quad (\text{Eq. 1.80}) \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = D''/E_0, \quad (\text{Eq. 1.81})$$

ε' sendo a parte real e ε'' a parte dissipativa (Figura 28). A relação entre essas duas partes descreve o fator de dissipação, a tangente do ângulo correspondente para a defasagem, δ , também chamado ângulo de perdas:

$$\varepsilon'/\varepsilon'' = \tan \delta. \quad (\text{Eq. 1.82})$$

A tangente do ângulo de perdas, $\tan \delta$, determina a capacidade de absorção da energia pelo material na frequência de trabalho. A energia dispersada é transformada em calor no dielétrico. Esse aquecimento é também chamado aquecimento Siemens, em homenagem ao seu descobridor⁸⁶.

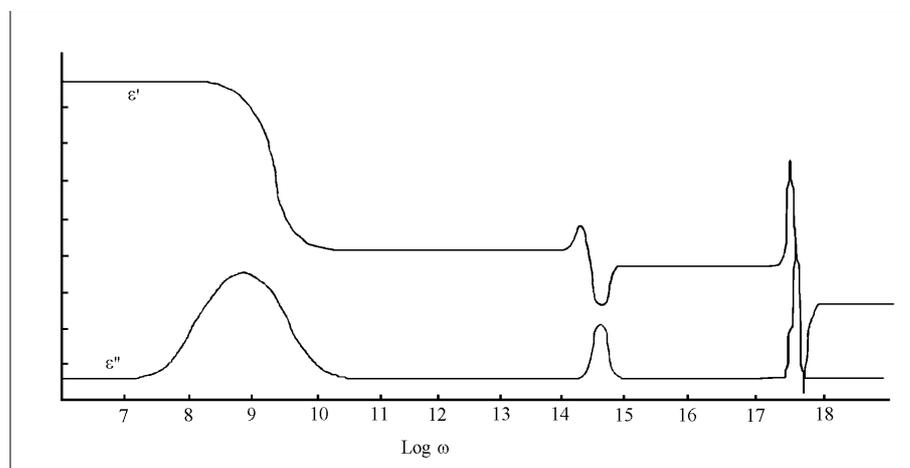


Figura 28: Permissividades para uma substância polar em função da frequência.

1.4.4.4 Perdas por condução elétrica e polarização Maxwell–Wagner

Em um material, as perdas por condução elétrica são devidas aos choques entre as cargas elétricas livres (os elétrons ou os íons) e as partículas fixas da estrutura molecular do material. Define-se, então, a densidade de corrente, J_e , também chamada corrente de condução, pela fórmula:

$$J_e = \sigma E, \quad (\text{Eq. 1.83})$$

onde σ é a condutividade elétrica. A contribuição da condutividade nas perdas é descrita pela seguinte relação^{81,87,88}:

$$\varepsilon''_{\sigma} = \sigma / \varepsilon_0 \omega. \quad (\text{Eq. 1.84})$$

De todas as propriedades físicas, a condutividade elétrica é provavelmente aquela que mais varia com a natureza do material, dentro de uma faixa que se estende, em temperatura ambiente, por volta de 10^{-17} a 10^8 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

A condutividade elétrica resulta do transporte de cargas elétricas. As cargas positivas são aceleradas no sentido do campo elétrico aplicado, e as cargas negativas são aceleradas no sentido inverso. Quando essas cargas são os elétrons, diz-se que se agitam numa condução eletrônica; esta representa o caso mais comum de materiais condutores. Todavia, em soluções iônicas e em alguns materiais sólidos, os movimentos dos ânions e dos cátions geram uma corrente elétrica; diz-se, então, que se agitam numa condução iônica^{81,90,91}.

1.4.4.4.1 Condução iônica

A estrutura de um material sólido normalmente é complexa e geralmente apresenta desordens e defeitos não estequiométricos, que influenciam as propriedades eletromagnéticas e o mecanismo da absorção das microondas, onde as conduções iônicas e eletrônicas desempenham papéis importantes.

A condutividade iônica é devida a uma migração dos íons, por diferentes mecanismos como o da mobilidade catiônica, salto do oxigênio e outros. Esse tipo de condução dependerá dos portadores majoritários (elétrons, vacância de oxigênio, íons intersticiais e outros), como ilustrado na figura 29. Um caso particularmente importante é aquele da condutividade catiônica quando o cátion é um próton.

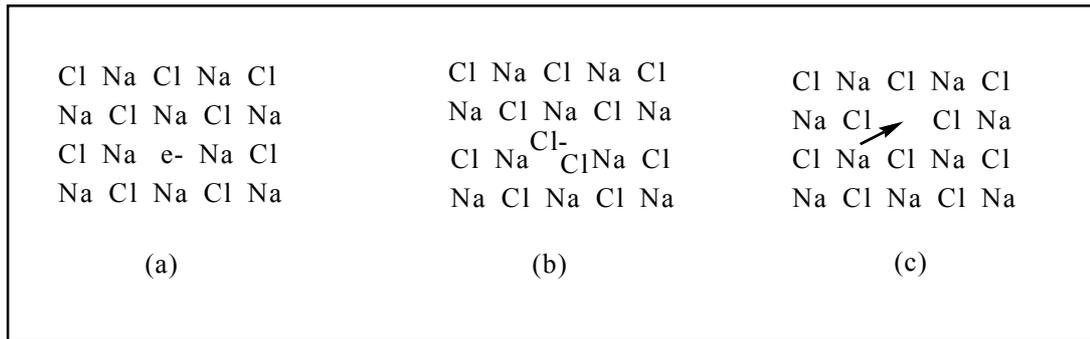


Figura 29: Ilustrações de alguns defeitos responsáveis pelos fenômenos de condução elétrica. (a) Elétrons-livres, (b) migração intersticial e (c) buracos de cátions.

A presença de moléculas de água aumenta a condutividade de um material. A variação da condutividade em função do teor de água pode ter um comportamento linear ou exponencial, dependendo das interações entre a água e o material. A presença de impurezas iônicas aumenta a condutividade do material de maneira semelhante a soluções iônicas, quer dizer, em proporções variáveis que dependem da natureza dos íons (carga, estrutura e mobilidade).

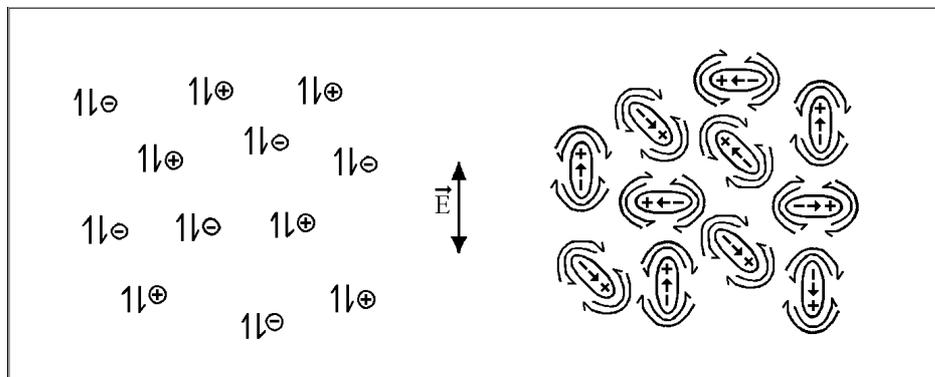


Figura 30: Ilustração da condução iônica e da orientação dipolar, em uma solução iônica, devido a um campo elétrico oscilante.

Em uma solução iônica, em que o solvente é uma substância polar, por exemplo, a água, a absorção das microondas se faz por dois mecanismos, orientação dipolar e condução iônica (Figura 30). Surge, então, um comportamento dielétrico particular⁸², ilustrado na figura 31.

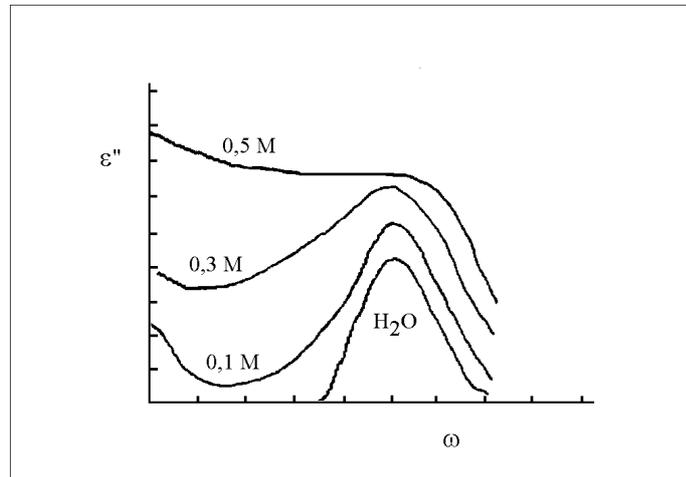


Figura 31: As variações de ϵ'' em função da frequência, para uma solução salina em diferentes concentrações.

1.4.4.2 Condução eletrônica

A condução eletrônica é o principal mecanismo da condução elétrica. Toda a matéria é constituída de átomos e todos os átomos possuem elétrons. Num átomo, cada elétron tem uma energia bem definida segundo sua posição sobre as bandas energéticas. A banda correspondente aos níveis estáveis de mais alta energia chama-se a banda de valência. Os materiais isolantes têm uma banda de valência completa, significando que todos os níveis de energia estão ocupados pelos elétrons.

Em níveis de energia ainda mais elevados, existe uma outra banda, vazia, que se chama banda de condução. Essa banda é, por isso, associada aos níveis de energia correspondentes aos estados excitados dos elétrons. Essas duas bandas são separadas por um espaço entre bandas ou banda proibida que corresponde a uma energia E , superior a 2eV. De acordo com a teoria das bandas, somente os elétrons excitados, ditos elétrons livres, podem participar na condução da corrente. Para que um elétron

passa de um nível estável a um nível excitado, ele é obrigado a saltar essa banda proibida, o que não acontece em temperatura ambiente.

A situação é muito semelhante com os semicondutores. A única diferença é que a largura da banda proibida corresponde a uma energia de 1eV. Em temperatura ambiente, alguns elétrons têm a possibilidade de atingir a banda de condução. A existência de um pequeno número de elétrons livres permite uma fraca condutividade elétrica.

Para os isolantes e os semicondutores, a condutividade será tanto mais forte quanto mais elevada for a temperatura, pois os saltos para a banda de condução serão mais numerosos (Figura 32).

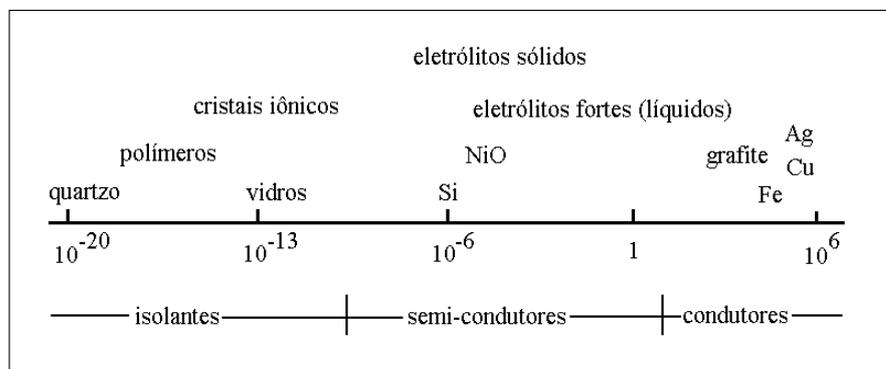


Figura 32: A condutividade elétrica (Ω) de alguns materiais a temperatura ambiente.

Com os condutores, o problema é muito diferente já que seus átomos têm uma banda de valência que não está completa. Para simplificar, pode-se dizer que a energia E é virtualmente nula. A passagem de um estado estável a um estado excitado se faz sem a menor barreira, sendo fácil para os elétrons tornarem-se livres. Contrariamente ao que ocorre com os isolantes e semicondutores, a condutividade dos condutores é excelente em baixas temperaturas e diminui com a sua elevação^{90,91}.

1.4.4.3 Polarização interfacial, o efeito Maxwell-Wagner

Os sistemas heterogêneos apresentam perdas devido à polarização interfacial, igualmente chamada de polarização Maxwell-Wagner. Esse tipo de polarização aparece em materiais heterogêneos quando as diferentes fases têm permissividades e

condutividades diferentes. A polarização é proveniente da acumulação de cargas nas interfaces entre as diferentes fases constituindo o material. É, por exemplo, o caso de um polímero (como polietileno) contendo uma carga de condutividade apreciável (exemplo: carvão). A aplicação do campo elétrico faz aparecer, nas interfaces polímero-carga, cargas elétricas. Esse tipo de polarização, o efeito Maxwell-Wagner, manifesta-se, principalmente, nas baixas frequências em relação a outros tipos de polarização, de acordo com a condutividade da carga⁸² (Figura 33).

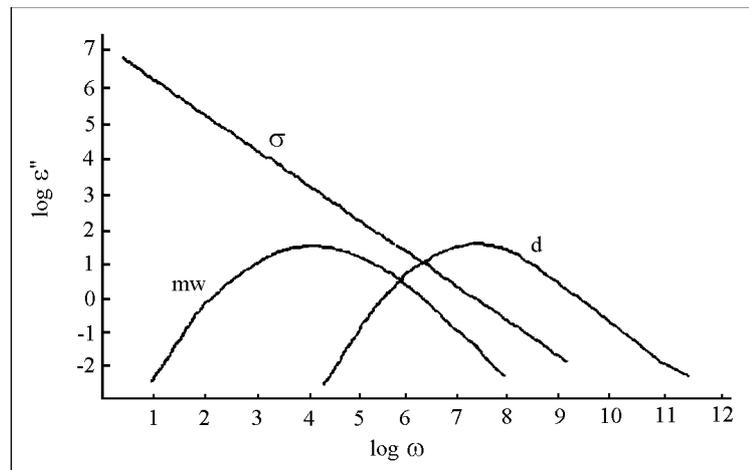


Figura 33: Os fenômenos de dissipação em função da frequência. Condução elétrica (σ), relaxação dipolar (d) e o efeito Maxwell-Wagner (mw).

Esses fenômenos produzem-se nas baixas frequências, proporcionais aos movimentos moleculares e iônicos, ao lado das frequências de relaxação dipolar como mostra a figura 33. No caso de um sistema mais complexo, como um sistema de agregados micelares, os principais mecanismos de dissipação estão presentes, e a parte dissipativa da permissividade torna-se a soma de todos os efeitos:

$$\varepsilon''_{eff} = \varepsilon''_d + \varepsilon''_{\sigma} + \varepsilon''_{mw}. \quad (\text{Eq. 1.85})$$

1.4.4.5 A térmica das microondas

O aquecimento sob microondas de um material dielétrico é decorrente da dissipação em forma de calor de uma parte da energia do campo eletromagnético. A dissipação é máxima para a frequência onde ε''_{eff} (ou μ'' para os materiais

magnéticos) passe por seu máximo. Em resumo, a ação de um campo eletromagnético sobre o material se traduz sob a forma de uma série de transformações de energia:

Energia elétrica \Longrightarrow energia mecânica \Longrightarrow energia térmica

1.4.4.5.1 A potência dissipada

A dissipação de energia diz respeito aos fenômenos de fricção, induzidos por mecanismos moleculares complexos. Em nível macroscópico, a potência dissipada em calor por unidade de volume é proporcional ao quadrado do campo elétrico local (ou magnético para os materiais magnéticos):

$$P = \omega \epsilon_0 \epsilon''_{eff} E^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta E^2 \quad (\text{Eq. 1.86})$$

então,

$$P = 55,63 \times 10^{-12} f \epsilon''_{eff} E^2. \quad (\text{Eq. 1.87})$$

O aquecimento ótimo é obtido quando ϵ''_{eff} for máximo (Equação 1.85) e não para o máximo de $\tan \delta$, pois ϵ' decresce quando se aproxima da ressonância (Figura 28). Essa relação permite avaliar a importância do fator de perdas sobre a potência absorvida por um material. Além do mais, é interessante notar que devido à variação de ϵ'' com a frequência f , a potência é duplamente dependente desse parâmetro. O produto $\epsilon'' f$ é chamado coeficiente de absorção. Se o material apresenta importantes perdas magnéticas, μ'' , é preciso contar com a dissipação magnética com formulações semelhantes^{82,87}.

A dificuldade no cálculo da potência dissipada reside no conhecimento da distribuição e da amplitude do campo elétrico (ou magnético) em todo o volume da amostra. O campo depende do objeto aquecido, do aplicador e da profundidade de penetração no material. O campo E varia exponencialmente em função da penetração:

$$E = E_{max} e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - \beta z)}. \quad (\text{Eq. 1.86})$$

E a potência dissipada devido às variações é dada por:

$$P(z) = P_0 e^{-2\alpha z}. \quad (\text{Eq. 1.87})$$

O problema aumenta se o material for heterogêneo ou não isotrópico, ou se as propriedades variam fortemente com a temperatura⁸².

1.4.4.5.2 Propagação e profundidade de penetração

Uma noção muito importante no caso do aquecimento por microondas é a profundidade de penetração da onda no material. Essa profundidade de penetração D_p é calculada a partir das características dielétricas do material, tais como fator de atenuação (Equação 1.66) e as permissividades com a ajuda das seguintes relações:

$$D_p = 1/2 \alpha \quad (\text{Eq. 1.88}) \quad e \quad D_p = \lambda(\epsilon'')^{1/2}/2\pi\epsilon'' \quad (\text{Eq. 1.89})$$

onde λ é o comprimento da onda no meio dielétrico calculado a partir da equação 1.47. Isso mostra que, para estudar as interações das ondas eletromagnéticas com um objeto, é preciso observar a relação de suas dimensões geométricas com o comprimento de onda no meio⁸².

Assim, uma substância pouco sensível às microondas tem uma profundidade de penetração elevada, enquanto que para um produto absorvente, a profundidade de penetração será pequena como ilustrado na figura 34.

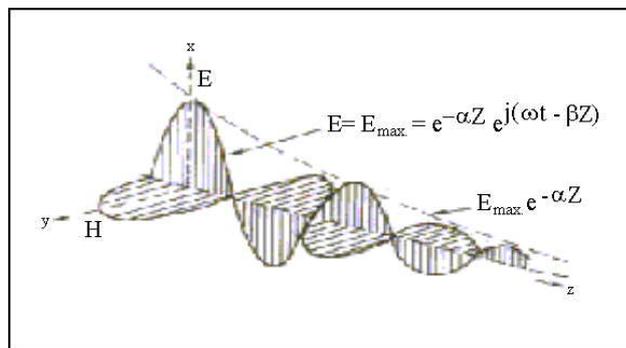


Figura 34: Propagação de uma onda plana em um meio com perdas.

1.4.5 MICROONDAS EM LABORATÓRIOS DE QUÍMICA

O uso da energia de microondas na Química teve início em 1969 com um processo de polimerização⁹³. Hoje, muitos são os trabalhos realizados com a aplicação de microondas: digestão de materiais para análises^{94,95}, secagem de sais e reagentes sólidos⁹⁶, sínteses inorgânica⁹⁷ e orgânica⁹⁸⁻¹¹⁰. Os bons resultados obtidos demonstram as potencialidades e vantagens desta nova técnica comparada aos métodos convencionais. Na Química, grande número de reações como substituições nucleofílicas^{98,111}, esterificações^{98,101,102}, hidrólises^{98,103,104}, oxidações⁹⁸, rearranjos^{99,105}, Diels-Alder^{99,106}, Claisen⁹⁹, aminações redutivas¹⁰⁵, síntese de fármacos¹⁰⁷, sulfonações¹⁰⁸, racemizações e ciclizações¹⁰⁹ podem ser realizadas até 1.240 vezes mais rapidamente quando conduzidas sob a ação das microondas.

Os sistemas onde as reações foram realizadas são variados: sistemas de frascos fechados^{98,99,103,107,108}, sistemas de frascos fechados com controle de temperatura e pressão^{102,104,110}, sistemas de frascos abertos¹⁰⁶, sistemas de frascos abertos com suportes sólidos¹¹¹, sistemas com refluxos externos^{100,101,111,112} e sistemas de fluxo contínuo¹⁰⁹.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados nas preparações e purificações dos compostos foram os seguintes:

- aparelho de ponto de fusão Microquímica MQAPF-301;
- balança Boeckel P115;
- banho termostatizado Microquímica MQBTZ99-20;
- bomba de vácuo Primar;
- caixa-seca Labconco 50350;
- estufa a vácuo Pemen;
- máscara Dräger panorama CA662;
- rotavapor Büchi RE111/water bath Büchi 461;
- forno de microondas 32 L/800W;
- termômetro digital Instrutherm Th-1200;
- banho ultra-sônico Thornton GA 1000/25 KHz;
- sonda ultra-sônica Labsonic 1000 L/20 KHz.

As análises realizadas para a determinação das estruturas dos compostos preparados foram as seguintes:

-pontos de fusão: os pontos de fusão superiores a 300 °C foram obtidos em um calorímetro Shimadzu DSC-50;

-análise elementar: as análises foram realizadas em um analisador de C,H,N Perkin-Elmer – 2.400;

-espectroscopia de UV/Vis: os espectros de UV/Vis foram realizados em um espectrofotômetro HP de rede de diodo 8.452A, utilizando-se cubeta de quartzo (3ml) com 1cm de caminho ótico;

-espectroscopia de IV: os espectros de IV foram realizados em um espectrofotômetro Bomem Hartmann & Braun - MB 71 Séries, sendo que para as amostras líquidas utilizou-se a técnica de filme; as amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de KBr;

-espectroscopia de RMN: os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram realizados em um espectrômetro Bruker AC 200F usando TMS como padrão interno e solventes

deuterados de acordo com a solubilidade dos compostos;

-espectroscopia de massa: os espectros de massa foram realizados em um espectrômetro de massa CG/MS Shimadzu, MS 2000A.

-cálculos semi-empíricos: os cálculos foram realizados utilizando-se o pacote MOPAC 7.0, Fujitsu Corporation, instalado em um PC/Pentium III-600MHz.

2.2 APARELHOS DESENVOLVIDOS

Para cada faixa de energia utilizada neste trabalho foi necessário montar/desenvolver aparelhos próprios, visando maior segurança e obtenção de uma instrumentação eficaz e de baixo custo, que pudesse ser utilizada rotineiramente em laboratórios de Química.

2.2.1 Sonoquímica

Nos experimentos realizados com ultra-som de potência (20 KHz), utilizou-se um banho ultra-sônico e um aparelho do tipo sonda de imersão, alocados em uma caixa (Figuras 35 e 36), construída em madeira, com 1,0 m de largura, 1,5 m de altura, 1,0 m de profundidade e 5 cm de espessura; a porta, de mesma dimensão e mesmo material, possui uma viseira de vidro com 0,80 m de largura, 1,30 m de altura e 1 cm de espessura. Entre a porta e o corpo da caixa, fixou-se um anel de borracha com 2 cm de espessura, fazendo com que a porta, quando fechada com o auxílio de um sistema de tranca, exercesse pressão sobre o corpo da caixa. Todo o interior da caixa foi revestido com uma espuma específica para estúdios de sonorização.

As reações foram realizadas em frascos reacionais termostatizados (Figura 37). O monitoramento da temperatura foi realizado por meio de uma sonda de aço inoxidável acoplada ao gerador de ultra-som (Figura 37).



Figura 35: Caixa com isolamento acústico para a realização dos experimentos com energia ultra-sônica.



Figura 36: Vista frontal da caixa de isolamento acústico para os experimentos com energia ultra-sônica.

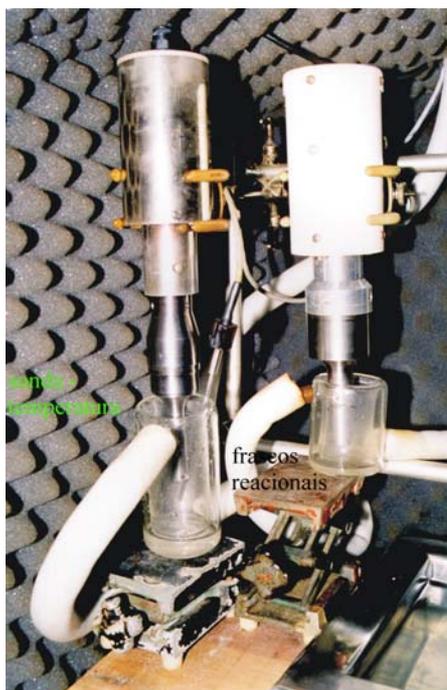


Figura 37: Frascos reacionais utilizados com ultra-som do tipo sonda e com o monitoramento da temperatura reacional.

2.2.2 Microondas

Os experimentos realizados sob influência da energia na faixa das microondas (2,45 GHz) foram efetivados utilizando-se um forno doméstico adaptado ou um aplicador monomodo em guia de onda.

2.2.2.1 Forno adaptado

A realização de experimentos em condições de refluxo, em um forno de microondas doméstico, exigiu adaptação de vidrarias. Fez-se um furo de 3 cm de diâmetro no centro da parede superior do forno, através do qual conectava-se o balão e o condensador, posicionado externamente ao forno (Figura 38).



Figura 38: Forno de microondas doméstico adaptado para reações químicas.

O condensador (Figura 39) foi desenvolvido especificamente para a utilização com microondas, pois, nessas condições, o refluxo é muito violento, necessitando de um sistema de refrigeração mais eficiente.



Figura 39: Condensador desenvolvido para a realização de refluxo em microondas.

2.2.2.2 Aplicador monomodo adaptado

Em um forno de microondas doméstico adaptou-se um guia de onda WR 340, tipo TE₁₀₃. A adaptação foi realizada conectando-se a parte do forno contendo o painel de controle e os elementos eletro-eletrônicos (magnetron, capacitor, transformador, timer, etc.) à cavidade ressonante TE₁₀₃ através do magnetron (Figura 40).

O aplicador pode ser utilizado para a realização de experimentos sob condições de refluxo, utilizando-se um tubo de teflon com capacidade para 40 mL como frasco reacional (Figura 40). Foi, também, necessário o desenvolvimento de um condensador, composto de um sistema duplo de refrigeração: uma camisa externa em conjunto com um sistema tipo dedo frio (Figura 40).

Dependendo do solvente reacional, pode ocorrer vazamento de microondas. Assim, para evitar a exposição do usuário às microondas, desenvolveu-se um sistema constituído de uma armação cilíndrica de ferro revestida com uma tela, com furos de 3mm de diâmetro, conectado à cavidade ressonante e envolvendo o condensador (Figuras 41 e 42).

Pode-se utilizar, também, o aplicador em reações do tipo fluxo contínuo, em que os reagentes e o solvente colocados em um balão externo são expostos à energia de microondas, em um tubo de teflon com capacidade de 20 mL, através de uma bomba centrífuga (construída em aço inox 316) com velocidade variável de fluxo pré-determinada (Figura 43).

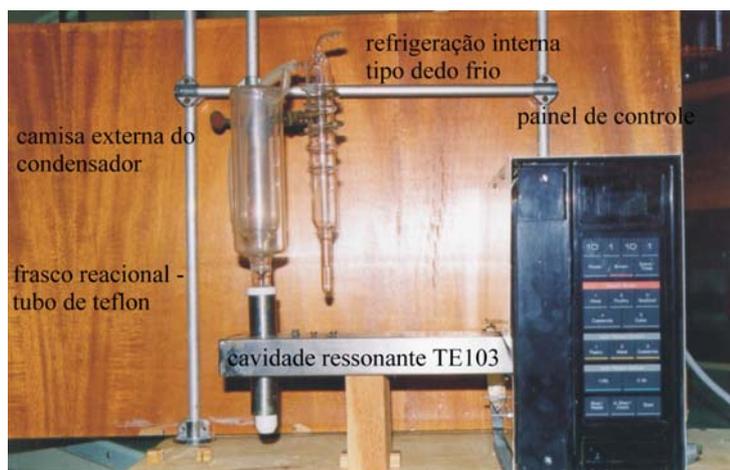


Figura 40: Aplicador de microondas monomodo adaptado.



Figura 41: Sistema tipo gaiola, para evitar vazamento de microondas.



Figura 42: Sistema tipo gaiola, para evitar vazamento de microondas.

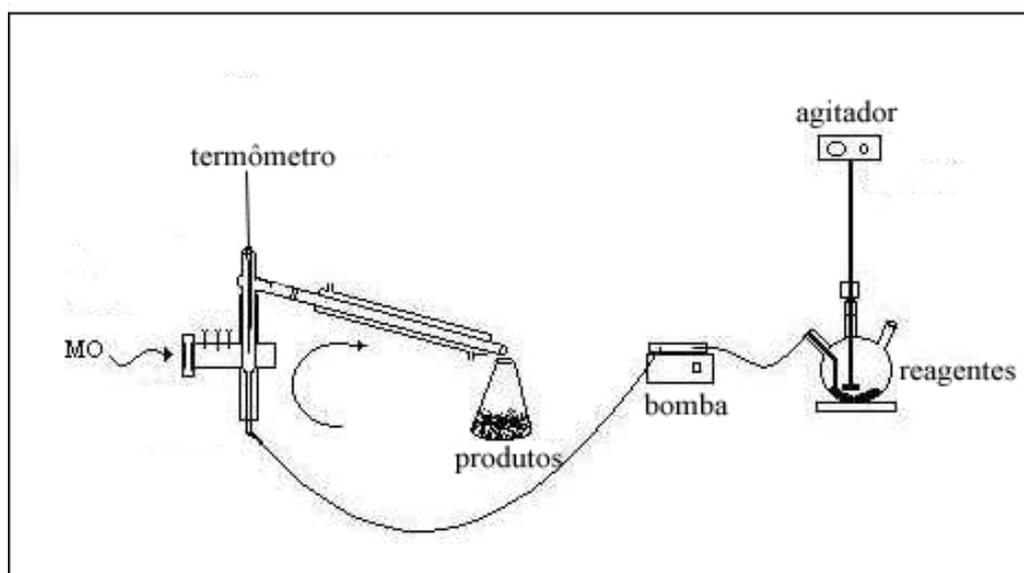


Figura 43: Esquema para reações em fluxo contínuo.

2.3 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica. As diaminas foram previamente destiladas e estocadas em peneira molecular. Todos os solventes utilizados, principalmente os álcoois, foram secados e estocados em peneira molecular, acondicionados em frascos fechados com septos de borracha, evitando-se, dessa forma, contato com ar e umidade. Todos os reagentes e solventes eram de procedência Merck, Aldrich, Reagen e Grupo Química.

2.4 SÍNTESES

2.4.1 Reações utilizando HCA

2,2'-Bisbenzimidazol, (2), método A: Num frasco reacional termostaticado de 80 mL (Figura 37) foram colocados 10,8 g, 0,10 mols, de o-fenilenodiamina dissolvidos em 40 mL de etileno glicol e, sob agitação magnética, a 0 °C, adicionou-se, gota a gota, 1,4 mL, 0,01 mols, de HCA. Terminada a adição, a solução foi

sonicada por 30 minutos, utilizando-se uma sonda ultra-sônica (frequência de 20 KHz) com intensidade de 200 W.cm^{-2} . A temperatura reacional foi monitorada através de uma sonda de aço inoxidável e mantida em $40 \text{ }^\circ\text{C}$. O precipitado amarelo obtido foi recristalizado em etileno glicol, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Foram obtidos 1,80 g, 84,00 %, p.f. $470\text{-}2 \text{ }^\circ\text{C}$ (sublimação).

IV (cm^{-1}): 3100, 1610, 1400, 1350, 1150, 946, 750.

UV: λ_{max} 323 nm ; ϵ 40.000.

RMN de ^1H (200 MHz, DMSO- d_6 , 293 K): 13,70 (2H, s), 7,80 (2H, d, $J=6 \text{ Hz}$), 7,60 (2H, d, $J=6 \text{ Hz}$) e 7,30 (4H, d, $J=6 \text{ Hz}$).

RMN de ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6 , 293K): 143,9; 143,5; 134,9; 123,7; 122,3; 119,2 e 112,1.

EM m/z (%): 52(12), 65(10), 76(23), 90(18), 102(8), 117(42), 129(31), 179(10), 208(60), 234(100).

CHN_{exp}: C=71,40 %, H=4,40 %, N=23,57 %.

CHN_{cal}: C=71,79 %, H=4,27 %, N=23,93 %.

Método B: Num balão de 100 mL foram colocados 10,8 g de o-fenilenodiamina dissolvidos em 40 mL de etileno glicol e, sob agitação magnética, a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, gota a gota, 1,4 mL, 0,01 mols, de HCA. Terminada a adição, refluxou-se a solução em uma manta de aquecimento por 3 horas. O precipitado amarelado, após resfriamento, foi recristalizado em etileno glicol, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Foram obtidos 0,80 g, 38,00 %.

Método C: Num balão de 100 mL foram colocados 10,8 g de o-fenilenodiamina dissolvidos em 40 mL de etileno glicol e, sob agitação magnética, a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, gota a gota, 1,4 mL, 0,01 mols, de HCA. Terminada a adição, refluxou-se a solução em um forno de microondas, equipado com um sistema de resfriamento externo (Figura 38), por 3 horas. O precipitado amarelado, após resfriamento, foi recristalizado em etileno glicol, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Foram obtidos 1,10 g, 51,00 %.

5,6,5',6'-Tetrametilbisbenzimidazol, (10): De maneira idêntica a (2), método A, reagiram-se 3,4-dimetil-1,2-fenilenodiamina (4,46 g, 33 mmols) e HCA (0,87 g, 3,3 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 30 minutos de sonicação (200 W/cm², T=40 °C), foi obtido um precipitado amarelo. Filtrado e lavado com acetona, o produto foi, então, recristalizado em etileno glicol, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 0,98 g, 80,00 %, p.f.>450-1 °C.

IV (cm⁻¹): 3120, 2972, 2921, 2854, 1630, 1583, 1392, 1325, 1000, 846.

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, 293 K): 13,00 (2H, s), 7,39 (4H, s) e 2,35(12H, s).

RMN de ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆, 293 K) : 143,0; 142,0; 133,1; 132,1; 130,4; 118,7; 111,7 e 19,9.

EM m/z (%): 52(6), 65(11), 77(10), 91(13), 116(6), 130(16), 137(17), 145(18), 275(27), 290(100).

CHN_{exp}: C=74,23 %, H=6,10 %, N=19,18 %.

CHN_{cal}: C=74,46 %, H=6,25 %, N=19,30 %.

5,6,5',6'-Tetrametilbisbenzimidazol, (10): De maneira idêntica a (2), método B, reagiram-se 3,4-dimetil-1,2-fenilenodiamina (4,46 g, 33 mmols) e HCA (0,87 g, 3,3 mmols) em 40 mL de etileno glicol. Após 3 horas de refluxo, foi obtido um precipitado amarelo. Filtrado e lavado com acetona, o produto foi, então, recristalizado em etileno glicol, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 0,50 g, 41,00 %.

5,6,5',6'-Tetrametilbisbenzimidazol, (10): De maneira idêntica a (2), método C, reagiram-se 3,4-dimetil-1,2-fenilenodiamina (4,46 g, 33 mmols) e HCA (0,87 g, 3,3 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 3 horas de refluxo, foi obtido um precipitado amarelo. Filtrado e lavado com acetona, o produto foi, então, recristalizado em etileno glicol, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 0,62 g, 51,00 %.

4(7),4'(7')-Dimetilbisbenzimidazol, (11): De maneira idêntica a (10), método A, reagiram-se 3-metil-1,2-fenilenodiamina (1,22 g, 10 mmols) e HCA (0,26

g, 1 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 1 hora de sonicação (200 W/cm^2 , $T=42 \text{ }^\circ\text{C}$), foi obtido um precipitado levemente amarelado. Filtrado e lavado com etanol, o produto foi, então, recristalizado em xileno, filtrado, lavado com etanol em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 0,16 g, 61,00 %, p.f. $370-2 \text{ }^\circ\text{C}$ (sublimação).

IV (cm^{-1}): 3180, 2990, 2870, 1639, 1607, 1385, 1154, 784.

RMN de ^1H (200 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): 13,35 (2H, s), 7,45 (2H, d, $J=6 \text{ Hz}$), 7,18 (2H, t, $J=6 \text{ Hz}$), 7,07 (2H, d, $J=6 \text{ Hz}$) e 2,65 (6H, s).

EM m/z (%): 52(14), 65(11), 77(21), 104(9), 130(30), 156(10), 261(61), 262(100).

CHN_{exp}: C=73,14 %, H=5,18 %, N=21,30 %.

CHN_{cal}: C=73,28 %, H=5,34 %, N=21,37 %.

5(6),5'(6')-Dimetilbisbenzimidazol, (12): De maneira idêntica a (10), método A, reagiram-se 4-metil-1,2-fenilenodiamina (5,00 g, 41 mmols) e HCA (1,80 g, 4,10 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 1 hora de sonicação (200 W/cm^2 , $T=42 \text{ }^\circ\text{C}$), foi obtido um precipitado amarelo pálido, que foi filtrado e lavado com etanol, fornecendo 0,92 g. Adicionando-se água à água mãe, uma segunda remessa (0,32 g) do precipitado foi obtida. Após filtrado, lavado com acetona em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo, houve um rendimento de 1,24 g, 65,40 %, p.f. $355-7 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV (cm^{-1}): 3100, 2922, 2858, 1631, 1587, 1399, 1335, 1180, 799.

RMN de ^1H (200 MHz, DMSO- d_6 , 323 K): 13,35 (2H, s), 7,87 (2H, d, $J=8 \text{ Hz}$), 7,77 (2H, s), 7,43 (2H, d, $J=8 \text{ Hz}$) e 2,44 (6H, s).

EM m/z (%): 52(15), 77(26), 104(9), 130(27), 156(12), 261(62), 262(100).

CHN_{exp}: C=73,20 %, H=5,23 %, N=21,32 %.

CHN_{cal}: C=73,28 %, H=5,34 %, N=21,37 %.

4(7),4'(7')-Dihidroxibisbenzimidazol, (13): De maneira idêntica a (10), método A, reagiram-se 3-hidroxi-1,2-fenilenodiamina (2,00 g, 16,10 mmols) e HCA (0,43 g, 1,61 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 1 hora de sonicação (200 W/cm^2 , $T=42 \text{ }^\circ\text{C}$), foi obtido um precipitado escuro. O produto foi filtrado, lavado com água em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de

0,25 g, 60,00 %, p.f.>490-1 °C.

IV (cm⁻¹): 3350, 1635, 1600, 1402, 1301, 1260, 1040, 722.

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, 313 K): 13,30 (2H, s), 9,80 (2H, s), 7,10 (2H, m), 7,07 (2H, d, J=4 Hz), 6,70 (2H, d, J=6 Hz).

EM m/z (%): 52(30), 79(26), 106(12), 133(12), 160(15), 237(17), 266(100).

CHN_{exp}: C=62,98 %, H=3,62 %, N=20,97 %.

CHN_{cal}: C=63,16 %, H=3,76 %, N=21,05 %.

5(6),5'(6')-Diclorobisbenzimidazol, (14): De maneira idêntica a (10), método A, reagiram-se 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (5,00 g, 35 mmols) e HCA (0,93 g, 3,50 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 3 horas de sonicação (200 W/cm⁻², T=42 °C), foi obtido um precipitado. Filtrado, lavado com água e cristalizado em DMSO: água (1:1), o produto foi, então, filtrado e lavado com água em funil de placa sinterizada. Rendimento de 0,53 g, 50,00 %, p.f. 337-8 °C.

IV (cm⁻¹): 3200, 1627, 1580, 1395, 1330, 1059, 801.

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, 293 K): 13,50 (2H, s), 7,72 (4H, s), 7,30 (2H, d, J=8 Hz).

RMN de ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆, 293 K): 144,6; 140,2; 138,1; 127,6; 123,5; 117,1; 115,5.

EM m/z (%): 52(7), 63(28), 90(12), 124(15), 152(17), 177(17), 268(9), 302(100), 303(20), 304(64), 305(12).

CHN_{exp}: C=55,32 %, H=2,52 %, N=18,41 %.

CHN_{cal}: C=55,45 %, H=2,64 %, N=18,48 %.

5(6),5'(6')-Dimetoxibisbenzimidazol, (15): De maneira idêntica a (10), método A, reagiram-se 4-metoxi-1,2-fenilenodiamina dihidroclorato (7,60 g, 35,7 mmols), bicarbonato de sódio (6,00 g, 71,4 mmols) e HCA (0,95 g, 3,57 mmols), em 40 ml de etileno glicol. Após 5 horas de sonicação (200 W/cm⁻², T=42 °C), foi obtido um precipitado amarelo que foi filtrado, lavado com acetona em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 0,60 g, 56,40 %, p.f. 310 °C.

IV (cm⁻¹): 3200, 2932, 2844, 1630, 1592, 1459, 1398, 1201, 1158, 819.

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆, 318 K): 13,26 (2H, s), 7,57 (2H, d, J=9 Hz), 7,15

(2H, d, $J=2,4$ Hz), 6,91 (2H, dd, $J=9$ e $2,4$ Hz), 3,80 (6H, s).

EM m/z (%): 52(19), 65(11), 77(14), 91(5), 147(24), 236(14), 251(31), 279(75), 294(100).

CHN_{exp}: C=65,02 %, H=4,58 %, N=18,91 %.

CHN_{cal}: C=65,31 %, H=4,76 %, N=19,05 %.

2,2'-Bisbenzotiazol, (16): De maneira idêntica a (10), método A, reagiram-se o-aminotiofenol (10,00 g, 79,88 mmols) e HCA (2,12 g, 7,98 mmols), em 40 mL de etileno glicol. Após 30 minutos de sonicação (200 W/cm^2 , $T=40$ °C), foi obtido um precipitado amarelo. Filtrado, recristalizado em etileno glicol, o produto foi, então, lavado com acetona em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 1,60 g, 74,84 %, p.f. 286-8 °C.

IV (cm^{-1}): 1604, 1558, 1496, 1465, 1305, 1120, 914.

RMN de ^1H (200 MHz, DMSO- d_6): 8,35 (4H, m), 7,72 (4H, m)

EM m/z (%): 55(52), 69(65), 73(38), 82(23), 97(13), 108(28), 134(18), 242(15), 267(21), 268(100).

CHN_{exp}: C=62,37 %, H=2,87 %, N=10,28 % S=23,37 %.

CHN_{cal}: C=62,66 %, H=3,00 %, N=10,44 %, S=23,90 %.

N-(2-Hidroxietil)tricloroacetamida, (17): Num erlenmeyer de 100 ml foram colocados 20 mL, 0,33 mols, de etanolamina. Mantendo-se o sistema sob agitação magnética e a 0 °C, foram adicionados, gota a gota, 5,0 mL, 0,033 mols, de HCA. Terminada a adição da HCA, o sistema foi fechado com septo de borracha e mantido em banho ultra-sônico por 5 horas, com a temperatura atingindo 55 °C. Após destilação do solvente, um sólido foi obtido. Filtrado e lavado com etanol, o produto foi, então, recristalizado em isopropanol, filtrado e lavado em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 3,2 g, 46,71 %, p.f. 25-6 °C .

IV (cm^{-1}): 3334, 2946, 2886, 1696, 1526, 1300, 1068, 824.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): 7,25 (1H, s), 3,82 (1H, s), 3,73 (2H, t, $J=6$ Hz), 3,67 (2H, t, $J=6$ Hz).

EM m/z (%): 60(16), 70(100), 88(70), 117(16), 118(15), 140(13), 142(15) 175(20), 177(18), 179(5), 206(4).

CHN_{exp}: C=22,93 % H=2,75 % N=6,24 %.
CHN_{cal}: C=23,27 % H=2,93 % N=6,78 %.

Etilenoditiocarbonato, (18): Num erlenmeyer de 100 ml foram colocados 20 mL, 0,24 mols, de 1,2-etanoditiol. Mantendo-se o sistema sob agitação magnética, foram adicionados, gota a gota, 3,62 mL, 0,024 mols, de HCA. Terminada a adição da HCA, o sistema foi fechado com septo de borracha e mantido em banho ultra-sônico por 15 horas, com a temperatura atingindo 55 °C. A solução tornou-se amarela e, então, após destilação, foi obtido um sólido amarelo pálido. O produto foi recristalizado em etanol, filtrado, lavado em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 1,4 g, 48,95 %, p.f. 34-5 °C.

IV (cm⁻¹): 2730, 1672, 1637, 1420, 1250, 885, 827.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): 3,70 (4H, s).

EM m/z (%): 47(15), 61(21), 92(100), 120(4).

CHN_{exp}: C=29,21% H=3,12% S=53,01% O=14,66%.

CHN_{cal}: C=29,98% H=3,35% S=53,36% O=13,31%.

1,4,7-Triazabicyclo[4,3,0]nonano, (19): Num erlenmeyer de 100 ml foram colocados 42 mL, 0,38 mols, de dietilenotriamina. Mantendo-se o sistema sob agitação magnética e a 0 °C, foram adicionados, gota a gota, 5,8 mL, 0,038 mols, de HCA. Terminada a adição da HCA, o sistema foi fechado com septo de borracha e mantido em banho ultra-sônico por 10 horas, com a temperatura atingindo 55 °C. Foi obtido um precipitado branco. Filtrado e lavado com isopropanol, o produto foi, então, recristalizado em isopropanol, filtrado, lavado em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 3,5 g, 72,46 %, p.f. 183-4 °C .

IV (cm⁻¹): 3230, 2940, 2850, 2800, 1650, 1500, 1280, 1170, 1050, 850.

UV: λ_{max} 208 nm ; ε 1.022.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): 3,87 (1H, s), 3,57 (3H, m), 3,47 (3H, m), 3,30 (4H, m), 2,95 (2H, s).

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 67,5; 51,4; 50,1; 45,5; 41,2.

RMN de ¹³C/DEPT (50 MHz, CDCl₃): 67,5(CH); 51,4(CH₂); 50,1(CH₂); 45,5(CH₂); 41,2(CH₂).

EM m/z (%): 56(64), 70(51), 77(10), 85(13), 97(43), 98(100) 110(5), 125(62), 127(5).

CHN_{exp}: C=56,12 % H=10,01 % N=32,94 %.

CHN_{cal}: C=56,66 % H=10,30 % N=33,04 %.

1,4,8,11-Tetrazatriciclo[4,2,4,0]tetradecano, (20): Num erlenmeyer de 100 ml foram colocados 43,66 mL, 0,24 mols, de N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina. Mantendo-se o sistema sob agitação magnética e a 0 °C, foram adicionados, gota a gota, 3,62 mL, 0,024 mols, de HCA. Terminada a adição da HCA, o sistema foi fechado com septo de borracha e mantido em banho ultra-sônico por 8 horas, com a temperatura atingindo 55 °C. Foi obtido um precipitado branco. Filtrado e lavado com isopropanol, o produto foi, então, recristalizado em isopropanol, filtrado, lavado em funil de placa sinterizada e secado em estufa a vácuo. Rendimento de 3,35 g, 71,00 %, p.f. 150-1 °C.

IV (cm⁻¹): 3210, 2930, 2850, 2790, 1630, 1520, 1300, 1030, 870.

UV: λ_{max} 258 nm ; ε 1.010.

RMN de ¹H (200 MHz, DMSO-d₆/D₂O): 3,00-2,80 (4H, m), 2,77 (2H, s), 2,74-2,60 (8H, m), 1,90-1,70 (4H, m).

RMN de ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆/D₂O): 79,1; 47,5; 46,0; 37,8; 26,9.

RMN de ¹³C/DEPT (50 MHz, DMSO-d₆/D₂O): 79,1(CH); 47,5(CH₂); 46,0(CH₂); 37,8(CH₂); 26,9(CH₂).

EM m/z (%): 56(41), 70(32), 87(100), 90(10), 175(59) 196(5).

CHN_{exp}: C=60,82 % H=09,93 % N=28,02 %.

CHN_{cal}: C=61,19 % H=10,27 % N=28,54 %.

2.4.2 Eterificações

4-n-Butoxibenzaldeído, (21), método A: No forno de microondas adaptado (Figura 38), refluxou-se uma solução de 4-hidroxibenzaldeído (10,0 g, 80 mmols) e KOH (4,5 g, 80 mmols), em 120 mL de uma mistura 1:1 de DMF-benzeno, até o desaparecimento da turbidez inicialmente apresentada pela solução. Adicionou-se,

então, 1-bromo-n-butano (10,96 g, 80 mmols) e continuou-se o refluxo por 45 minutos. A reação foi monitorada por espectrometria de UV a 250 nm. Após resfriamento da mistura reacional, filtrou-se o precipitado sólido insolúvel e foram removidos os solventes em rotavapor. O líquido assim obtido foi destilado sob pressão reduzida. Rendimento de 12,55 g, 86,00 %), p.e. 114-5 °C/2 mmHg.

IV (cm^{-1}): 2754, 1691, 1608, 1580.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): 9,85 (1H, s), 7,67 (2H, d, $J=8$ Hz), 6,85 (2H, d, $J=8$ Hz), 3,91 (2H, t, $J=6$ Hz), 2,02-0,70 (7H, m).

EM m/z (%): 51(20), 65(30), 77(15), 93(11), 121(100), 178(24).

Método B: De maneira similar ao descrito no método A, foram refluxadas as mesmas proporções dos reagentes em manta de aquecimento por 6 horas. Foram obtidos 8,47 g, 58,00 %.

4-n-Hexoxibenzaldeído, (22): De maneira idêntica ao descrito para (21), método A, refluxou-se uma solução de 4-hidroxibenzaldeído (10,0 g, 80 mmols) e KOH (4,5 g, 80 mmols), em 120 mL de uma mistura 1:1 de DMF-benzeno e 1-bromo-n-hexano (13,20 g, 80 mmols) por 1 hora. Foram obtidos 14,36 g, 85,00 %, p.e. 135-6 °C/2 mmHg.

IV (cm^{-1}): 2750, 1690, 1600, 1580.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): 9,84 (1H, s), 7,69 (2H, d, $J=8$ Hz), 6,84 (2H, d, $J=8$ Hz), 3,91 (2H, t, $J=6$ Hz), 2,02-0,70 (11H, m).

EM m/z (%): 51(12), 65(23), 77(17), 93(09), 121(100), 206(28).

Método B: De maneira similar ao descrito para (21), método B, foram refluxadas as mesmas proporções dos reagentes em manta de aquecimento por 6 horas. Foram obtidos 10,47 g, 58,00 %.

2.4.3 Dioxolanos

Nas preparações dos dioxolanos, foram utilizados dois procedimentos descritos abaixo:

Método A: Externamente ao forno de microondas (Figura 38), foi adaptado um Dean-Stark. Refluxou-se, então, uma mistura do composto carbonílico (0,22 mols), etileno glicol (23,40 g, 0,44 mols), ácido p-toluenosulfônico monohidratado (0,1 g) e 20 mL de benzeno. O refluxo foi interrompido após não se observar mais o desprendimento de água no Dean-Stark. A solução foi neutralizada com NaOH 0,5 M, a fase orgânica extraída e o solvente evaporado. O produto foi destilado sob pressão reduzida.

Método B: Foi realizado de maneira similar ao descrito no método A e com as mesmas proporções de reagentes. O refluxo, porém, foi realizado com aquecimento térmico (manta de aquecimento).

2-(4-Metoxifenil)1,3-dioxolano, (23): Como descrito no método A, refluxou-se uma mistura de 4-metoxibenzaldeído (29,95 g, 0,22 mols), etileno glicol (23,40 g, 0,44 mols), ácido p-toluenosulfônico monohidratado (0,1 g) e 20 mL de benzeno. Após 1 hora o refluxo foi interrompido. Foram obtidos 34,09 g, 86,00 %, p.e. 120-1 °C/2 mmHg.

IV (cm^{-1}): 2952, 2879, 1600, 1246, 1082.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): 8,20 (2H, d, $J=8$ Hz), 7,70 (2H, d, $J=8$ Hz), 6,50 (1H, s), 4,70 (4H, m), 3,80 (3H, s).

EM m/z (%): 51(24), 65(28), 73(80), 77(31), 94(100), 107(30), 121(52), 179(89), 180(34).

Como o descrito no método B, após 4 horas de refluxo foram obtidos 28,54 g, 72,00 %.

2-(4-n-Butoxifenil)1,3-dioxolano, (24): Como descrito no método A, refluxou-se uma mistura de 4-n-butoxibenzaldeído (39,22 g, 0,22 mols), etileno glicol (23,40 g, 0,44 mols) ácido p-toluenosulfônico monohidratado (0,1 g) e 20 mL de benzeno. Após 2 horas o refluxo foi interrompido. Foram obtidos 38,63 g, 79,00 %, p.e. 145-7 °C/1 mmHg.

IV (cm⁻¹): 2951, 2879, 1600, 1245, 1078.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): 8,20 (2H, d, J=8 Hz), 7,80 (2H, d, J=8 Hz), 6,50 (1H, s), 4,80 (4H, m), 3,70 (2H, t, J=6 Hz), 2,10-1,70(7H, m).

EM m/z (%): 51(25), 65(34), 73(71), 77(28), 94(100), 107(33), 121(62), 135(15), 149(28), 165(62), 221(91), 222(36).

Como descrito no método B, após 5 horas de refluxo foram obtidos 29,34 g, 60,00 %.

2-(4-n-Hexoxifenil)1,3-dioxolano, (25): Como descrito no método A, refluxou-se uma mistura de 4-n-hexoxibenzaldeído (45,38 g, 0,22 mols), etileno glicol (23,40 g, 0,44 mols), ácido p-toluenosulfônico monohidratado (0,1 g) e 20 mL de benzeno. Após 2 horas o refluxo foi interrompido. Foram obtidos 41,30 g, 75,00 %, p.e. 140-2 °C/0,5 mmHg.

IV (cm⁻¹): 2950, 2879, 1600, 1245, 1080.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): 8,20 (2H, d, J=8 Hz), 7,70 (2H, d, J=8 Hz), 6,50 (1H, s), 4,60 (4H, m), 3,60 (2H, t, J=7 Hz), 2,00-1,60(11H, m).

EM m/z (%): 51(13), 65(26), 73(90), 77(23), 94(100), 107(26), 121(43), 135(13), 149(24), 165(80), 178(23), 249(87), 250(30).

Como descrito no método B, após 5 horas de refluxo foram obtidos 31,94 g, 58,00 %.

2,2-Metilfenil-1,3-dioxolano, (26): Como descrito no método A, refluxou-se uma mistura de acetofenona (26,43 g, 0,22 mols), etileno glicol (23,40 g, 0,44 mols), ácido p-toluenosulfônico monohidratado (0,1 g) e 20 mL de benzeno. Após 50 minutos o refluxo foi interrompido. Foram obtidos 32,50 g, 90,00 %, p.f. 60-2 °C.

IV (cm^{-1}): 2961, 2870, 1550, 1245, 1077.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): 8,00 (5H, m), 4,60 (4H, m), 2,60 (3H, s).

EM m/z (%): 51(14), 65(25), 77(23), 91(14), 104(100), 164(32).

Como descrito no método B, após 4 horas de refluxo foram obtidos 25,60 g, 70,00 %.

2,2-Etilfenil-1,3-dioxolano, (27): Como descrito no método A, refluxou-se uma mistura de propiofenona (29,52 g, 0,22 mols), etileno glicol (23,40 g, 0,44 mols), ácido p-toluenosulfônico monohidratado (0,1 g) e 20 mL de benzeno. Após 40 minutos o refluxo foi interrompido. Foram obtidos 31,70 g, 80,00 %, p.e. 80-1 °C/2 mmHg.

IV (cm^{-1}): 2971, 2870, 1560, 1245, 1070.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): 7,50 (5H, m), 4,00 (4H, m), 2,00 (2H, d, $J=6$ Hz), 0,91 (3H, t, $J=6$ Hz).

EM m/z (%): 51(14), 65(25), 77(23), 91(14), 119(100), 179(28).

Como descrito no método B, após 4 horas de refluxo foram obtidos 26,00 g, 66,00 %.

2.4.4 Esterificação em aplicador de microondas monomodo

Acetato do isopentila, (28): Utilizando-se o aplicador de microondas monomodo (Figuras 40-42) conectado a um balão de três bocas de 2L e a uma bomba do tipo centrífuga, conforme o representado na figura 43, realizou-se a esterificação do ácido acético com o álcool isopentílico, na presença de ácido sulfúrico. Foram colocados no balão 600,00 g, 10 mols, de ácido acético, 214,65 g, 2,45 mols, de álcool isopentílico e 92,00 g, 0,94 mols, de ácido sulfúrico. A potência de trabalho no aplicador foi de 300 W e o fluxo de reagentes selecionado na bomba foi de 148 ml/min. Através do monitoramento da temperatura na parte superior do frasco reacional do aplicador, trocava-se de frasco coletor toda vez que a temperatura atingisse aproximadamente 100 °C, a cada 30 minutos, aproximadamente. Foram

coletadas 6 alíquotas: 76 mL, 77 mL, 65 mL, 85 mL, 92 mL e 50 mL. As alíquotas foram lavadas com solução de bicarbonato de sódio 5 %, secadas com sulfato de magnésio e posteriormente destiladas, p.e. 142-4 °C. Foram obtidos os seguintes rendimentos: alíquota 01, 25,78g, 86,20 %; alíquota 02, 21,30g, 70,30 %; alíquota 03, 21,59g, 84,30 %; alíquota 04, 29,84g, 89,03 %; alíquota 05, 35,00g, 96,70 % e alíquota 06, 18,77g, 95,30 %.

IV (cm⁻¹): 2960, 1740, 1466, 1368, 1236, 1054, 758.

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): 4,01 (2H, t, J=6 Hz), 1,97 (3H, s), 1,58 (1H, m), 1,42 (2H, m), 0,83 (6H, d, J=8 Hz).

2.5 TAUTOMERISMO DE 2,2'-BISBENZIMIDAZÓIS

O tautomerismo dos 2,2'-bisbenzimidazóis foi estudado por espectroscopia de RMN ¹H em temperaturas variáveis. Os espectros foram registrados em um aparelho Bruker AC-200, empregando TMS como referência interna e, como solvente, uma mistura de DMSO-d₆/Me₂CO-d₆, 1:4. O controle de temperatura das amostras foi alcançado calibrando-se a faixa de alta temperatura, 300-400 K, com etileno glicol e a faixa de baixa temperatura, 170-300 K, com metanol, de acordo com as técnicas descritas pela Bruker para a unidade de temperatura variável, B-VT 2000. Antes de registrar o espectro de RMN de cada amostra para uma temperatura específica, a temperatura foi corrigida de acordo com os deslocamentos químicos observados para o etileno glicol (80 %) em DMSO-d₆ e metanol (4 %) em metanol-d₄. Os espectros foram registrados a várias temperaturas, com intervalos de 10 K. Próximo das temperaturas de coalescência, o intervalo foi reduzido para 1 K.

2,2'-Bisbenzimidazol, (2):

(a) 293 K

RMN de ¹H: 13,70 (2H, s), 7,85 (2H, d, J=6 Hz), 7,63 (2H, d, J=6 Hz), 7,30 (2H, d, J=6 Hz).

(b) 323 K

RMN de ^1H : 13,48 (2H, s), 7,70 (4H, s), 7,30 (4H, dd, J=6 e 3,3 Hz).

(c) 353 K

RMN de ^1H : 13,00 (2H, s), 7,65 (4H, d, J=4 Hz), 7,26 (4H, dd, J=6 e 3,3 Hz).

(d) 383 K

RMN de ^1H : 7,68 (4H, dd, J=6 e 3,3 Hz), 7,28 (4H, dd, J=6 e 3,3 Hz).

(e) 403 K

RMN de ^1H : 7,65 (4H, dd, J=6 e 3,3 Hz), 7,25 (4H, dd, J=6 e 3,3 Hz).

5, 6, 5', 6'-Tetrametilbisbenzimidazol, (10):**(a) 313 K**

RMN de ^1H : 7,50 (4H, s), 2,35 (12H, s).

(b) 303 K

RMN de ^1H : 13,45 (2H, s), 7,48 (4H, s), 2,37 (12H, s).

(c) 233 K

RMN de ^1H : 13,40 (2H, s), 7,55 (2H, s), 7,35(2H, s), 2,36 (12H, s).

4(7), 4'(7')-Dimetilbisbenzimidazol, (11):**(a) 297 K**

RMN de ^1H : 7,45 (2H, d, J=6 Hz), 7,18 (2H, t, J=6 Hz), 7,07 (2H, d, J=6 Hz), 2,65 (6H, s).

(b) 251 K

RMN de ^1H : 13,35 (2H, s), 7,52 (2H, s), 7,22 (2H, t, J=6 Hz), 7,10 (2H, d, J=6 Hz),

2,65 (6H, s).

(c) 228 K

RMN de ^1H : 13,35 (2H, s), 7,64 (1H, d), 7,46 (1H,d), 7,24 (2H, t, J=6 Hz), 7,14 (2H, d), 2,65 (6H, s).

5(6), 5'(6')-Dimetilbisbenzimidazol, (12):

(a) 308 K

RMN de ^1H : 13,35 (2H, s), 7,87 (2H, d, J=8 Hz), 7,77 (2H, s), 7,43 (2H, d, J=8 Hz), 2,44 (6H, s).

(b) 297 K

RMN de ^1H : 12,93 (2H, s), 7,50 (4H, s), 7,10 (2H, d, J=8 Hz), 2,46 (6H, s).

(c) 258 K

RMN de ^1H : 13,55 (2H, s), 7,63 (2H, t), 7,47 (1H, d), 7,40 (1H, s), 7,14 (2H, t), 2,46 (6H, s).

5(6), 5'(6')-Diclorobisbenzimidazol, (14):

(a) 297 K

RMN de ^1H : 13,50 (2H, s), 7,72 (4H, s), 7,30 (2H, d, J=8 Hz).

(b) 282 K

RMN de ^1H : 13,45 (2H, s), 7,81 (2H, d), 7,63 (2H,s), 7,34 (2H, s).

(c) 267 K

RMN de ^1H : 13,55 (2H, s), 7,83 (2H, d), 7,64 (2H,d), 7,35 (2H, t).

5(6), 5'(6')-Dimetoxibisbenzimidazol, (15):

(a) 318 K

RMN de ^1H : 7,57 (2H, d, $J=9$ Hz), 7,15 (2H, d, $J=2,4$ Hz), 6,91 (2H, dd, $J=9$ e 2,4 Hz) 3,80 (6H, s).

(b) 278 K

RMN de ^1H : 13,26 (2H, s), 7,59 (2H, s), 7,12 (2H, s), 6,92 (2H, d), 3,80 (6H, s).

(c) 248 K

RMN de ^1H : 13,71 (2H, s), 7,68 (2H, d), 7,50 (2H, d), 7,29 (2H, s), 7,08 (2H, s), 7,00 (2H, d), 6,91 (2H, d), 3,80 (6H, s).

2.6 CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS

Através de cálculos semi-empíricos estudou-se a influência dos substituintes sobre as barreiras energéticas de interconversão tautomérica. Realizaram-se os cálculos em fase gasosa e em solução com o pacote MOPAC 7.0 e com a opção COSMO. Todas as otimizações geométricas dos substratos e intermediários foram realizadas empregando-se o hamiltoniano PM3 e o *eigenvector-following* (EF) como método de convergência. A determinação das geometrias do estado de transição foi conseguida, empregando-se a rotina de pesquisa de estado de transição TS, partindo de geometrias iniciais diferentes que, em todos os casos, convergiram para a mesma estrutura. Em adição, foram realizados cálculos utilizando-se a rotina FORCE em todas as estruturas atribuídas aos estados de transição e fundamental. No caso dos substratos e dos intermediários, todas as estruturas obtidas exibem somente vibrações positivas. Estruturas para os estados de transição exibem todos os modos positivos normais e somente uma vibração negativa em torno de 2.180 cm^{-1} , relativa ao próton N-H em transferência.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 APARELHOS DESENVOLVIDOS

Para a execução do presente trabalho, bem como para o pleno cumprimento dos objetivos propostos, foi necessária a adaptação e/ou desenvolvimento de aparelhos, de acordo com o tipo de energia utilizada. No caso da energia na faixa do ultra-som, 20-25 KHz, primeiramente, desenvolveu-se uma caixa (Figura 35) para o acondicionamento dos aparelhos ultra-sônicos de maneira que as reações ocorressem com um mínimo de poluição sonora. A utilização de um anel de borracha entre a porta e o corpo da caixa mostrou-se bastante eficiente na vedação acústica, porém, o isolamento acústico completo somente foi atingido após revestimento do interior da caixa com espuma utilizada em estúdios de sonorização. Dessa maneira, a caixa desenvolvida permite a realização dos experimentos com exposição a baixos níveis de poluição sonora.

Devido à necessidade de um controle eficiente da temperatura em experimentos com ultra-som, foram utilizados frascos reacionais desenvolvidos com diferentes capacidades (1 mL a 100 mL), o que possibilitou trabalhar em baixas temperaturas. Trata-se de um frasco tipo becker (Figura 37), ao qual foi adaptado um sistema de termostatização ajustado à temperatura reacional, de acordo com a potência utilizada no ultra-som. Para que a temperatura reacional permanecesse constante, foi necessário iniciar a irradiação sonora após a temperatura do banho estabilizar-se no valor desejado.

A energia na faixa de microondas mais utilizada em Química é 2,45 GHz, emitida pelo magnetron de fornos domésticos. A partir desses fornos foram desenvolvidos dois equipamentos para a realização de experimentos em Química. O sistema mais simples (Figura 38) é uma adaptação direta do forno, fazendo-se um furo no centro da parede superior através do qual é instalado o sistema de refluxo. O refluxo, sob microondas é, em geral, mais violento, quando comparado ao obtido por aquecimento térmico convencional. O controle do refluxo foi obtido desenvolvendo-se um condensador (Figura 39) com maior área de troca de calor e com obstáculos à rápida ascensão do material em ebulição.

O segundo equipamento desenvolvido foi o aplicador monomodo, constituído de uma cavidade ressonante com apenas um modo de propagação da onda, TE_{103} ,

obtido através de um guia tipo WR 340 (dimensionado para 2,45 GHz) (Figura 20 e 22) com 52 cm de comprimento, equivalente a três vezes o comprimentos da onda. O aplicador (Figura 40) foi construído adaptando-se o guia de onda no lugar da caixa ressonante de um forno de microondas. O sistema foi calibrado por calorimetria⁸², apresentando 92% de eficiência. Vários solventes foram refluxados no aplicador, detectando-se vazamento de microondas somente quando se utilizou água. Para evitar a exposição dos usuários às microondas, foi desenvolvido um sistema de proteção confeccionado em tela, tipo gaiola (Figura 41), conectado ao aplicador, envolvendo o frasco reacional e o condensador. Para a realização de experimentos, foram confeccionados dois frascos reacionais em teflon, semelhantes a tubos de ensaio, com junta fêmea 24/40, capacidade de 20 e 40 mL, utilizados em reações sob condições de fluxo contínuo e refluxo, respectivamente.

3.2 SÍNTESES

3.2.1 Reações utilizando HCA

Em adição às reações envolvendo HCA (reagente aldrich) e reagentes nucleofílicos (Esquemas 1.1-1.3) e com intuito de obter-se compostos bi-heterocíclicos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio, estudou-se o comportamento químico da HCA em reações com o-diaminas aromáticas, o-aminotiofenol, etanolamina, 1,2-etanoditiol e poliaminas alifáticas como dietilenotriamina e N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina. Nas reações com o-diaminas aromáticas, buscando-se a otimização dos produtos obtidos, foram realizados os experimentos utilizando-se manta de aquecimento, energia na faixa das microondas (2,45 GHz) usando os equipamentos desenvolvidos a partir de fornos domésticos e, também, energia na faixa do ultra-som (20 KHz), via sonda de imersão direta. Os resultados obtidos (Tabela 2) mostram que essas reações são mais influenciadas pela energia ultra-sônica.

Tabela 2

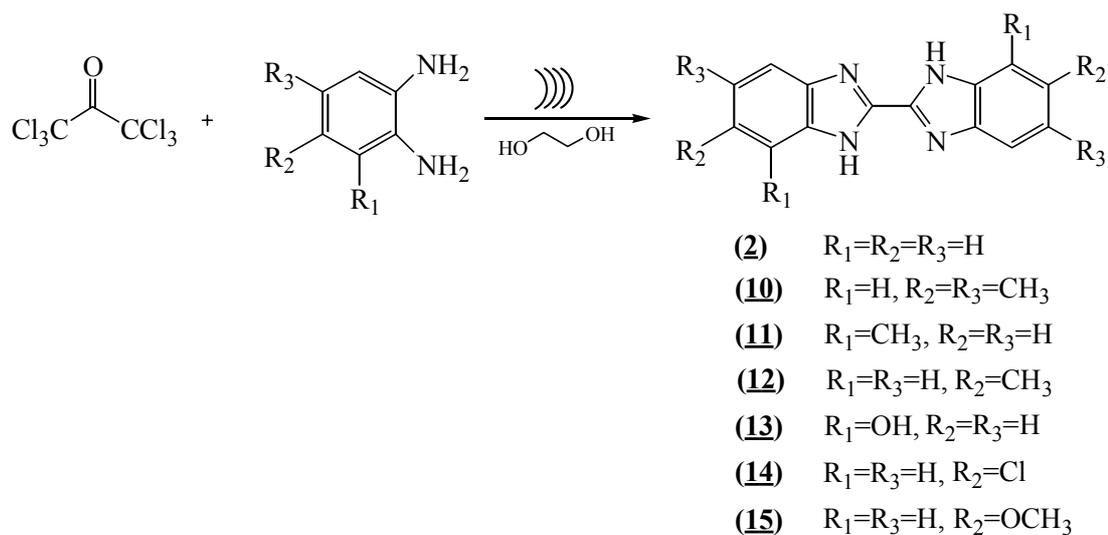
Reações da HCA com 1,2-fenilenodiaminas^a utilizando manta de aquecimento, microondas e ultra-som

Composto	Refluxo convencional		Refluxo/microondas		Ultra-som	
	Tempo (Hs)	Rend. (%)	Tempo (Hs)	Rend. (%)	Tempo (Hs)	Rend. (%)
(2)	03	38	03	51	0,5	84
(10)	03	41	03	47	0,5	80
(12)	*	*	*	*	03	65
(14)	*	*	*	*	05	50
(15)	*	*	*	*	06	56
(11)	*	*	*	*	01	61
(13)	*	*	*	*	01	60

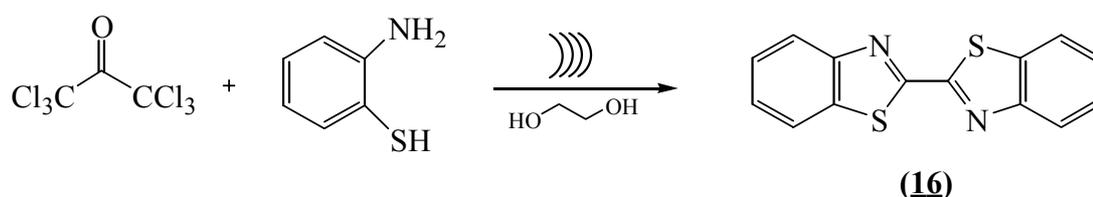
a) 1,2-fenilenodiaminas tipo 4,5-dicloro, 3-nitro e 4-nitro não reagem sob essas condições;

*) reações não realizadas.

Nas reações da HCA com nucleófilos aromáticos contendo nitrogênio e enxofre (Esquemas 3.1 e 3.2), a tendência observada foi a formação, com bons rendimentos, de 2,2'-bisbenzimidazóis **(2)**, **(10)-(15)**, e 2,2'-bisbenzotiazol, **(16)**, respectivamente. A boa nucleofilicidade da o-diamina aromática, determinada pela natureza dos substituintes no anel, é um requisito essencial para a reação. 1,2-fenilenodiaminas substituídas com grupos eletroatraentes (4,5-dicloro, 3-nitro e 4-nitro) não reagem sob essas condições. Visto que N-(2-aminofenil)tricloroacetamida foi isolada como um intermediário na reação entre 1,2-fenilenodiamina e HCA, é razoável assumir que a primeira etapa dessas conversões envolve o ataque nucleofílico da amina ao átomo eletrofílico (carbonila) da HCA. O sucesso desse novo método¹¹³ para a preparação desses bi-heterocíclicos é evidenciado pela obtenção de **(16)** em alto rendimento, 75% (literatura¹¹⁴ 25%). Também, fica evidente a forte influência do ultra-som nas reações, levando-se em consideração que a literatura¹¹⁵ descreve um comportamento químico de inércia da HCA com tióis.

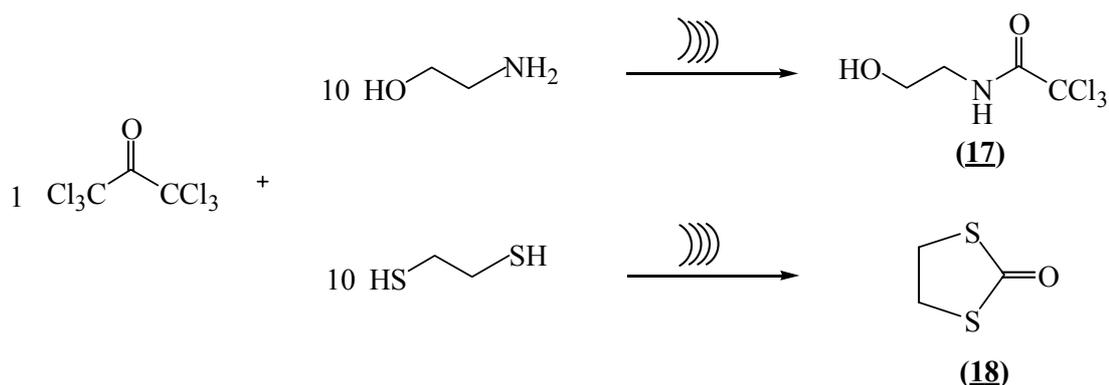


Esquema 3.1



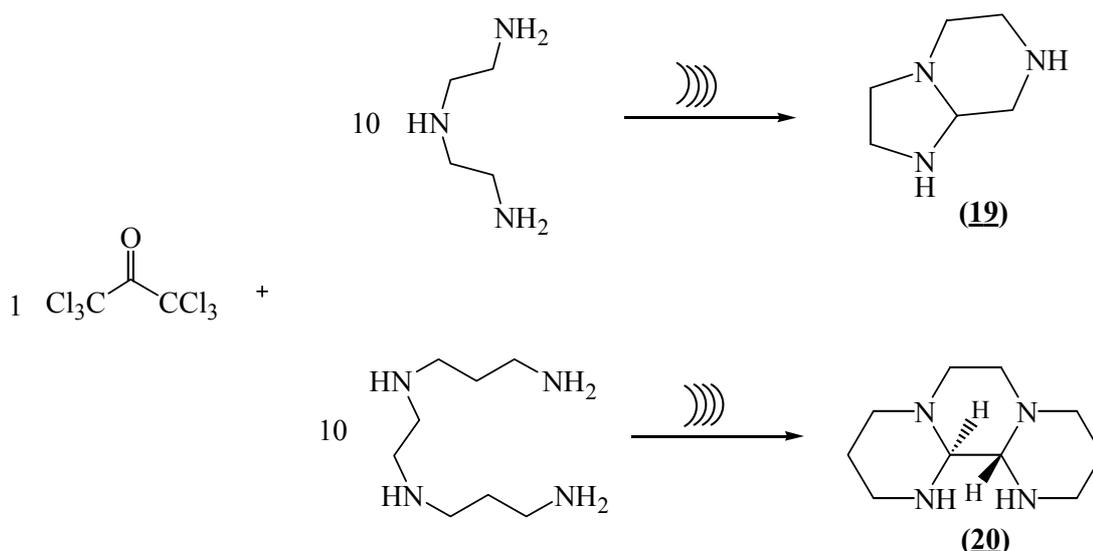
Esquema 3.2

Etanolamina e 1,2-etanoditiol reagem com HCA na presença de ultra-som formando os compostos N-(2-Hidroxietil)tricloroacetamida, **(17)**, e etilenoditiocarbonato, **(18)**, respectivamente (Esquema 3.3). O comportamento observado sugere que o oxigênio da tricloroacetamida, **(17)**, tem baixa nucleofilicidade, impedindo a continuidade da reação e conferindo à etanolamina um comportamento similar ao das aminas alifáticas, cujos produtos principais são as tricloroacetamidas. No caso do etanoditiol, confirma-se a influência do ultra-som nas reações envolvendo enxofre, como a formação da tiouréia cíclica **(18)**, um comportamento químico similar ao observado com as diaminas (Esquema 1.2), haja vista que os tíóis¹¹⁵, em condições normais, são inertes diante da HCA.



Esquema 3.3

Dietilenotriamina e N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina reagem com HCA sob influência de ultra-som formando os compostos 1,4,7-triazabicyclo[4,3,0]nonano, (**19**), e 1,4,8,11-Tetrazatriciclo[4,2,4,0]tetradecano, (**20**), respectivamente (Esquema 3.4).



Esquema 3.4

Os rendimentos obtidos, 73 e 71 %, em conjunto com o fato de os produtos das sínteses serem obtidos diretamente das poliaminas alifáticas acíclicas fornecem uma nova metodologia sintética para a obtenção de poliaminas macrocíclicas, como (**19**) e (**20**), de maneira muito mais atraente, do ponto de vista sintético, que as metodologias^{116,117} utilizadas na obtenção de compostos similares, do tipo trisaminometanos policíclicos, também conhecidos como ortoamidas.

CARACTERIZAÇÕES

As estruturas dos compostos sintetizados a partir da HCA foram determinadas utilizando-se dados obtidos via análise elementar, em conjunto com as análises espectroscópicas clássicas. As tabelas 3 e 4 exibem os dados obtidos para os 2,2'-bisbenzimidazóis, **(2)**, **(10)**-**(15)**, e o 2,2'-bisbenzotiazol, **(16)**.

Tabela 3

Dados de CHN e espectrometria de massa dos compostos **(2)**, **(10)**-**(16)**

Composto	CHN (%)		Fórmula Mínima	EM (e/m)		Fórmula Molecular	NI ^a	p.f. (°C)
	Cal.	Exp.		M ⁺	base			
(2)	C=71,79 H=04,27 N=23,93	71,50 04,40 23,57	C _{3,5} H _{2,5} N ₁	234	234	C ₁₄ H ₁₀ N ₄	12	470 ^b
(10)	C=74,46 H=06,25 N=19,30	74,23 06,10 19,18	C _{4,5} H _{4,4} N ₁	290	290	C ₁₈ H ₁₈ N ₄	12	>450
(11b)	C=73,28 H=05,34 N=21,37	73,14 05,18 21,30	C ₄ H _{3,4} N ₁	262	262	C ₁₆ H ₁₄ N ₄	12	370
(12)	C=73,28 H=05,34 N=21,37	73,20 05,23 21,32	C ₄ H _{3,5} N ₁	262	262	C ₁₆ H ₁₄ N ₄	12	355
(13)	C=63,16 H=03,76 N=21,05 O=12,03	62,98 03,62 20,97 12,49	C _{6,8} H _{4,8} N ₂ O ₁	266	266	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₂	12	>490
(14)	C=55,45 H=02,64 N=18,48 Cl=23,43	55,32 02,52 18,41 23,75	C ₇ H ₄ Cl ₁ N ₂	302	302	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₄	12	337
(15)	C=65,31 H=04,76 N=19,05 O=10,88	65,02 04,58 18,91 11,49	C ₈ H ₇ N ₂ O ₁	294	294	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	12	310
(16)	C=62,66 H=03,00 N=10,44 S=23,90	62,37 02,87 10,28 23,37	C ₇ H ₄ N ₁ S ₁	268	268	C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₂	12	286

a) NI=número de insaturações + número de ciclos;

b) Sublimação.

Tabela 4

Dados espectroscópicos dos compostos **(2)**, **(10)**-**(16)**

Composto	IV (cm ⁻¹) ^a	RMN – ¹ H δ (ppm), J (Hz) ^b	RMN – ¹³ C/δ (ppm) ^c
(2)	3100, 1610, 1350, 1150, 946, 750	13,70 (2H, sl, Ha) 7,80 (2H, d, J=6, Hd) 7,60 (2H, d, J=6, Hb) 7,30 (4H, d, J=6, Hc)	144,0 (C ₂ /C _{2'}), 143,5 (C ₉ /C _{9'}), 135,0 (C ₈ /C _{8'}), 123,7 (C ₅ /C _{5'}), 122,3 (C ₆ /C _{6'}), 119,3 (C ₄ /C _{4'}), 112,2 (C ₇ /C _{7'})
(10)	3120, 2972, 1630, 1325, 1000, 846	13,00 (2H, sl, Ha) 7,40 (4H, sl, Hb) 2,35 (12H, s, CH ₃)	143,1 (C ₂ /C _{2'}), 142,1 (C ₉ /C _{9'}), 133,2 (C ₈ /C _{8'}), 132,1 (C ₅ /C _{5'}), 130,4 (C ₆ /C _{6'}), 118,8 (C ₄ /C _{4'}), 111,7 (C ₇ /C _{7'}), 19,9 (CH ₃)
(11b)	3180, 2990, 1639, 1385, 1154, 784	13,35 (2H, sl, Ha) 7,45 (2H, d, J=6, Hd) 7,13 (2H, dd, J=6, Hc) 7,03 (2H, d, J=6, Hb)	
(12)^d	3100, 2922, 1631, 1335, 1180, 799	13,35 (2H, sl, Ha) 7,87 (2H, d, J=8, Hd) 7,77 (2H, s, Hb) 7,43 (2H, d, J=8, Hc) 2,44 (6H, s, CH ₃)	
(13)^e	3350, 1635, 1402, 1301, 1040, 722	13,30 (2H, sl, Ha) 9,80 (2H, s, He) 7,10 (2H, m, Hc) 7,07 (2H, d, J=4, Hd) 6,70 (2H, d, J=6, Hb)	
(14)	3200, 1627, 1395, 1330, 1059, 801	13,50 (2H, sl, Ha) 7,72 (4H, sl, Hb/Hc) 7,30 (2H, d, J=8, Hd)	144,6 (C ₂ /C _{2'}), 140,2 (C ₉ /C _{9'}), 138,2 (C ₈ /C _{8'}), 127,6 (C ₅ /C _{5'}), 123,6 (C ₆ /C _{6'}), 117,4 (C ₄ /C _{4'}), 115,5 (C ₇ /C _{7'})
(15)^f	3200, 2932, 1630, 1398, 1158, 819	13,26 (2H, sl, Ha) 7,71 (2H, d, J=9, Hd) 7,15 (2H, s, Hb) 6,91 (2H, d, J=9, Hc) 3,80 (6H, s, CH ₃)	
(16)	1604, 1558, 1465, 1305, 1120, 914	8,35 (4H, m, Ha/Hd) 7,72 (4H, m, Hb/Hc)	

a) pastilha de KBr;

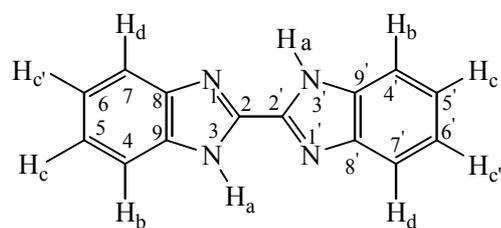
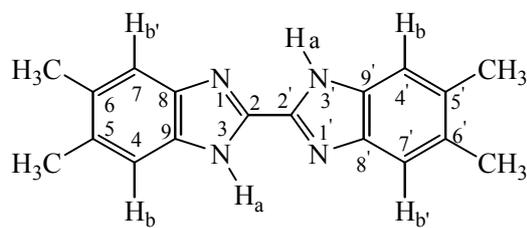
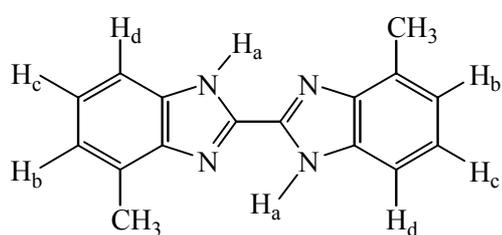
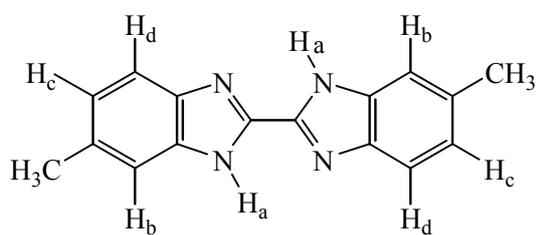
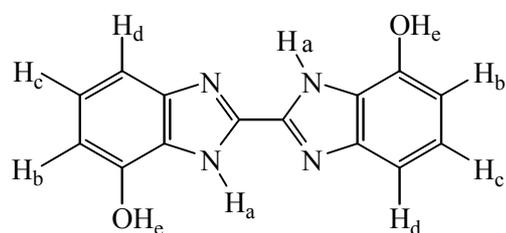
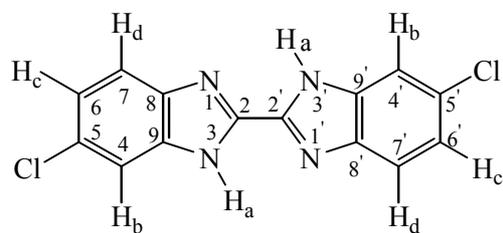
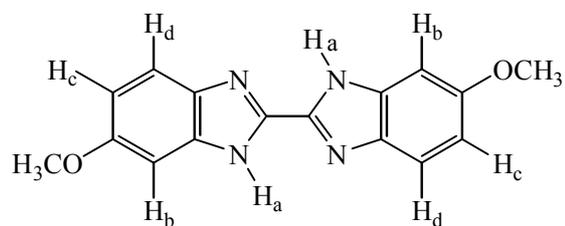
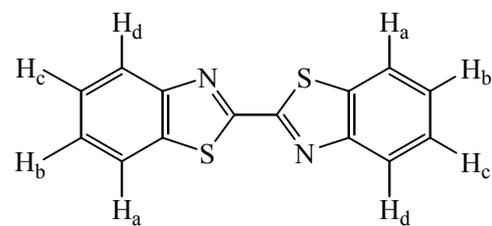
b) 200 MHz em [DMSO-d₆:(CD₃)₂CO];c) 50 MHz em [DMSO-d₆:(CD₃)₂CO];

d) espectro de RMN registrado em T=323 K;

e) espectro de RMN registrado em T=313 K;

f) espectro de RMN registrado em T=248 K.

As estruturas dos compostos **(2)**, **(10)**-**(16)**, consistentes com os dados das tabelas 2 e 3, podem ser observadas no esquema 3.5.

**(2)****(10)****(11b)****(12)****(13)****(14)****(15)****(16)**

Esquema 3.5

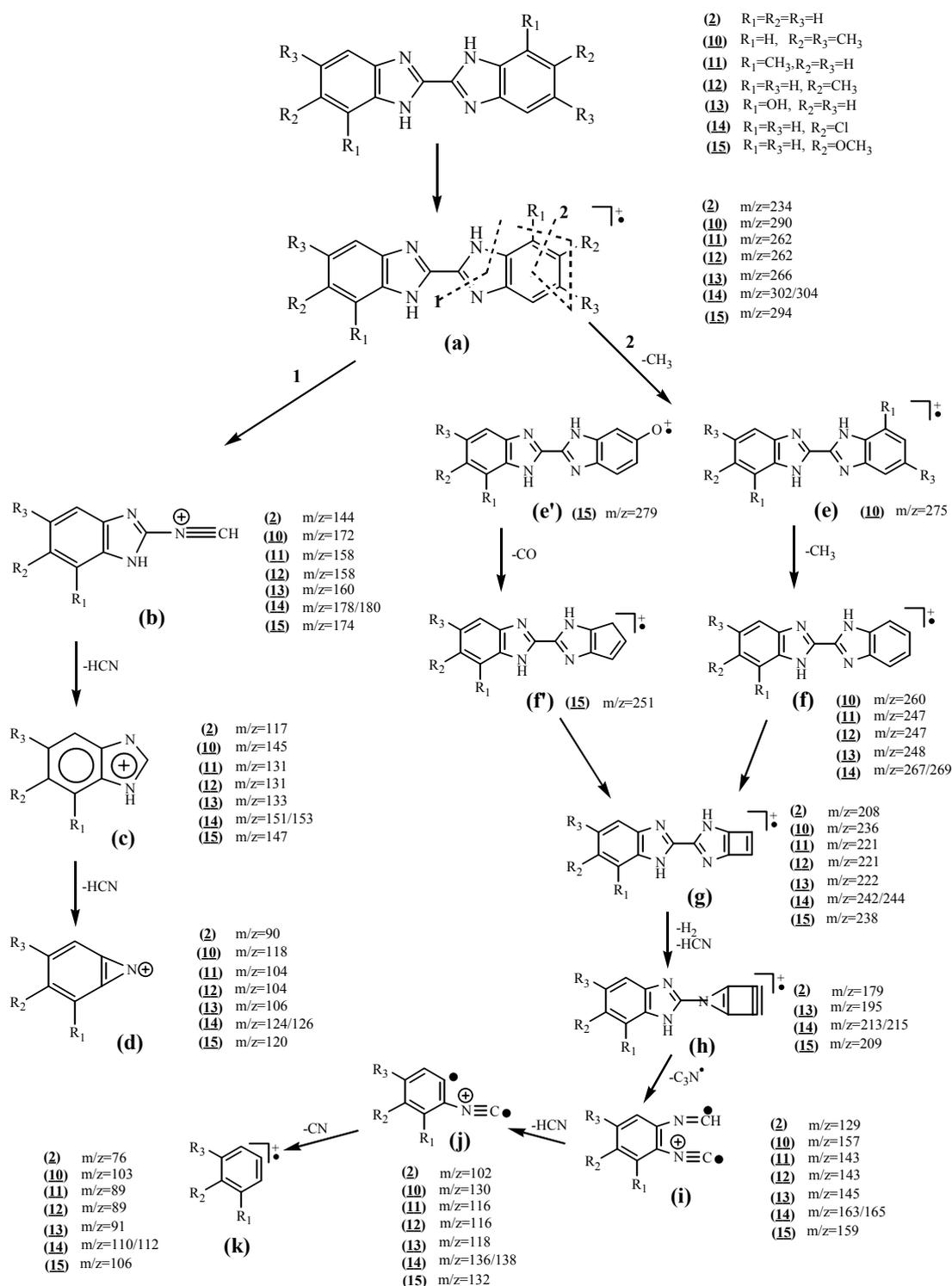
Da análise elementar em conjunto com a espectrometria de massa, foram determinadas as respectivas fórmulas moleculares e, então, o número de insaturações + número de ciclos, totalizando 12 em cada estrutura.

Nos espectros de IV, foram observadas, como características principais, a presença de bandas largas entre 3.500-2.400 cm^{-1} , relativas ao estiramento das ligações N-H, com pontes de hidrogênio intermoleculares, conferindo densidade eletrônica positiva aos átomos de nitrogênio; de bandas entre 1.650-1.450 cm^{-1} , relativas ao estiramento do esqueleto anelar, contendo heteroátomos; de bandas entre 900-750 cm^{-1} , relativas à deformação angular das ligações C-H dos anéis aromáticos, além das bandas características dos substituintes, como 1.300 cm^{-1} , estiramento da ligação C-O em **(13)**, 1.050 cm^{-1} , estiramento da ligação C-Cl em **(14)**, 1.158 cm^{-1} , estiramento da ligação C-O-C em **(15)**, e ausência da banda larga entre 3.500-2.400 cm^{-1} em **(16)**, falta de hidrogênio ligado a heteroátomo na molécula.

As análises por RMN de ^1H mostraram sinais em três regiões características: i) entre 13,50-13,00 ppm, relativos aos hidrogênios Ha ligados a átomos de nitrogênio; ii) entre 8,35-6,70 ppm, referentes aos hidrogênios aromáticos dos anéis benzimidazólicos Hb, Hc e Hd; e, iii) em campo mais alto, sinais relativos aos substituintes nos anéis, como CH_3 em **(10)**, 2,35 ppm, CH_3 em **(11b)**, 3,35 ppm, CH_3 em **(12)**, 2,44 ppm, OH em **(13)**, 9,80 ppm e OCH_3 em **(15)**, 3,80 ppm. Ainda, com relação aos hidrogênios aromáticos, cabe ressaltar que Hd e Hb estão mais próximos aos nitrogênios e, portanto, apresentam-se mais desblindados. Essa desblindagem é muito mais pronunciada nos hidrogênios Ha e Hd, em **(16)**, devido à presença de enxofre na molécula.

De forma semelhante, a RMN de ^{13}C também mostrou sinais em três regiões características: (i) 145-135 ppm, três sinais referentes aos carbonos C_2/C_2' , ligados a dois átomos de nitrogênio, C_9/C_9' ligados a um átomo de nitrogênio do tipo imínico e C_8/C_8' ligados a um átomo de nitrogênio do tipo amínico; (ii) 135-110 ppm, quatro sinais relativos aos carbonos benzênicos C_5/C_5' , C_6/C_6' , C_4/C_4' e C_7/C_7' e (iii) 30-20 ppm, sinais referentes aos substituintes como as metilas em **(10)**.

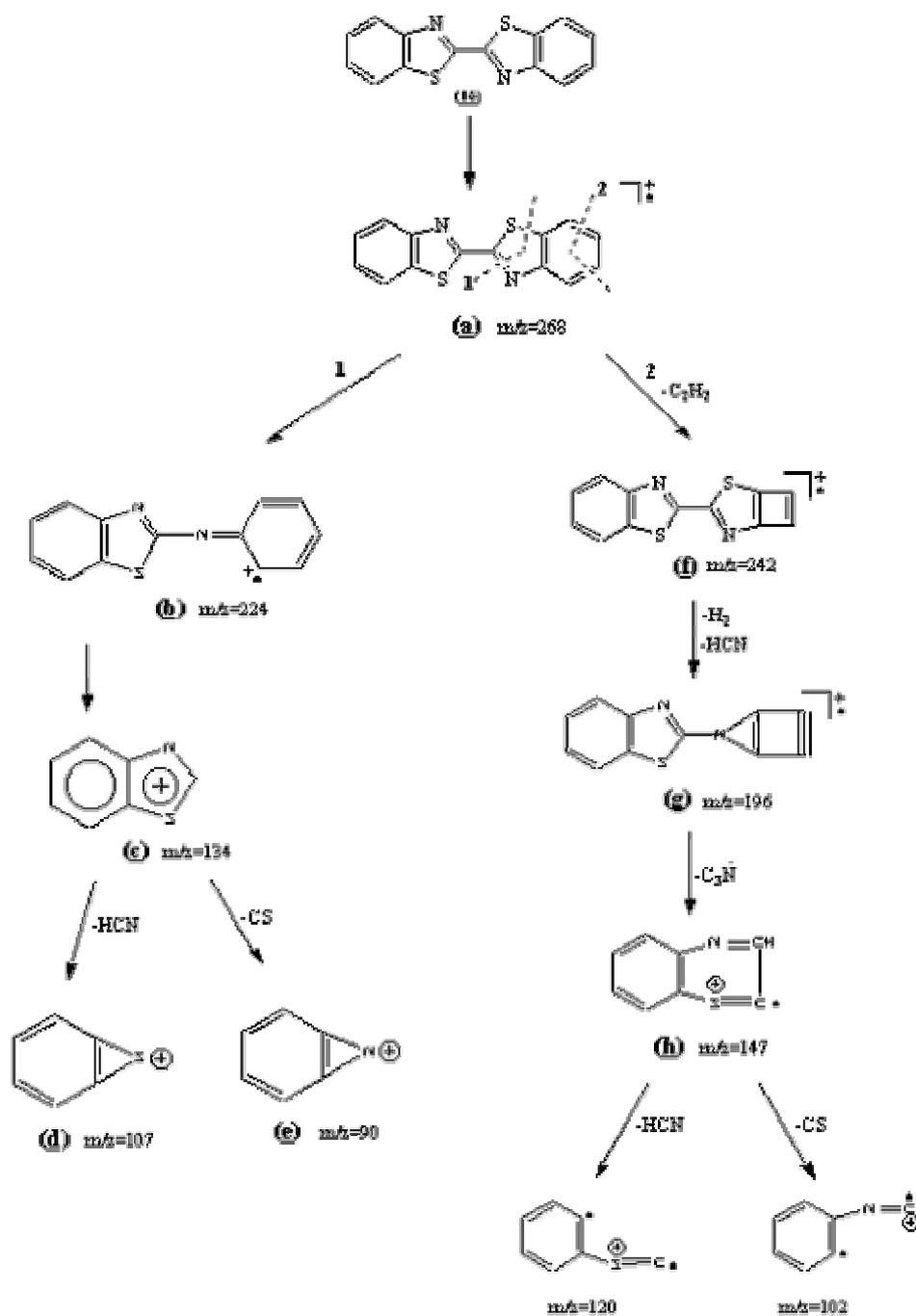
Nos espectros de massa de todos os 2,2'-bisbenzimidazóis, **(2)**, **(10)**-**(15)**, as razões m/z, relativas aos picos base, coincidem com aquelas relativas aos íons moleculares **(a)** (Esquema 3.6).



Esquema 3.6

Tal fato pode ser atribuído a uma grande estabilidade (por ressonância) dos íons moleculares, formados pela retirada de um elétron do sistema π . Observa-se, também, como padrão de fragmentação, dois caminhos a partir dos íons moleculares **(a)**: (i) quebra do anel azol com formação de radicais do tipo benzoazirínio¹¹⁴ **(b)** e subsequente perda de moléculas de HCN, formando radicais do tipo **(c)** e **(d)**; (ii) perda dos grupos ligados ao anel benzênico, com subsequente quebra do anel (com perda de acetileno) formando íons radicalares do tipo **(e)**, **(f)**, **(g)** e **(h)**. Similarmente, no 2,2'-bisbenzotiazol, **(16)**, a razão m/z relativa ao pico base é a mesma daquela do íon molecular **(a)** (Esquema 3.7), e também sua fragmentação apresenta-se em dois caminhos: (i) quebra do anel tiazol com perda de CS, formando íons radicalares do tipo **(b)**, **(c)**, **(d)** e **(e)**; (ii) quebra do anel benzênico (com perda de acetileno) formando íons radicalares do tipo **(f)**, **(g)** e **(h)**.

Cabe ressaltar que nas fragmentações dos compostos **(2)**, **(10)**-**(16)**, apresentadas nos esquemas 3.6 e 3.7, observa-se a presença de íons radicalares com razão m/z 117, 145, 131, 131, 133, 151/157, 147 e 134, respectivamente. Esses íons possuem, para cada composto, exatamente a metade da sua massa molecular, representando a quebra da ligação C₂-C_{2'} do sistema biciclo, tornando-se uma forte e definitiva indicação de que os compostos **(2)**, **(10)**-**(16)** possuem uma estrutura bicíclica benzoimidazólica e benzotiazólica.



Esquema 3.7

As tabelas 5 e 6 exibem os dados obtidos pelas análises elementares espectroscópicas dos compostos (17)-(20).

Tabela 5

Dados de CHN e espectrometria de massa dos compostos (17)-(20)

Composto	CHN (%)		Fórmula Mínima	EM (e/m)		Fórmula Molecular	NI ^a	p.f. (°C)
	Cal.	Exp.		M ⁺	base			
(17)	C=23,27 H=02,93 N=06,78 O=15,50 Cl=51,52	22,93 02,75 06,24	C ₄ H ₆ Cl ₃ N ₁ O ₂	206	70	C ₄ H ₆ Cl ₃ N ₁ O ₂	01	25-6
(18)	C=29,98 H=03,35 S=53,36 O=13,31	29,21 03,12 53,01	C ₃ H ₄ O ₁ S ₂	120	90	C ₃ H ₄ O ₁ S ₂	02	34-5
(19)	C=56,66 H=10,30 N=33,04	56,12 10,01 32,94	C ₂ H _{4,3} N ₁	127	98	C ₆ H ₁₃ N ₃	02	183 ^b
(20)	C=61,19 H=10,27 N=28,54	60,82 09,93 28,02	C _{2,5} H _{4,9} N ₁	196	87	C ₁₀ H ₂₀ N ₄	03	150 ^b

a) NI=número de insaturações + número de ciclos; b) decomposição.

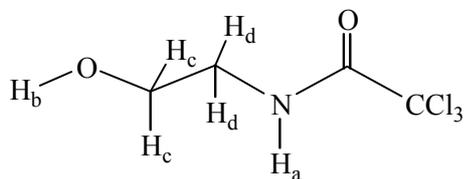
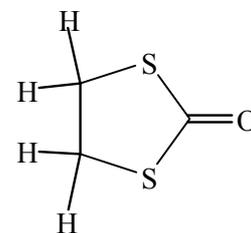
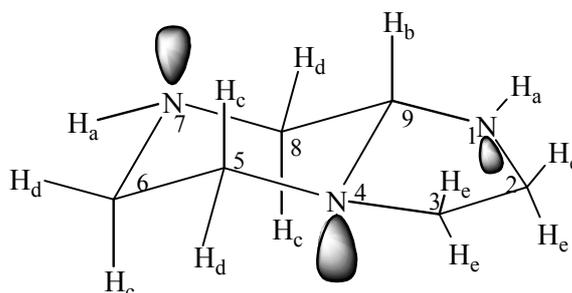
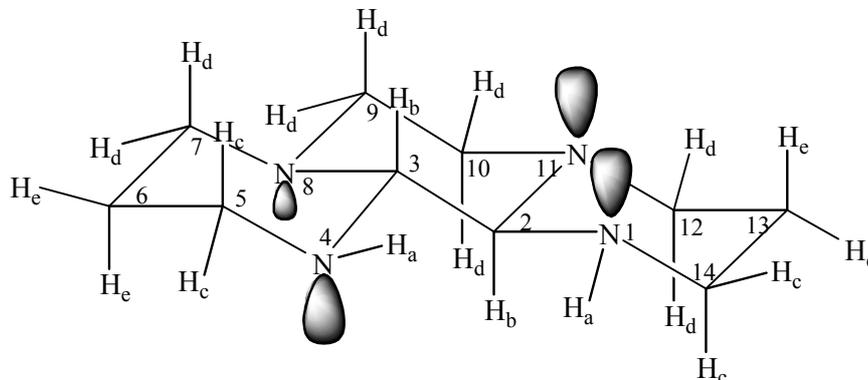
Tabela 6

Dados espectroscópicos dos compostos (17)-(20)

Composto	IV (cm ⁻¹) ^a	RMN – ¹ H	RMN – ¹³ C	UV/Vis
		δ (ppm) – J (Hz)	δ(ppm) DEPT	
(17)	3400-3100, 2946, 1696, 1068, 862	7,60 ^b (1H, s, Ha) 3,80 (1H, s, Hb) 3,73 (2H, t, J=6, Hc) 3,46 (2H, t, J=6, Hd)		
(18)	2912, 1672, 1637, 1420, 1250, 885	3,02 ^b (4H, s)		
(19)	3230, 2940, 2850, 2780, 1650, 1050	3,87 ^b (1H, s, Hb) 3,57 (3H, m, Hc) 3,47 (3H, m, Hd) 3,30 (4H, m, He) 2,95 (2H, s, Ha)	67,50 ^d (C ₉) 51,40 (C ₃) 50,10 (C ₅) 45,50 (C ₆ , C ₈) 41,20 (C ₂)	CH CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂
(20)	3210, 2930, 2850, 2790, 1630, 1030	2,90 ^c (4H, m, Hc) 2,77 (2H, s, Hb) 2,70 (8H, m, Hd) 1,75 (4H, m, He)	79,17 ^c (C ₂) 47,51 (C ₉ , C ₁₀) 46,06 (C ₇ , C ₁₂) 37,81 (C ₅ , C ₁₄) 26,96 (C ₆ , C ₁₃)	CH CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂

- a) pastilha de KBr;
 b) 200 MHz em CDCl₃;
 c) 200 MHz em (DMSO-d₆:D₂O) (9:1);
 d) 50 MHz em CDCl₃;
 e) 50 MHz em (DMSO-d₆:D₂O) (9:1);
 f) em etanol;
 g) em DMSO.

As estruturas dos compostos **(17)**-**(20)**, consistentes com os dados das tabelas 5 e 6, podem ser observadas no esquema 3.8.

**(17)****(18)****(19)****(20)**

Esquema 3.8

Dos dados da análise elementar em conjunto com a espectrometria de massa, determinaram-se as respectivas fórmulas moleculares e, então, o número de insaturações + o número de ciclos (NI).

A N-(2-hidroxiethyl)trichloroacetamida, **(17)**, apresenta uma insaturação atribuída à carbonila, com a presença do grupo $-CCl_3$ confirmada no espectro de massas pelos picos em m/z 174, 176, 178 e 180, atribuídos ao íon molecular contendo o grupo $-CCl_3$, $M+2$, $M+4$ e $M+6$, respectivamente. O espectro no IV

mostra banda larga entre 3.400-3.100 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação OH de álcool e NH de amida, bandas em 2.946 e 2.886 cm^{-1} relativas aos estiramentos das ligações C-H de metilenas alifáticas, banda em 1.696 cm^{-1} atribuída ao estiramento de carbonila α a CCl_3 , banda em 1.068 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C-O e banda em 862 cm^{-1} relativa ao estiramento C-Cl no grupo CCl_3 . No espectro de RMN de ^1H , observa-se em 7,60 ppm um singlete largo relativo ao hidrogênio H_a de amida, um singlete largo em 3,80 ppm relativo a H_b de álcool, um triplete em 3,73 ppm atribuído aos hidrogênios H_c α a oxigênio e um triplete em 3,46 ppm relativo aos hidrogênios H_d α a NH de amida.

A tiouréia, **(18)**, apresenta $\text{NI}=2$, atribuídos à presença de um ciclo e de uma insaturação. Em seu espectro de massas, observa-se, como característica, a eliminação de CO (-28) e CS (-44). O espectro no IV mostra banda em 2.912 cm^{-1} relativa ao estiramento das ligações C-H de metilenas alifáticas, banda em 1.672 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O e banda em 825 cm^{-1} relativa à ligação C-S. O espectro de RMN de ^1H apresenta um singlete em 3,02 ppm relativo aos hidrogênios metilênicos α ao átomo de enxofre.

A amina, **(19)**, mostra $\text{NI}=2$, atribuídos à presença de dois ciclos, pois, pela análise do espectro de ultra-violeta (Figura 44), observa-se somente a presença de banda de absorção com λ_{max} e absorvidade molar característica de transição $n-\sigma^*$, de ligação C-N de aminas, sem a presença de bandas características de cromóforos do tipo C=C, C=O, C=N, etc. O espectro de IV (Figura 45) mostra uma banda em 3.230 cm^{-1} , fina e de média intensidade, característica de estiramento de N-H de amina secundária, bandas em 2.940 e 2.850 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C-H de metilenas alifáticas, bandas intensas entre 2.800-2.700 cm^{-1} (banda máxima bem definida em 2.780 cm^{-1}) características de ciclos fundidos em conformação trans. A região conhecida como região de Bohlmann¹¹⁶⁻¹¹⁸, entre 2.860 e 2.500 cm^{-1} , é bastante utilizada na determinação da configuração cis ou trans de sistemas heterocíclicos, com átomos de nitrogênio como cabeças de ponte, em anéis fundidos (como, por exemplo: quinolizidinas, indolizidinas e pirrolizidinas). Quando a fusão ocorre em configuração cis, o número de ligações C-H α , trans (axial) ao par de elétrons não compartilhado do nitrogênio (responsáveis pela absorção na região) é menor e, portanto, as bandas são menos intensas e com máximo em frequência maior

(2.860 cm^{-1}); quando a fusão ocorre em conformação trans, o número de ligações C-H α , trans (axial) ao par de elétrons não compartilhado do nitrogênio é maior e, neste caso, as bandas são mais intensas, com máximo entre ($2.800\text{-}2.700\text{ cm}^{-1}$), como em **(19)**. O espectro no IV de **(19)** mostra, ainda, bandas entre $1.400\text{ e }1.200\text{ cm}^{-1}$ relativas ao estiramento do esqueleto C-C dos anéis, banda fina e intensa em 1.050 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C-N de amina.

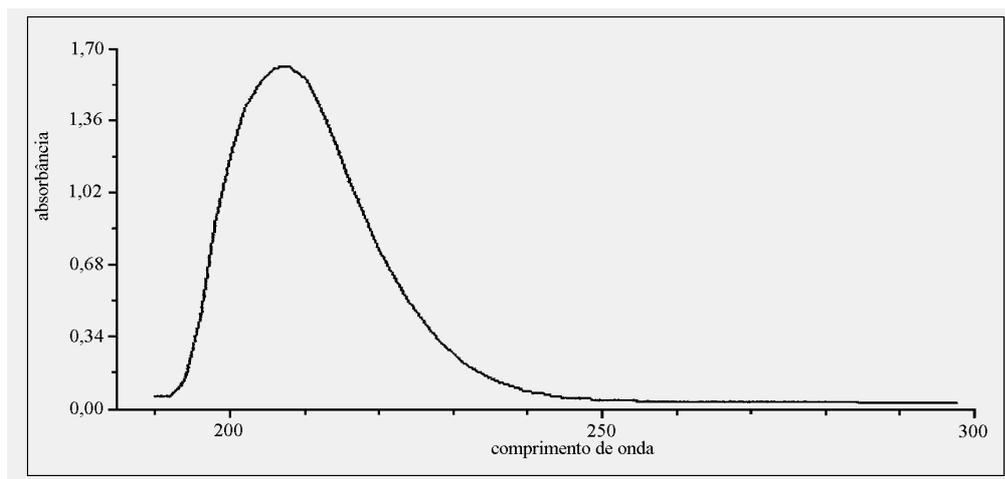


Figura 44: Espectro de UV-Vis do composto **(19)**, em etanol.

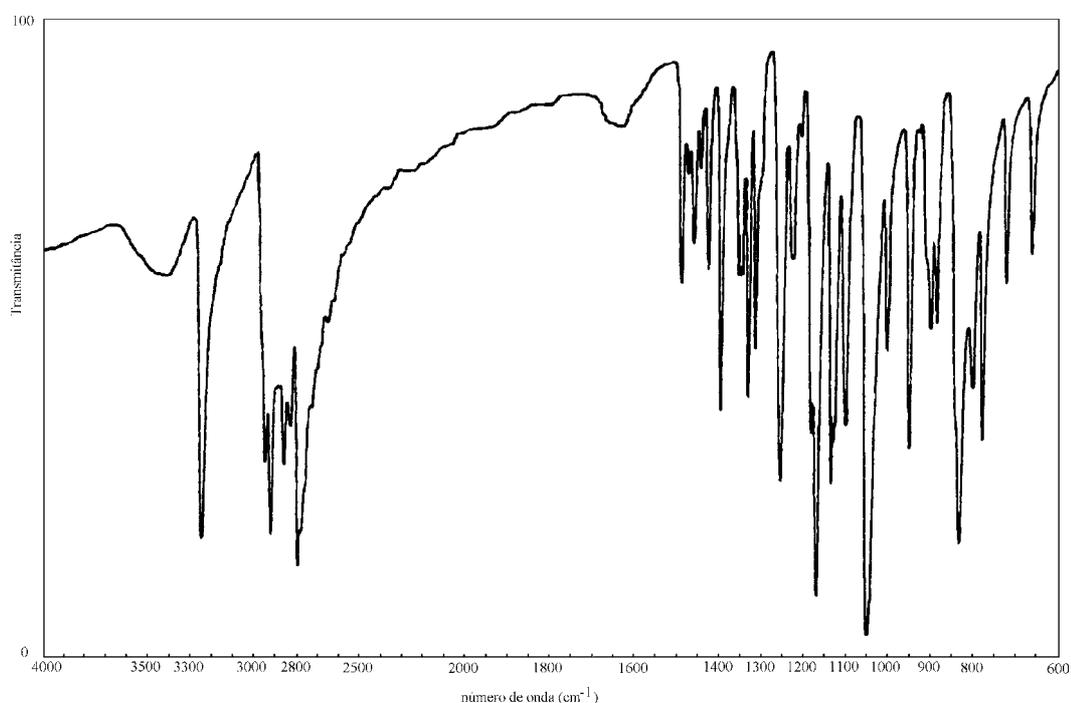


Figura 45: Espectro de IV do composto **(19)**, em pastilha de KBr.

No espectro de RMN de ^1H de **(19)** (Figura 46), observa-se um singlete em 3,87 ppm relativo ao hidrogênio H_b , apresentando-se blindado¹¹⁶⁻¹¹⁸, devido a sua posição trans ao par de elétrons não compartilhado do nitrogênio cabeça de ponte (antiperiplanar), somente possível numa fusão trans de anéis; em 3,57 ppm, um multiplete relativo aos hidrogênios H_c , pertencentes ao anel de seis membros em posição axial; em 3,47 ppm, um multiplete relativo aos hidrogênios H_d do anel de seis membros em posição equatorial; em 3,30 ppm, um multiplete relativo aos hidrogênios H_e do anel de cinco membros; em 2,95 ppm, um singlete largo, característico de hidrogênios ligados a heteroátomo, como H_a . No espectro de RMN de ^{13}C , desacoplado, de **(19)** (Figura 47), observa-se a presença de cinco sinais em região característica de carbono ligado a nitrogênio; um sinal em 67,50 ppm, atribuído ao C_9 , carbono cabeça de ponte entre anéis de seis e cinco membros, ligado a dois átomos de nitrogênio heterocíclicos; um sinal em 51,36 ppm, relativo ao C_3 , carbono secundário em anel de cinco membros e ligado a átomo de nitrogênio heterocíclico terciário; um sinal em 50,93 ppm, relativo ao C_5 , carbono secundário em anel de seis membros e ligado a átomo de nitrogênio heterocíclico terciário; um sinal em 45,45 ppm, relativo ao C_6 e C_8 , carbonos secundários em anel de seis membros e ligados a nitrogênio heterocíclico secundário; um sinal em 41,13 ppm, relativo ao C_2 , carbono secundário em anel de cinco membros e ligado a átomo de nitrogênio heterocíclico secundário. No espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT-135}$ de **(19)** (Figura 48), observa-se a presença de dois tipos de carbono na molécula, metino em 67,50 ppm e metilenos em 51,36, 50,93, 45,45 e 41,13 ppm, somente possíveis em uma molécula bicíclica e assimétrica, confirmando não só as atribuições realizadas na análise do RMN de ^{13}C como, também, a estrutura proposta para **(19)**. Numa análise mais aprofundada do espectro de massas de **(19)** (Figura 49), observa-se uma fragmentação (Esquema 3.9) característica de amins com eliminação de uma molécula de H_2 e duas de HCN , formando íons radicalares com razão m/z 125, 98/97 e 70, respectivamente.

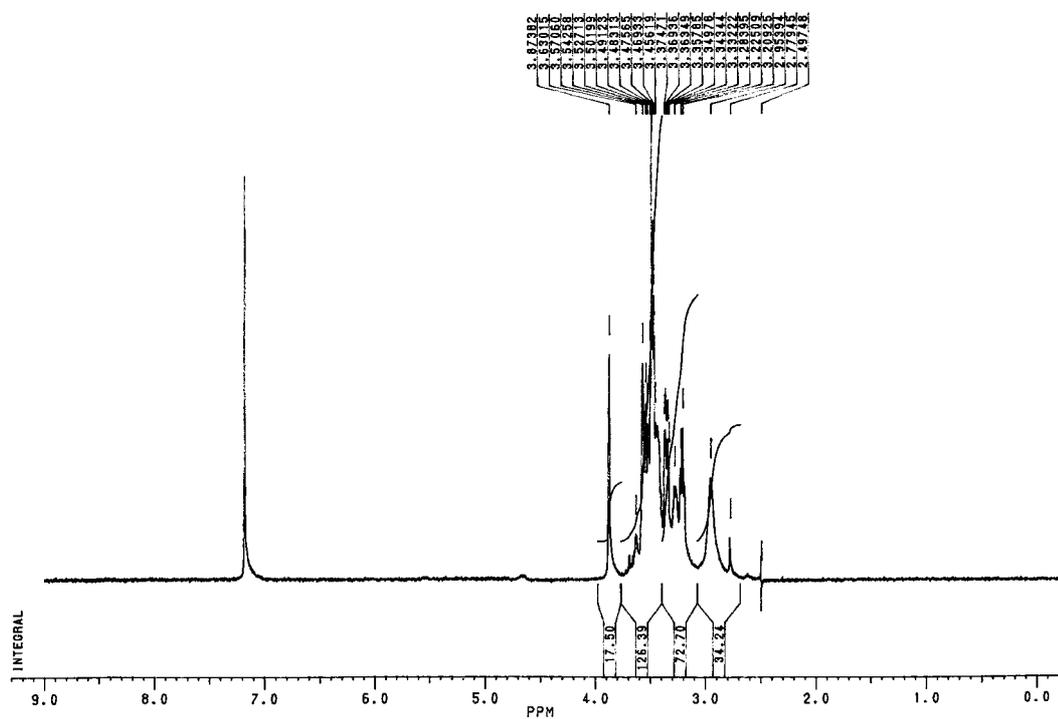


Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do composto **(19)**, 200 MHz em CDCl_3 .

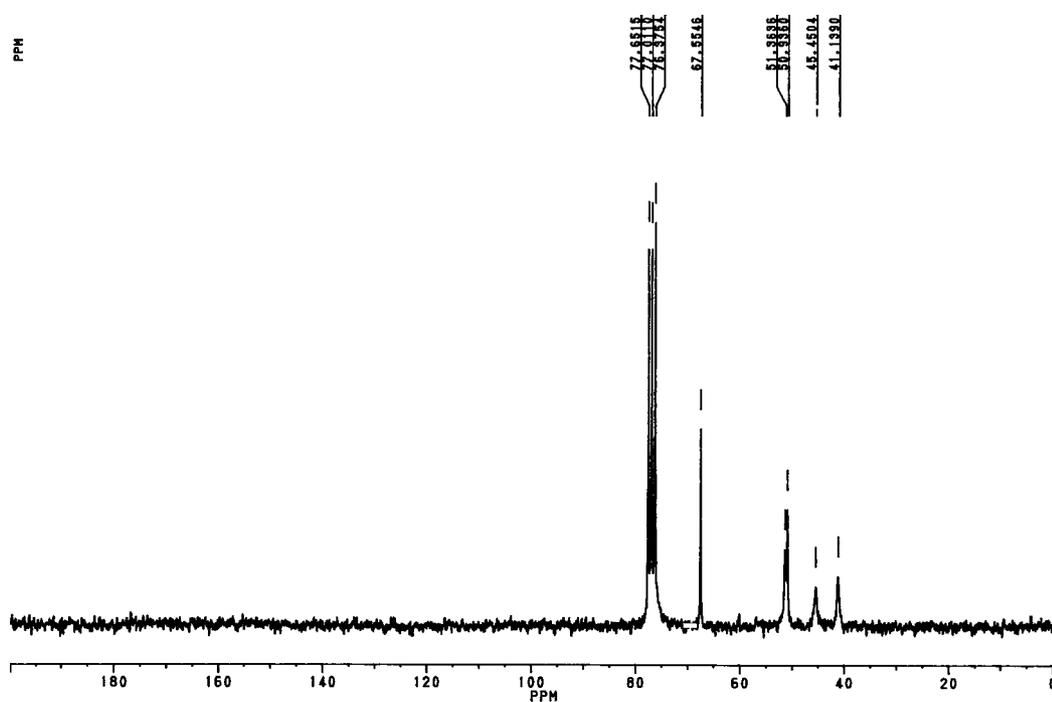


Figura 47: Espectro de RMN de ^{13}C , desacoplado do composto **(19)**, 50 MHz em CDCl_3 .

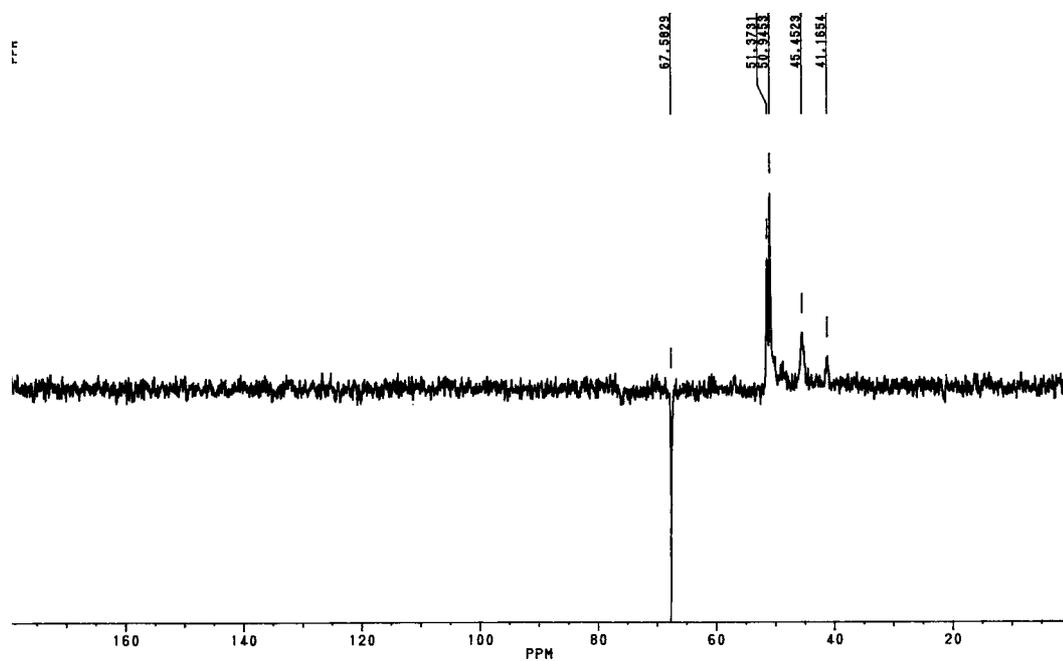


Figura 48: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT-135}$ do composto (**19**), 50 MHz em CDCl_3 .

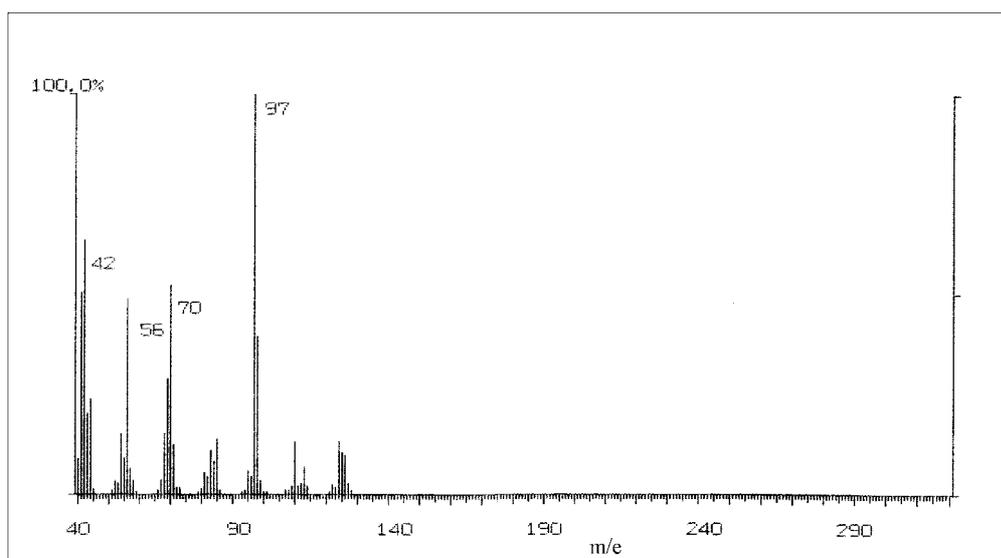
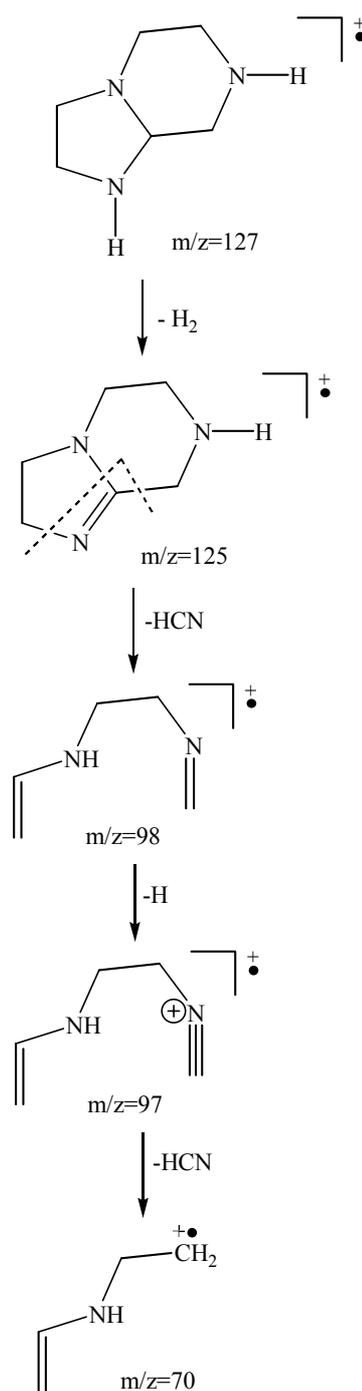


Figura 49: Espectro de massa do composto (**19**).



Esquema 3.9

A amina (**20**) mostra $NI=3$, atribuídos à presença de três ciclos, pois, pela análise do espectro de ultra-violeta (Figura 50), observa-se somente a presença de banda de absorção com λ_{max} e absorvidade molar, característica de transição $n-\sigma^*$, de ligação C-N de aminas, sem a presença de bandas características de cromóforos do tipo C=C, C=O, C=N. O espectro de IV de (**20**) (Figura 51) mostra uma banda em

3.210 cm^{-1} , fina e de média intensidade, característica de estiramento de N-H de amina secundária, bandas em 2.930 e 2.850 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações C-H de metilenas alifáticas; na região de Bohlmann¹¹⁶⁻¹¹⁸, bandas entre 2.800 - 2.600 cm^{-1} , com uma banda adicional em $\sim 2.400\text{ cm}^{-1}$, atribuída a ligação C-H_b de metino, característica de ciclos fundidos em conformação trans. O espectro no IV de **(20)** mostra, ainda, bandas entre 1.400 e 1.200 cm^{-1} relativas ao estiramento do esqueleto C-C dos anéis, banda fina e intensa em 1.030 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C-N de amina.

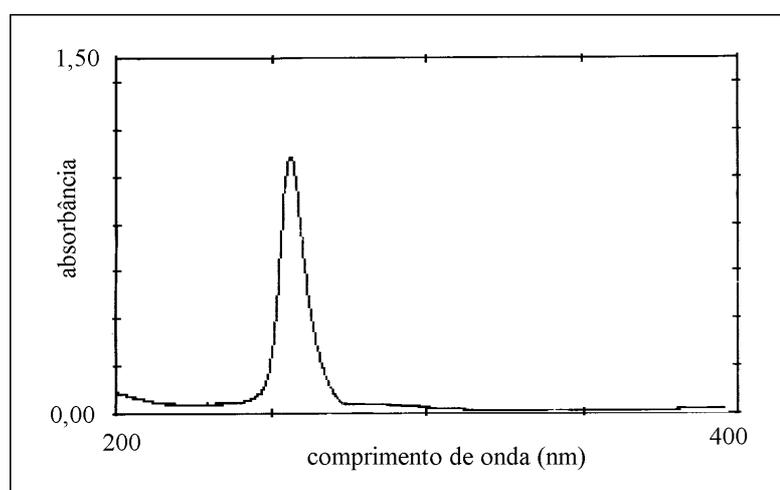


Figura 50: Espectro de UV-Vis do composto **(20)**, em DMSO.

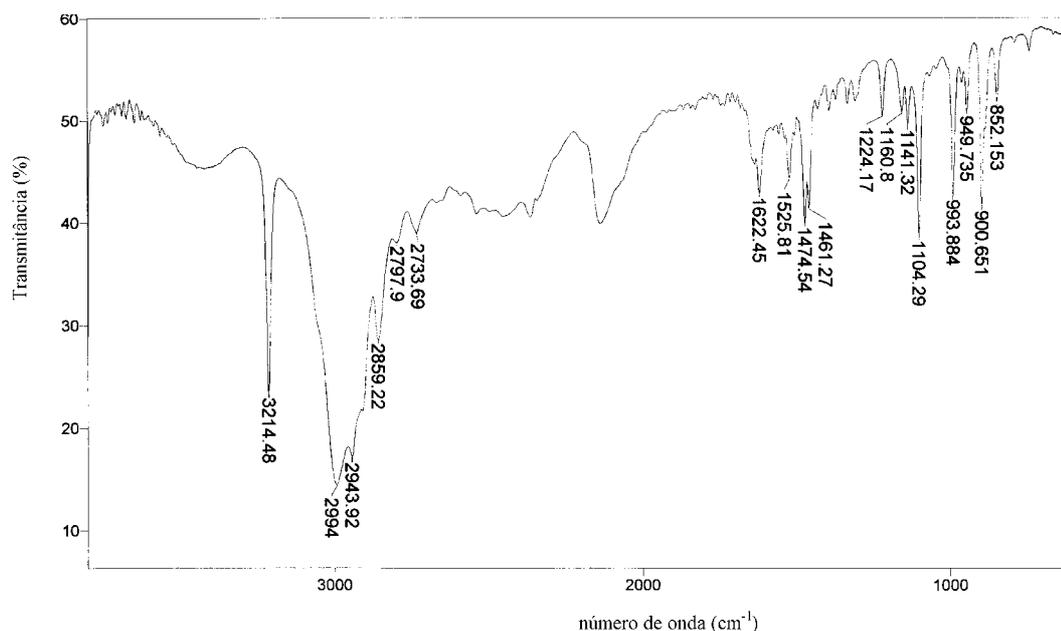


Figura 51: Espectro de IV do composto **(20)**, em pastilha de KBr.

No espectro de RMN de ^1H de **(20)** (Figura 52), observa-se um multiplete em 2,90 ppm relativo aos hidrogênios H_c ; um singlete em 2,77 ppm relativo aos hidrogênios H_b apresentando-se blindados¹¹⁶⁻¹¹⁸, devido a sua posição antiperiplanar aos pares de elétrons não compartilhados dos nitrogênios cabeça de ponte, somente possível numa fusão trans de anéis; em 2,70 ppm, um multiplete relativo aos hidrogênios H_d e, em 1,75 ppm, um multiplete relativo aos hidrogênios H_e . No espectro de RMN de ^{13}C desacoplado de **(20)** (Figura 53), observa-se a presença de cinco sinais em região característica de carbono ligado a nitrogênio; um sinal em 79,19 ppm, atribuído aos carbonos C_2 e C_3 , cabeça de ponte entre anéis de seis membros e ligados a dois átomos de nitrogênio heterocíclicos; um sinal em 47,51 ppm, relativo aos carbonos C_9 e C_{10} , carbonos secundários em anel de seis membros e ligados a átomos de nitrogênio heterocíclicos terciários; um sinal em 46,06 ppm, relativo aos carbonos C_7 e C_{12} , carbonos secundários em anel de seis membros e ligados a átomos de nitrogênio heterocíclicos terciários; um sinal em 37,81 ppm, relativo aos carbonos C_5 e C_{14} , carbonos secundários em anel de seis membros e ligados a nitrogênios heterocíclicos secundários; um sinal em 26,96 ppm, relativo aos carbonos C_6 e C_{13} , carbonos secundários em anel de seis membros em posição β a átomos de nitrogênio heterocíclicos secundários. No espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT-135}$ de **(20)** (Figura 54), observa-se a presença de dois tipos de carbono na molécula, metino em 79,17 ppm e metilenos em 47,51, 46,06, 37,81 e 26,96 ppm, confirmando não só as atribuições realizadas na análise do RMN de ^{13}C como, também, a estrutura proposta para **(20)**. Numa análise mais aprofundada do espectro de massas de **(20)** (Figura 55), observa-se uma fragmentação (Esquema 3.10) característica de amins com eliminação de duas moléculas de H_2 , uma de NH_3 , C , C , propeno e HCN , formando íons radicalares com razão m/z 175, 163, 151, 113 e 87, respectivamente.

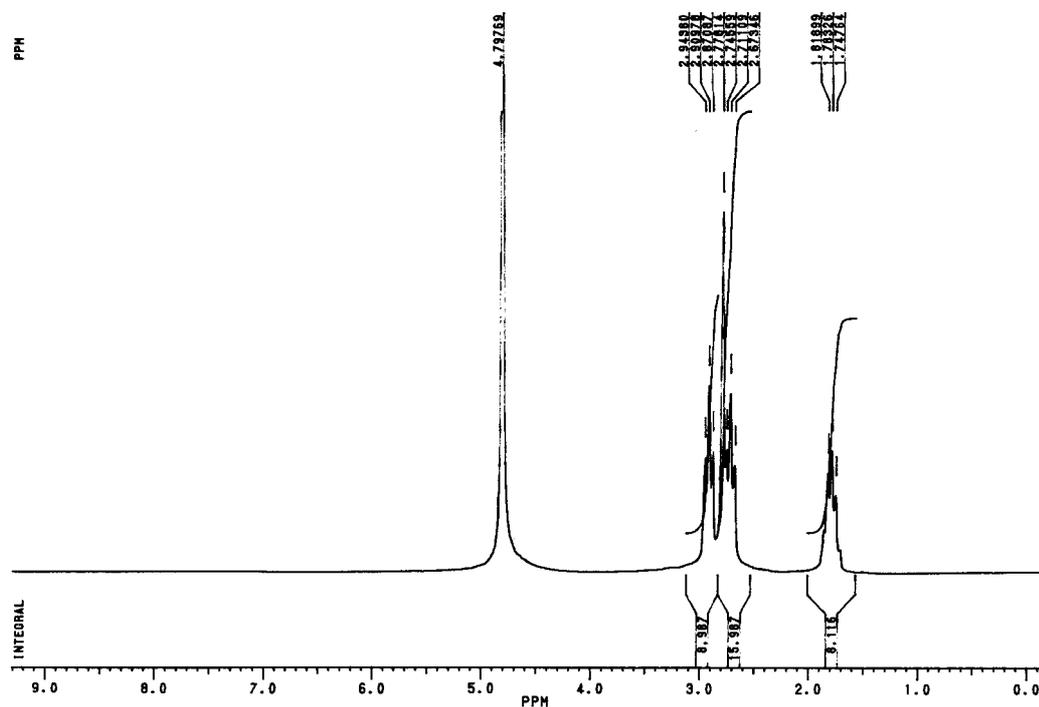


Figura 52: Espectro de RMN de ¹H do composto (20), 200 MHz em DMSO-d₆:D₂O.

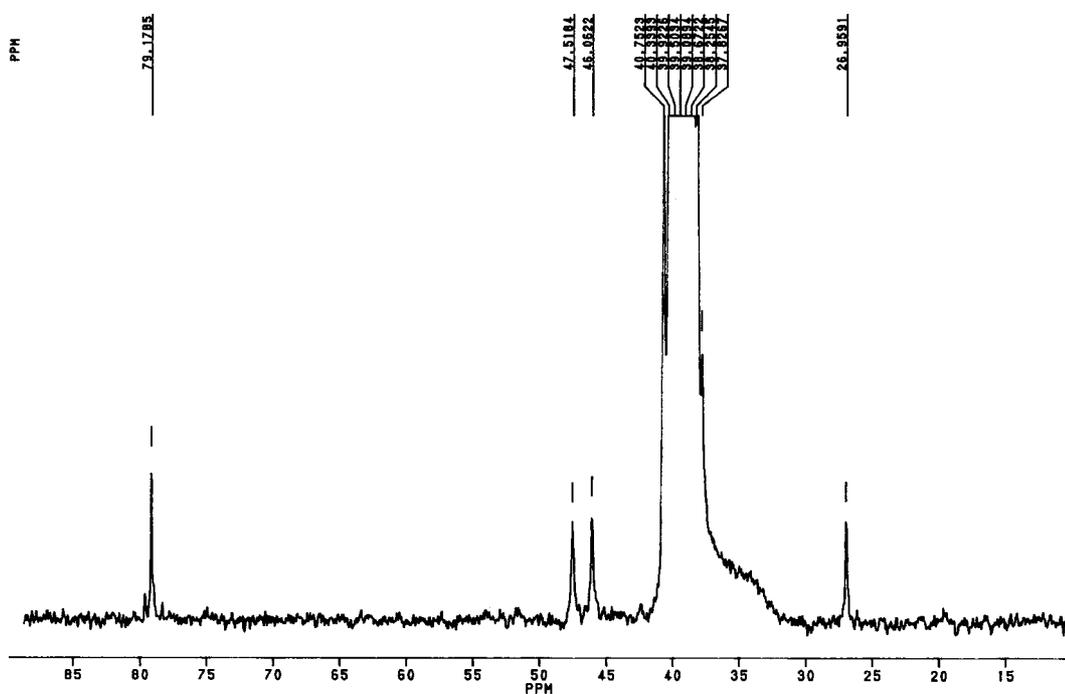


Figura 53: Espectro de RMN de ¹³C, desacoplado do composto (20), 50 MHz em DMSO-d₆:D₂O.

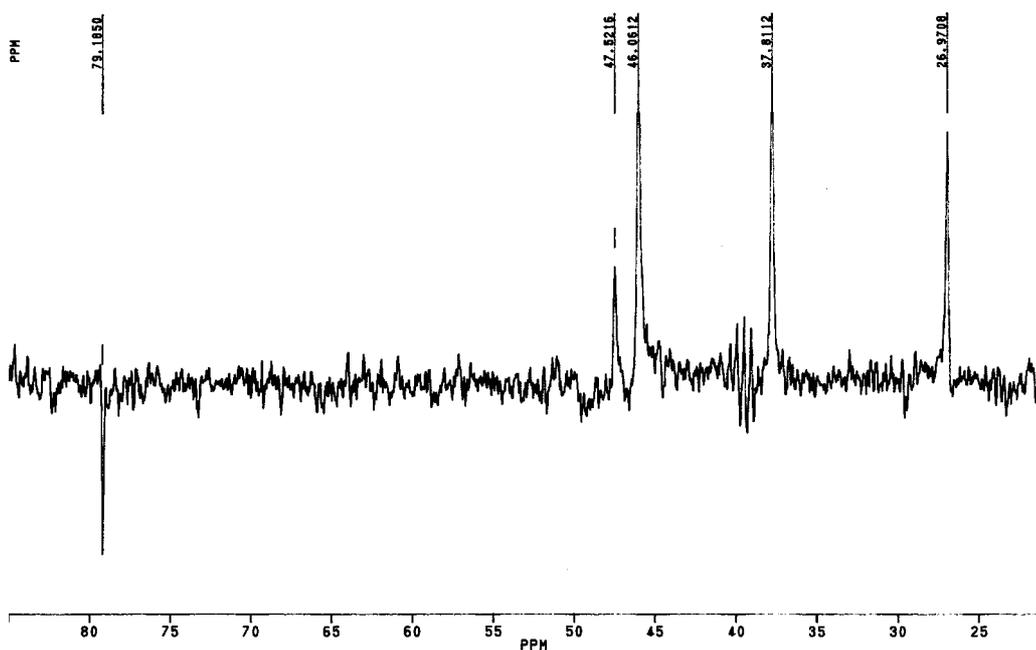


Figura 54: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}/\text{DEPT-135}$ do composto (**20**), 50 MHz em $\text{DMSO-d}_6:\text{D}_2\text{O}$.

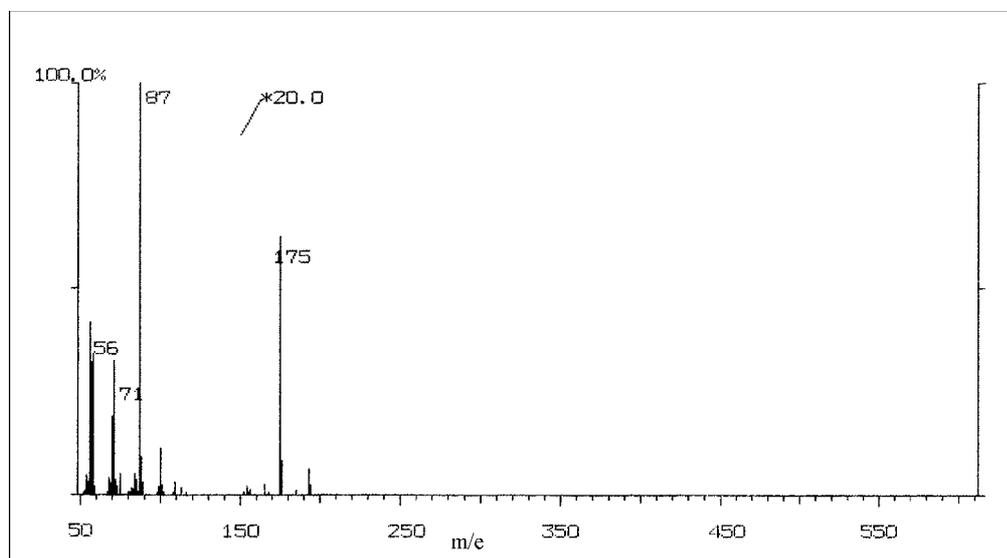
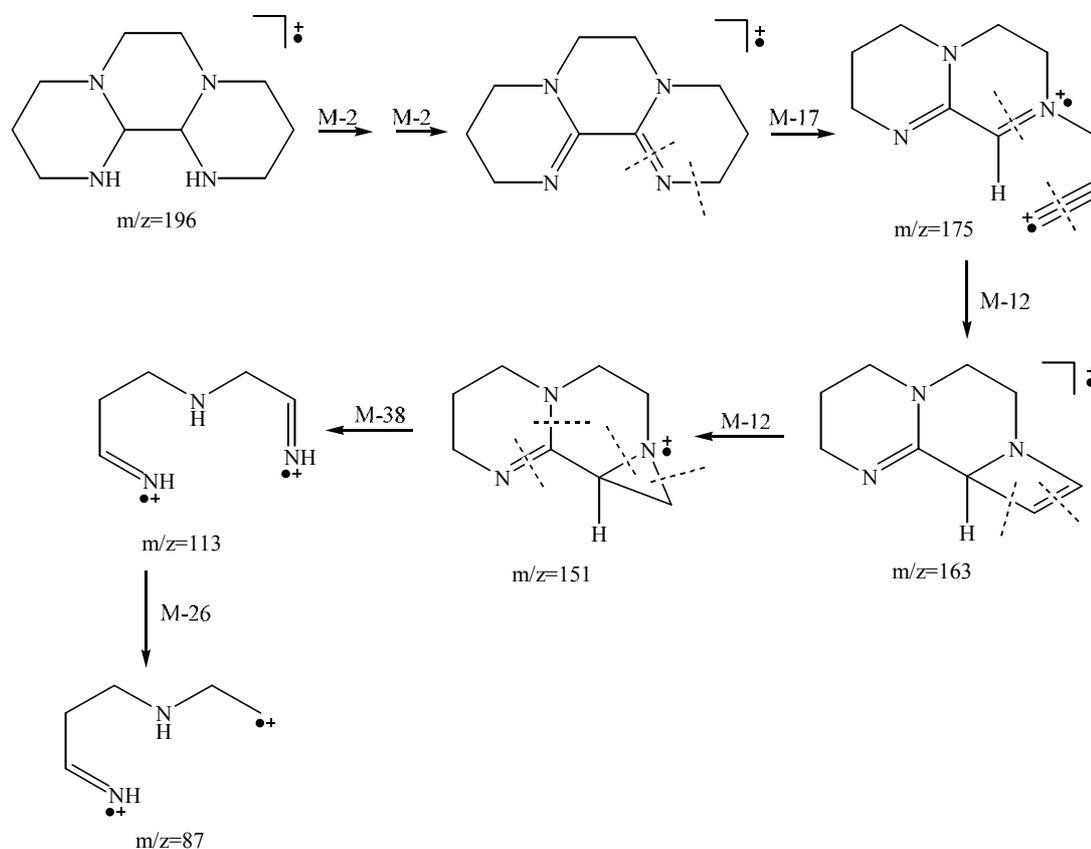


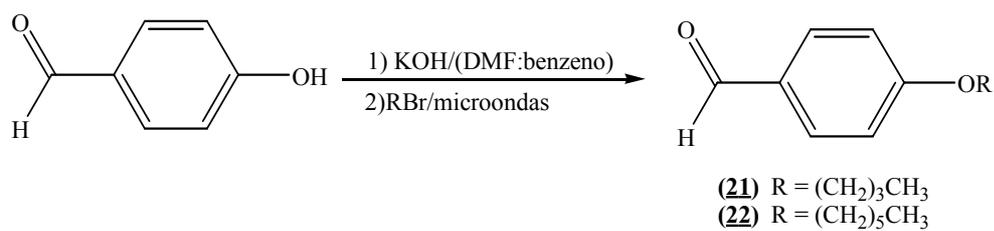
Figura 55: Espectro de massa do composto (**20**).



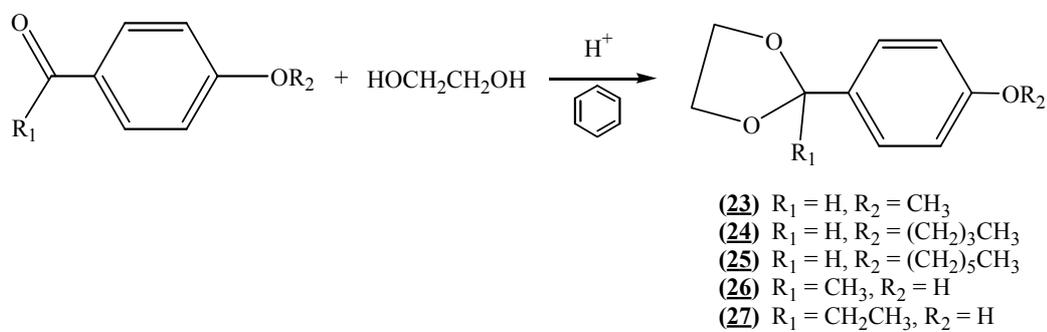
Esquema 3.10

3.2.2 Outras reações

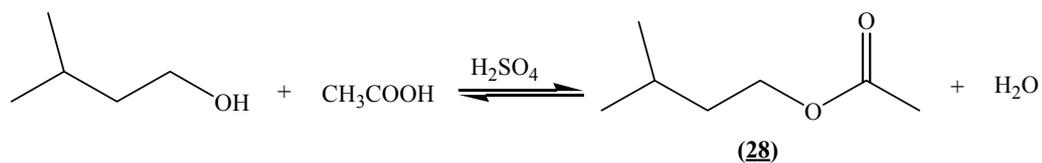
Nas reações de preparação de dioxolanos e do acetato de isopentila, utilizando-se a energia na faixa das microondas, foram obtidos os compostos **(21)**-**(28)**, conforme os esquemas 3.11, 3.12 e 3.13, respectivamente. As estruturas (Esquema 3.14) foram determinadas comparando-se os dados espectroscópicos obtidos com aqueles encontrados na literatura¹¹⁹⁻¹²⁴.



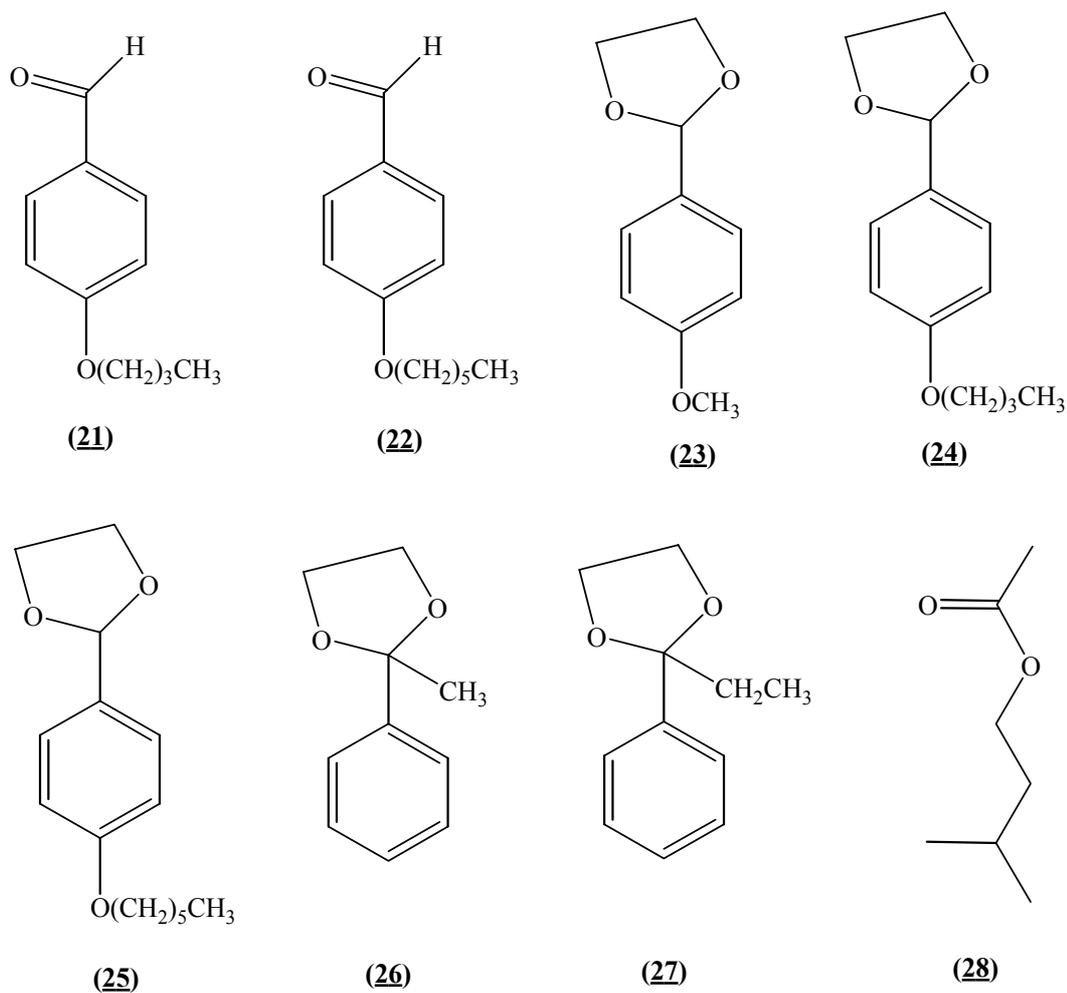
Esquema 3.11



Esquema 3.12



Esquema 3.13



Esquema 3.14

Comparando-se os resultados obtidos via aquecimento convencional térmico, t_c , e microondas, t_{mw} , apresentados nas tabelas 7 e 8, observa-se que a energia na faixa das microondas aumenta os rendimentos e diminui os tempos das reações; esse efeito das microondas é quantificado pela razão t_c/t_{mw} .

Tabela 7

Tempos reacionais e rendimentos nas eterificações e preparações de dioxolanos, usando microondas¹¹⁹ e aquecimento convencional

Aquecimento ^a					
Convencional			Microondas		
Produto	t _c	Rend. (%)	t _{mw}	Rend. (%)	t _c /t _{mw} ^b
(21)	6 h	58	45 min	86	9,0
(22)	6 h	58	60 min	85	6,0
(23)	4 h	72	1 h	86	4,0
(24)	5 h	60	2 h	79	3,5
(25)	5 h	58	2 h	75	3,5
(26)	4 h	70	50 min	90	4,1
(27)	4 h	66	40 min	80	6,0

a) os resultados são a média de três experimentos;

b) t_c e t_{mw} representam o tempo reacional sob aquecimento convencional e microondas.

Tabela 8

Tempos reacionais e rendimentos na preparação de **(28)** usando microondas/aplicador monomodo e aquecimento convencional¹²⁴

Fluxo contínuo/Microondas				Refluxo convencional		
Alíquota ^a	T (°C)	V (mL)	Rend. (%) ^b	t (min)	Rend. (%) ^b	t _c /t _{mw} ^c
01	80	76	86,2	90	70	180
02	100	77	70,3			
03	100	65	84,3			
04	100	85	89,0			
05	100	92	96,7			
06	100	50	95,3			

a) alíquotas coletadas em intervalos de 30', com fluxo de 148 mL/min;

b) os resultados são a média de três experimentos;

c) t_c e t_{mw} representam o tempo reacional sob aquecimento convencional e microondas.

Na reação de esterificação do ácido acético com álcool isopentílico, para obter o acetato de isopentila, (28), observou-se, ainda, que o maior efeito das microondas foi obtido utilizando-se o aplicador monomodo; isso pode ser explicado considerando-se o melhor aproveitamento da energia numa cavidade monomodo do que numa cavidade multimodo, como o forno, onde parte da energia não atinge a amostra. Além disso, cabe ressaltar que o aplicador monomodo não apresenta problemas de vazamentos, é de fácil manuseio e versátil, podendo-se trabalhar com refluxo, fluxo contínuo, suporte sólido, pequenas ou grandes quantidades de reagentes. A literatura¹²⁵ apresenta valores de permissividade obtidos para os reagentes e produtos, na reação de preparação do éster (28). Os maiores valores foram obtidos para o ácido sulfúrico puro e para uma mistura de ácido acético/água 10%, ácido sulfúrico 2%, evidenciando a influência da permissividade da solução na absorção de energia na faixa das microondas e por consequência justificando os resultados apresentados na tabela 8.

3.3 Microondas *versus* ultra-som

Ambas as formas de energia, ultra-som e microondas, podem ser utilizadas para acelerar reações químicas. Porém, para optar-se por uma delas, é necessária uma análise do sistema reacional, pois o efeito a ser obtido dependerá da potência dissipada (P) para o sistema, no caso das microondas, e da intensidade da onda sonora (I), no caso do ultra-som. Cabe ressaltar que I é dependente da densidade do meio, da velocidade do som no meio e do quadrado da pressão acústica (Equação 1.24), enquanto P é dependente da frequência, da permissividade dielétrica e do quadrado do campo elétrico (Equação 1.87).

3.4 Tautomerismo de 2,2'-bisbenzimidazóis

O tautomerismo de 2,2'-bisbenzimidazóis^{126,127}, via transferência de prótons ligados a nitrogênios, foi estudado por RMN de ¹H. Os espectros dos compostos **(2)**, **(10)**, **(11b)**, **(12)**, **(14)** e **(15)**, obtidos variando-se a temperatura, podem ser observados nas figuras 56-61.

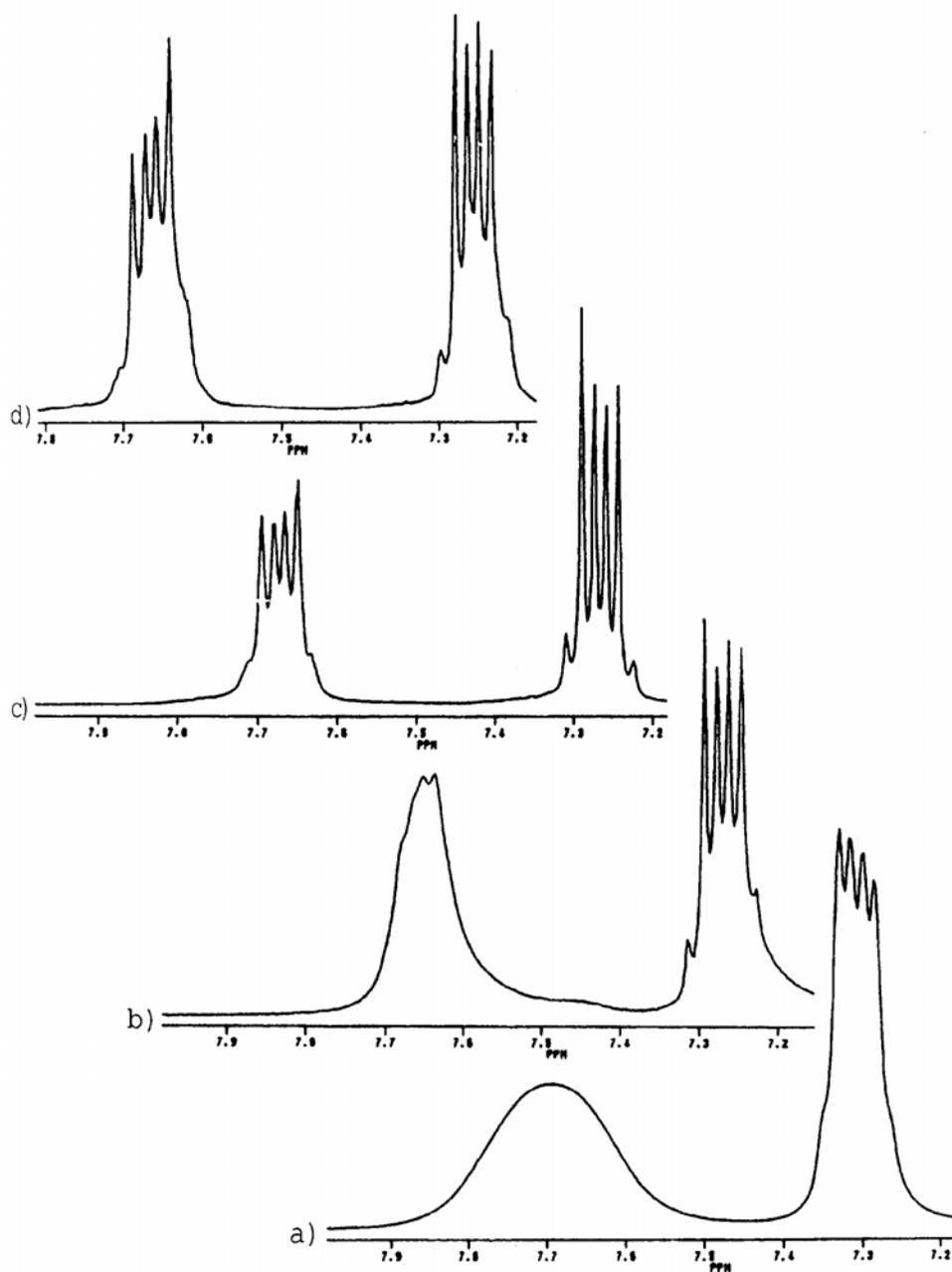


Figura 56: Espectros de RMN de ¹H do composto **(2)**, em DMSO-d₆. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 223 K; (b) 353 K; (c) 383 K; (d) 403 K.

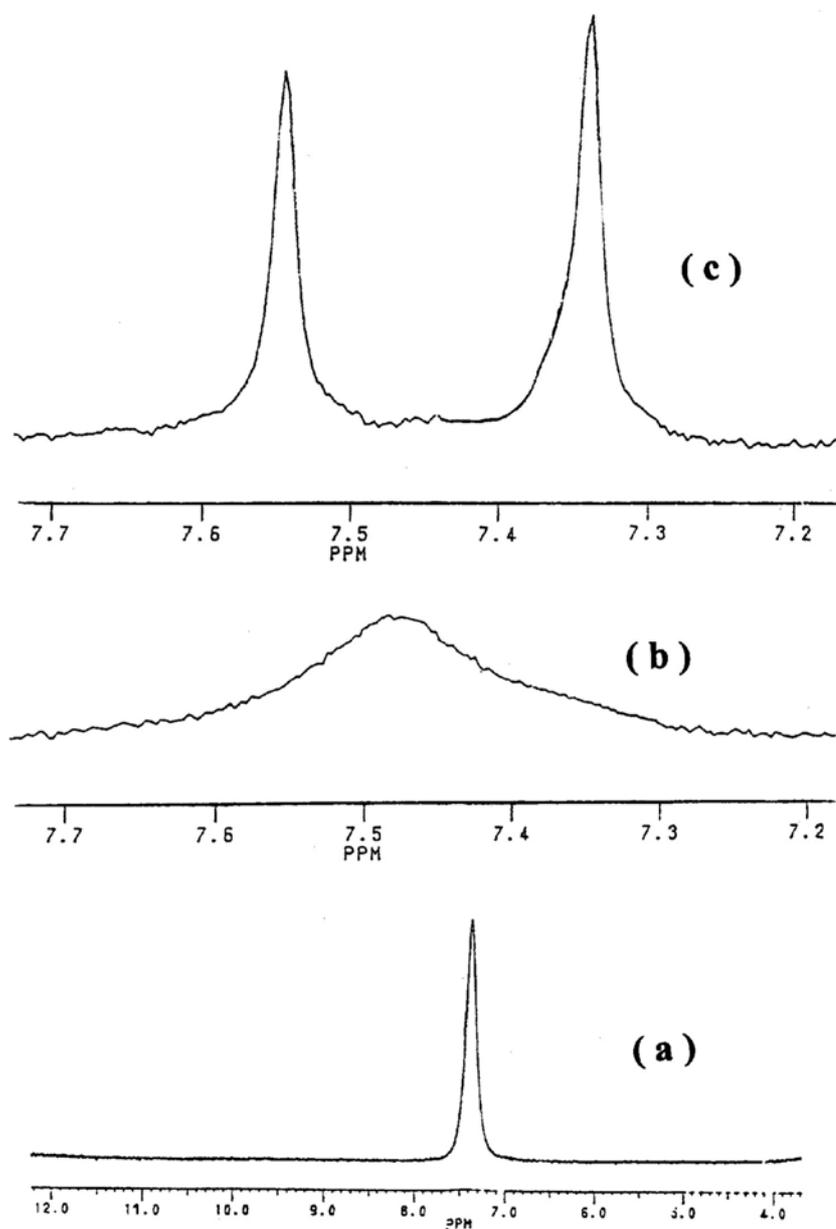


Figura 57: Espectros de RMN de ^1H do composto **(10)**, em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 313 K; (b) 303 K; (c) 233 K.

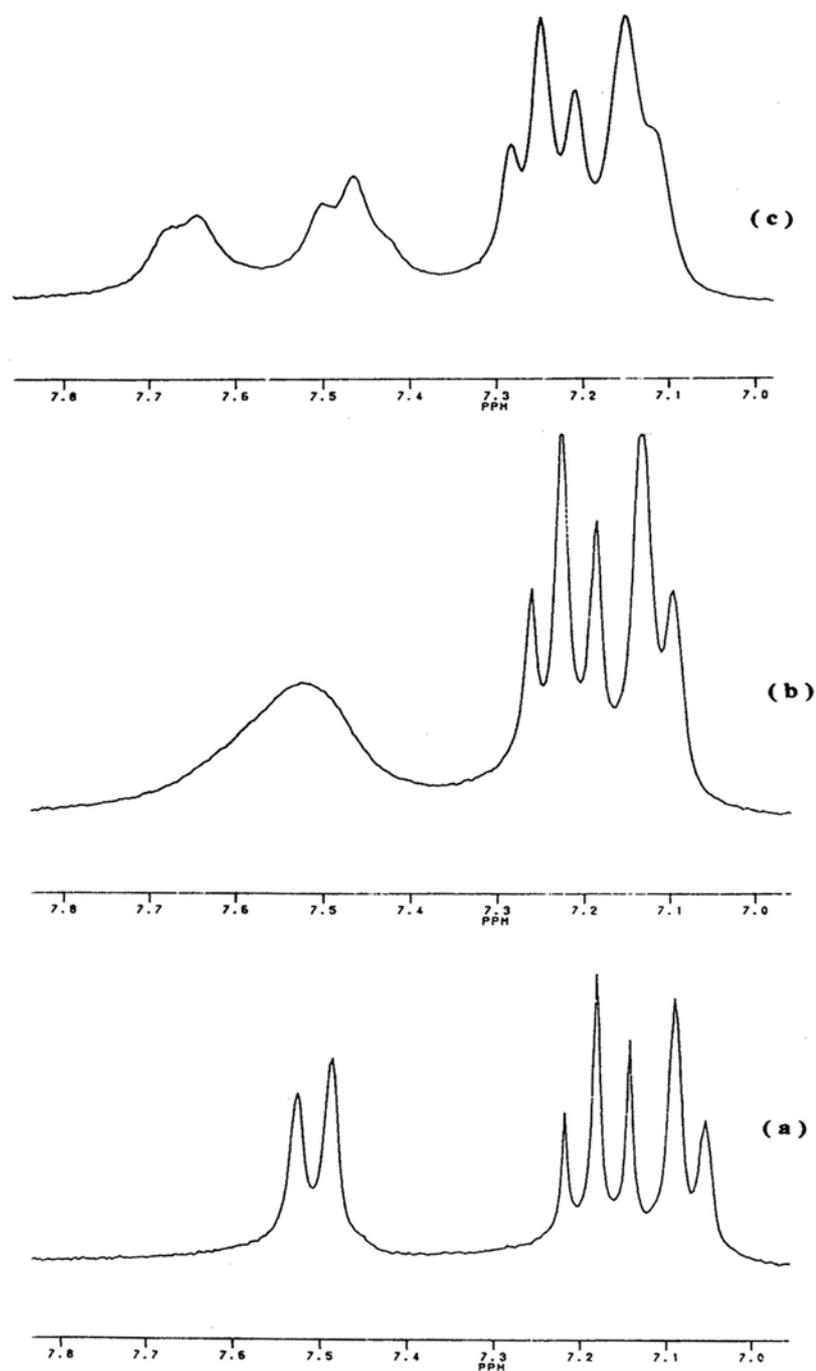


Figura 58: Espectros de RMN de ^1H do composto **(11b)**, em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 297 K; (b) 251 K; (c) 228 K.

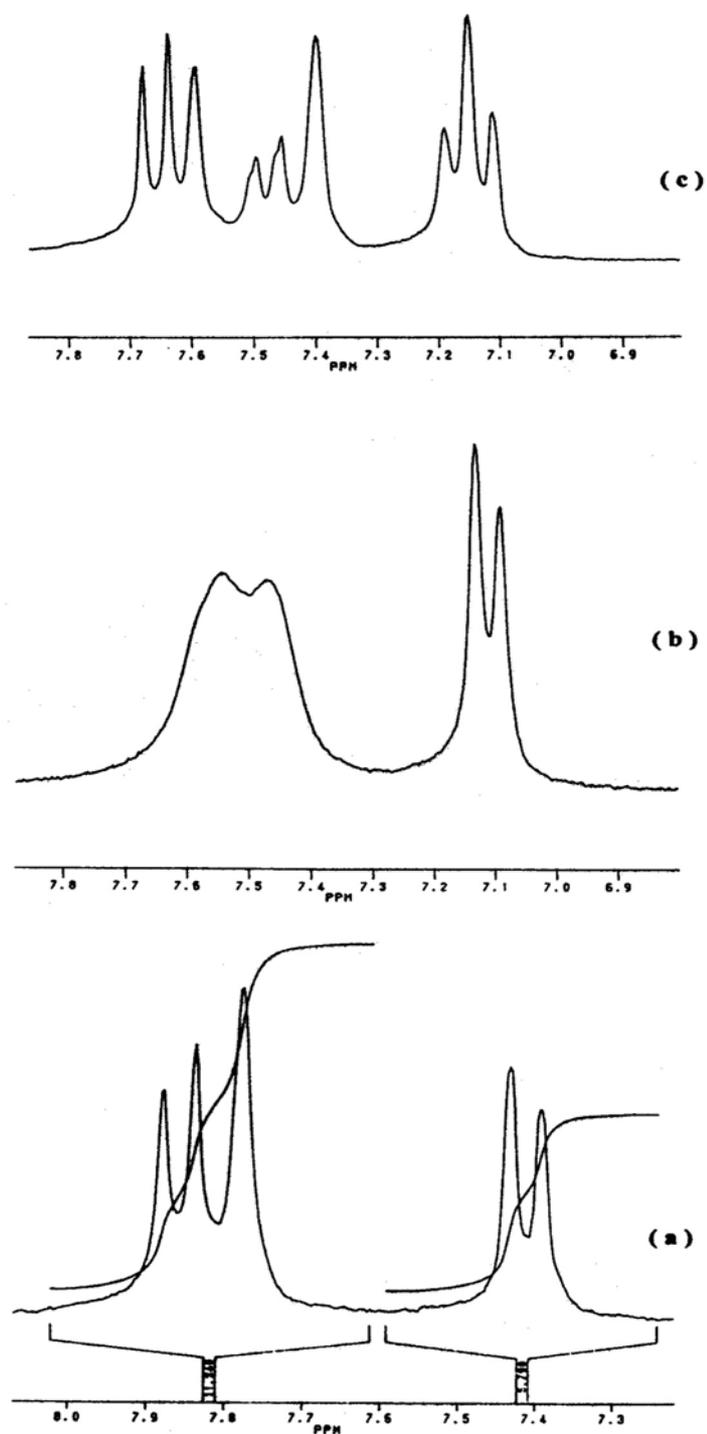


Figura 59: Espectros de RMN de ^1H do composto **(12)**, em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 308 K; (b) 297 K; (c) 258 K.

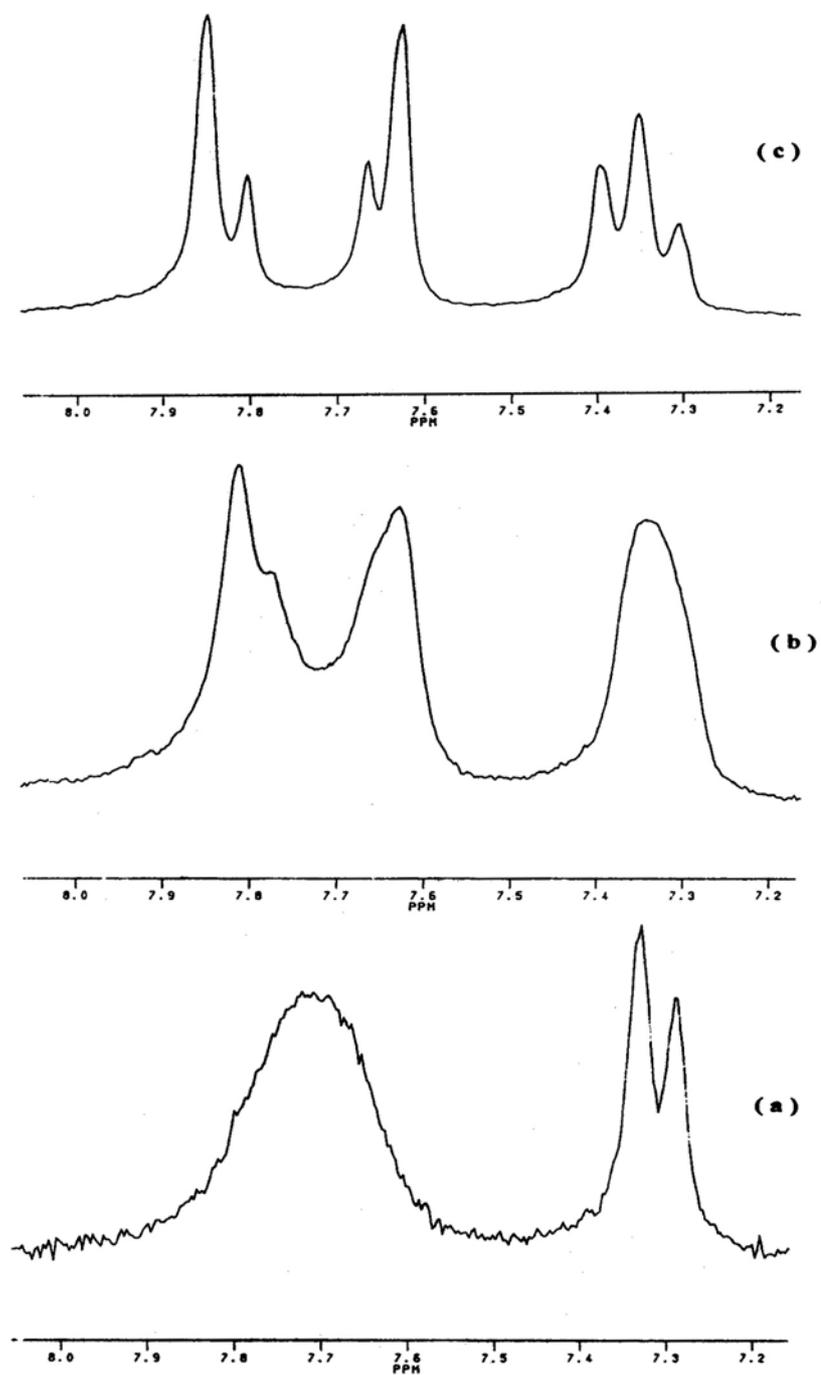


Figura 60: Espectros de RMN de ^1H do composto **(14)**, em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 297 K; (b) 282 K; (c) 267 K.

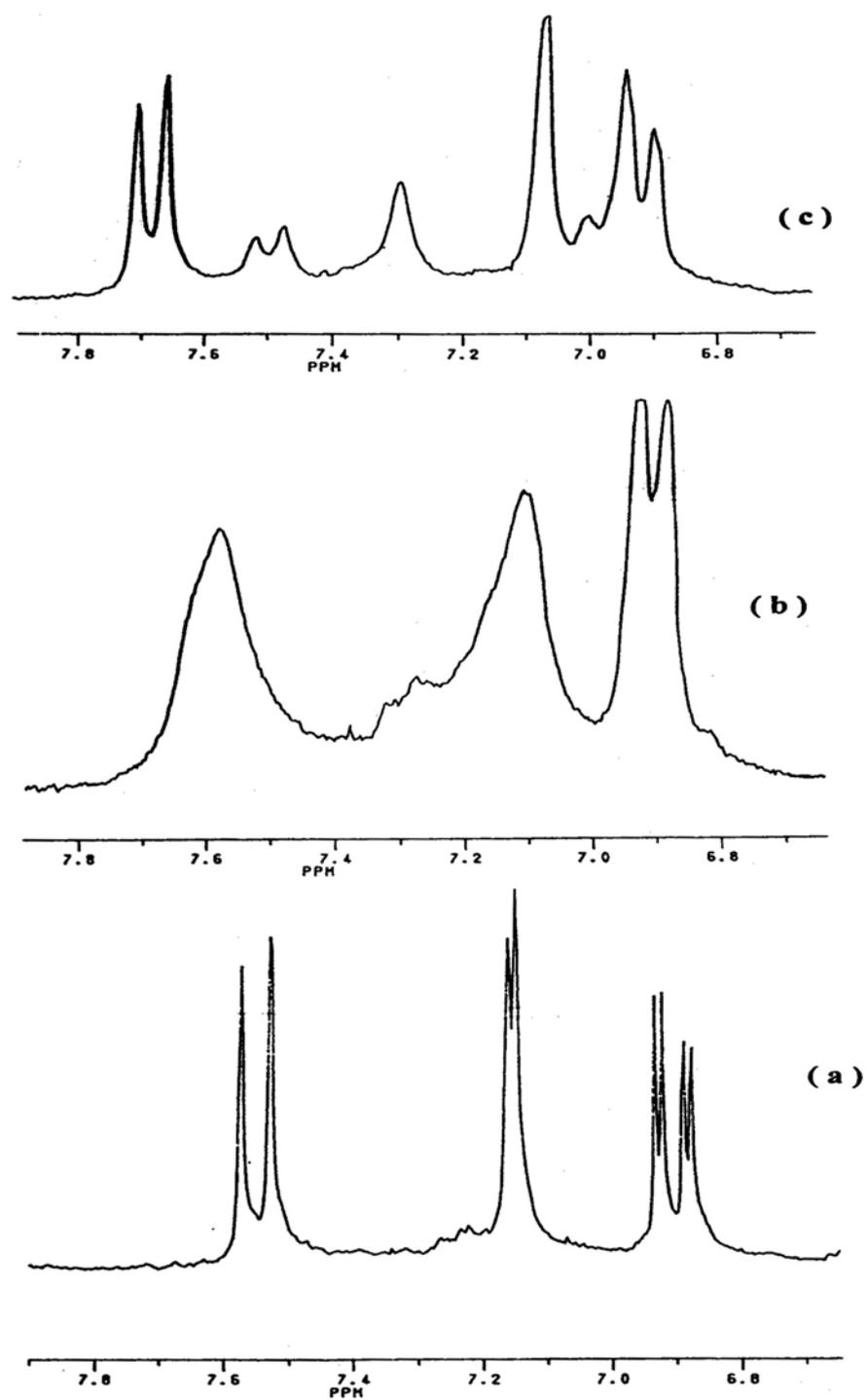
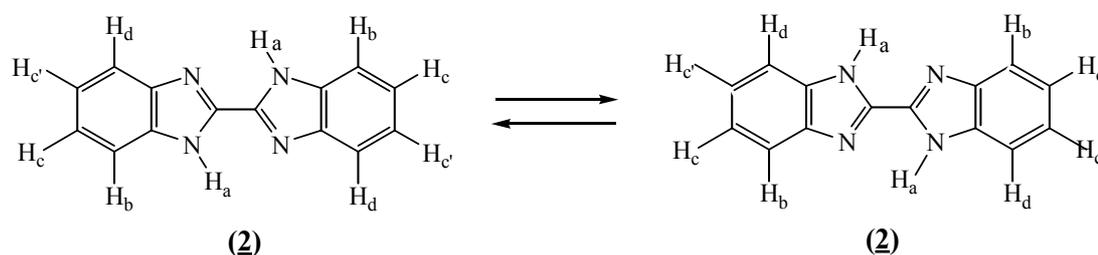


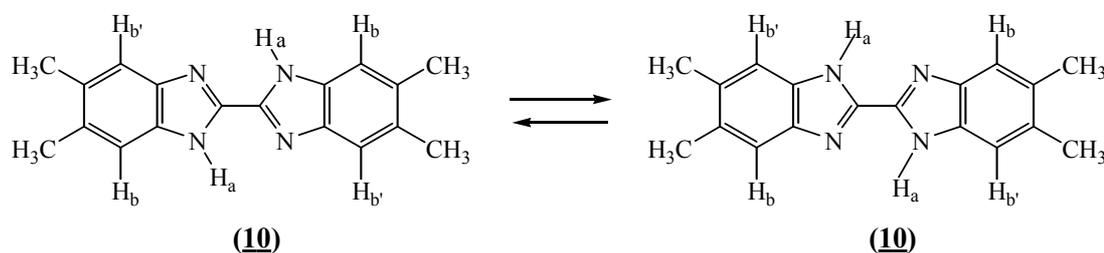
Figura 61: Espectros de RMN de ^1H do composto **(15)**, em $\text{DMSO-d}_6/\text{Me}_2\text{CO-d}_6$. Evolução dos hidrogênios aromáticos: (a) 318 K; (b) 278 K; (c) 248 K.

Observa-se na figura 56 que o tautomerismo de **(2)**, via transferência de próton, de NH, ocorre lentamente em 293 K, tornando os hidrogênios aromáticos orto aos átomos de nitrogênio claramente não equivalentes; os hidrogênios H_b e H_d aparecem como dubletes em 7,85 e 7,63 ppm, acoplados a H_c e H_c' , $J=6$ Hz; os dois dubletes coalescem em 353 K, para um sinal largo, desdobrando-se em um duplo dublete a 383 K, devido à equivalência de H_b e H_d com a troca rápida do próton NH, esquema 3.12.



Esquema 3.12

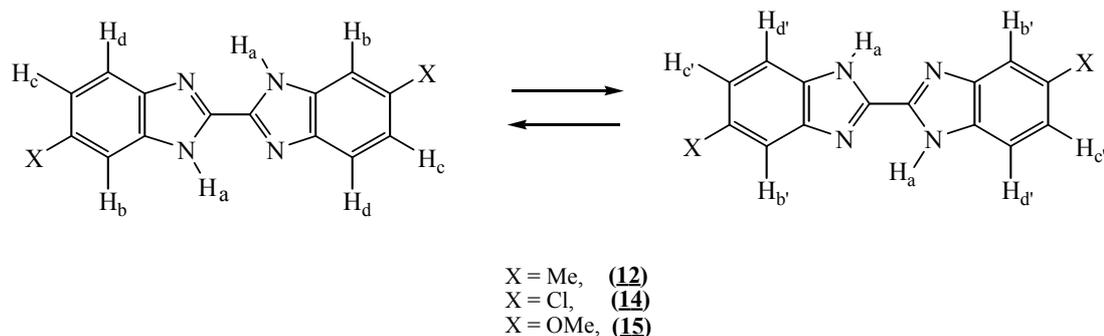
O sistema mais simples estudado foi o do composto **(10)** (Figura 57); a 313 K apresenta um singlete em 7,41 ppm, referente aos hidrogênios equivalentes H_b . Abaixo da temperatura de coalescência, 303 K, esse sinal desdobra-se em dois singletes de igual intensidade, em 7,35 e 7,55 ppm, devido a uma troca lenta de próton NH, em 233 K. Esses dois singletes originam-se do equilíbrio tautomérico, (Esquema 3.13) relativos aos dois hidrogênios não equivalentes H_b e $H_{b'}$.



Esquema 3.13

O espectro do composto **(12)**, em temperatura ambiente, apresenta um dublete em 7,10 ppm, referente ao H_c , um singlete em 7,47 ppm, assinalado para o H_b , e um

outro dublete em 7,55 ppm, atribuído ao H_d . Esse espectro é observado em 308 K (Figura 59a). O dublete em 7,55 ppm coalesce em 297 K (Figura 59b). Uma segunda coalescência acontece em 287 K, correspondendo ao dublete de H_c . Em 258 K, a presença dos dois tautômeros com troca lenta pode ser deduzida do seguinte espectro obtido: o dublete de H_c desdobra-se em dois dubletes adjacentes, centrados em 7,12 e 7,16 ppm. O dublete de H_d também desdobra-se em dois dubletes adjacentes, centrados em 7,61 e 7,65 ppm. O singlete do H_b desdobra-se em dois sinais, um singlete em 7,40 ppm e um dublete centrado em 7,47 ppm. As variações com a temperatura são reproduzidas no espectro expandido da figura 59, e o processo é interpretado como o equilíbrio tautomérico apresentado no esquema 3.14, que também aplica-se para os compostos **(14)** e **(15)**.



Esquema 3.14

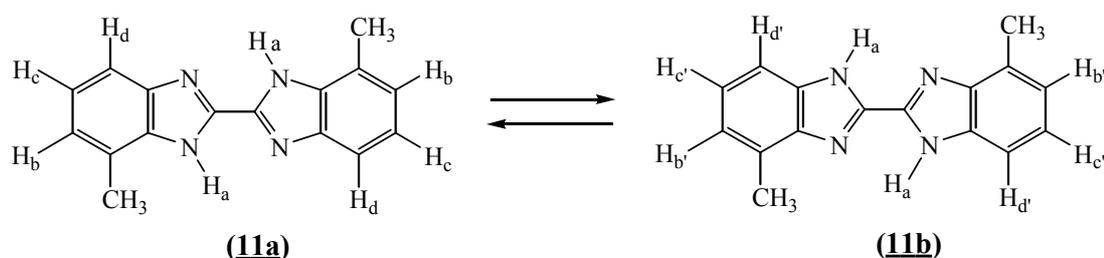
O comportamento de H_b , singlete em temperatura baixa, é interessante. Dos dois sinais atribuídos aos hidrogênios não equivalentes H_b e $H_{b'}$, um deles ($H_{b'}$) é desdobrado pelo próton NH adjacente, que também aparece como um dublete, não mostrado em 13,60 ppm, a 258 K.

O espectro de **(14)**, em 297 K (Figura 60a), apresenta um dublete em 7,31 ppm, atribuído para H_c . Os outros prótons aromáticos aparecem como um sinal largo, centrado em 7,72 ppm. O dublete de H_c coalesce em 282 K (Figura 60b). Nessa temperatura também podem ser vistos dois sinais largos, atribuídos aos H_b e H_d . Finalmente, em 267 K (Figura 60c), os hidrogênios H_c desdobram-se em dois dubletes adjacentes, com intensidades diferentes, centrados em 7,37 e 7,32 ppm, enquanto os hidrogênios H_b desdobram-se em dois singletes, devido à não-equivalência de H_b e $H_{b'}$, em 7,62 e 7,85 ppm. Esses sinais são parcialmente

superpostos por dois outros dubletes, centrados em 7,64 e 7,83 ppm, atribuídos para os dois hidrogênios não equivalentes H_d e $H_{d'}$.

Os espectros do dimetoxi-bisbenzimidazol, **(15)**, em temperaturas diferentes, podem ser observados na figura 61. Em 318 K, os hidrogênios aromáticos aparecem como três sinais diferentes, um duplo dublete centrado em 6,89 ppm para o H_c , um dublete centrado em 7,14 ppm para o H_b , e um dublete em 7,55 ppm para o H_d . O dublete do H_b coalesce em 280 K e o dublete do H_d em 278 K. Sob condições de troca lenta, T 248 K, observam-se dois dubletes adjacentes de intensidades diferentes, em 6,92 e 6,96 ppm, atribuídos para os H_c e $H_{c'}$, e dois singletes de intensidades diferentes em 7,07 e 7,29 ppm, devido à não-equivalência dos prótons H_b e $H_{b'}$. Finalmente, os sinais de H_d e $H_{d'}$ aparecem como dois dubletes de intensidades diferentes, centrados em 7,68 e 7,51 ppm. Uma distribuição aproximada de 1:2,5 no equilíbrio dos dois tautômeros foi obtida pela integração dos dois singletes de H_b e $H_{b'}$ (Figura 61c).

A análise dos espectros para o tautomerismo do 4(7),4'(7')-dimetil-2,2'-bisbenzimidazol, **(11b)**, foi complicada devido à baixa resolução dos sinais para os dois tautômeros, mesmo em 228 K (Figura 58). Em 297 K, o hidrogênio H_b aparece como um dublete em 7,07 ppm, enquanto o H_c como um duplo dublete em 7,18 ppm e o H_d como um dublete em 7,50 ppm. A coalescência do dublete relativo ao H_d acontece em 251 K. A diminuição da temperatura para 228 K leva ao surgimento de dois dubletes mal resolvidos, em torno de 7,46 e 7,64 ppm, com populações diferentes para os tautômeros, devido à diferente integração dos sinais. Infelizmente, a temperatura da amostra não pôde ser diminuída, e a determinação exata da diferença entre os deslocamentos químicos foi prejudicada (Esquema 3.15).



Esquema 3.15

As barreiras de energia, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para a interconversão tautomérica dos compostos **(2)**, **(10)** e **(12)** foram determinadas com o auxílio da equação 3.1, aplicada para equilíbrios entre espécies¹²⁸ com populações iguais,

$$\Delta G^\ddagger = 1,91 \times 10^{-2} T_c (9,97 + \log T_c / \Delta \nu_c) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde T_c é a temperatura de coalescência e $\Delta \nu_c$ é a diferença entre os deslocamentos químicos dos dois sinais com troca lenta.

No caso de **(12)**, essa barreira foi calculada para os pares de hidrogênios $H_d/H_{d'}$ e $H_c/H_{c'}$. Os resultados para os 2,2'-bisbenzimidazóis, **(2)**, **(10)** e **(12)**, podem ser observados na tabela 9. As análises dos espectros obtidos sob condições de troca lenta, para os compostos **(14)** e **(15)**, sugerem um equilíbrio desigual entre os tautômeros. Para **(14)**, a razão entre as concentrações dos tautômeros, no equilíbrio, foi estimada em 2:3, baseada nas integrações dos dois dubletes de H_c e $H_{c'}$, em 7,32 e 7,37 ppm (Figura 60c). Para **(15)**, como descrito acima, a razão foi de 1:2.

No caso de **(11b)**, os dois sinais com intensidades diferentes em 7,50 e 7,70 ppm (Figura 58c) também sugerem um equilíbrio com razão entre os tautômeros diferentes de 1:1. A integração dos dois sinais não resolvidos fornece uma razão aproximada de 2:3. Visto que, sob condições de troca lenta, os sinais não são bem resolvidos, os valores para a barreira de energia e para a razão no equilíbrio são aproximados. O valor de $\Delta \nu_c$ utilizado nos cálculos, obtido do espectro em 228 K, é certamente menor do que o valor esperado para a diferença entre os dois dubletes bem resolvidos, sob condições de troca lenta. Em consequência, a energia calculada deve ser tomada como um valor limite maior que a barreira de interconversão.

As barreiras de energia para os bisbenzimidazóis, **(11b)**, **(14)** e **(15)**, foram determinadas seguindo-se o método de obtenção de ΔG^\ddagger pela coalescência de dubletes desiguais. As energias de ativação, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, são dadas pelas equações¹²⁹ 3.2 e 3.3,

$$\Delta G_A^\ddagger = 19,12 T_c [10,62 + \log X/2\pi (1-\Delta P) + \log T_c/\Delta v_c] \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\Delta G_B^\ddagger = 19,12 T_c [10,62 + \log X/2\pi (1+\Delta P) + \log T_c/\Delta v_c] \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde X é uma função de Δv_c e do tempo de meia-vida τ do processo, e ΔP é a diferença entre as concentrações relativas das duas espécies P_A e P_B no equilíbrio. Os termos $\log X/2\pi (1-\Delta P)$ e $X/2\pi (1+\Delta P)$ foram obtidos graficamente¹²⁹ dos valores de ΔP de 0,2, 0,2 e 0,43 para os compostos **(11b)**, **(14)** e **(15)**, respectivamente. As barreiras de energia, calculadas para os dois pares de hidrogênio diferentes no caso de **(14)** e **(15)**, podem ser observadas na tabela 9.

A relativa estabilidade de cada par de tautômeros dos compostos **(2)**, **(10)**, **(11b)**, **(12)**, **(14)** e **(15)** foi investigada teoricamente pela comparação de seus valores de calor de formação, calculados pelo método semi-empírico PM3. O composto **(15)** forneceu a maior diferença (3 kJ.mol⁻¹) entre os valores de ΔH_f de ambos os tautômeros, com a estrutura **(15a)** possuindo a maior estabilidade das duas. Para os outros bisbenzimidazóis, essa diferença nunca foi maior do que 1 kJ.mol⁻¹. Esses resultados devem ser avaliados com cautela, pois referem-se aos valores de calor de formação em fase gasosa, dos tautômeros em equilíbrio. Foram também determinadas as barreiras de energia para o tautomerismo de todos os bisbenzimidazóis, calculando-se as diferenças de energia entre os estados fundamentais e de transição em cada caso. Para todos os compostos, os cálculos convergiram para estruturas dos estados de transição muito similares àquela anteriormente calculada para o 2,2'-bisbenzimidazol¹²⁶, **(2)**. Nos casos onde são possíveis duas estruturas para os estados de transição, considerou-se sempre a mais estável. Os resultados teóricos são apresentados nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9

Cálculos experimentais e teóricos (fase gasosa) da estabilidade tautomérica e das energias de interconversão dos bisbenzimidazóis, **(2)**, **(10)**, **(11b)**, **(12)**, **(14)** e **(15)**

Composto	Energia livre de ativação experimental para o tautomerismo ^a , kJ.mol ⁻¹	Diferença calculada entre calores de formação dos tautômeros, kJ.mol ⁻¹	Barreiras de energia para o tautomerismo, kJ.mol ⁻¹
(2)	67	0	189
(10)	63	0	185
(12)	64 ± 1 ^b	0,5	188
(14)	61.5 ± 0,5 ^c ; 63 ^d	0,6	188
(15)	58 ^e ; 60 ^e	3	185
(11b)	< 52; < 53	0,9	189

^a dois valores fornecidos no caso de tautômeros com populações diferentes no equilíbrio;

^b média de dois valores dos pares H_c/H_{c'} e H_d/H_{d'};

^c média de dois valores dos pares H_b/H_{b'} e H_c/H_{c'};

^d mesmo valor dos pares H_b/H_{b'} e H_d/H_{d'};

^e mesmo valor dos pares H_b/H_{b'} e H_d/H_{d'}.

Tabela 10

Barreiras de energia, kJ.mol⁻¹, para a interconversão dos bisbenzimidazóis, **(2)**, **(10)**, **(11b)**, **(12)**, **(14)** e **(15)**, em solução

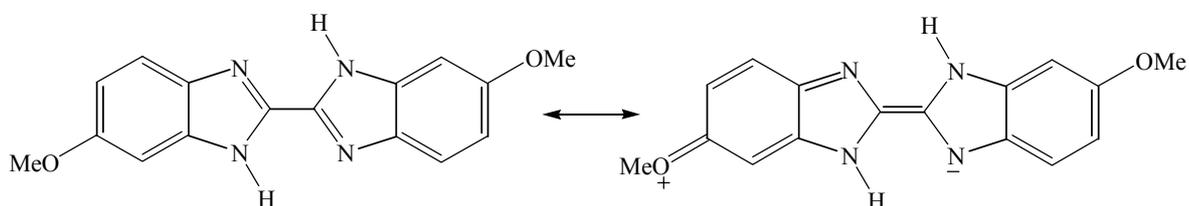
Composto	Acetona ^a	DMSO ^b	DMSO:acetona (1:4) ^c
(2)	174,01	174,00	174,00
(10)	175,35	175,01	174,96
(11b)	178,75	178,00	178,32
(12)	182,75	182,17	182,36
(14)	182,37	182,17	182,06
(15)	181,37	181,24	181,32

^a ε = 21,01, ref. 130;

^b ε = 46,60, ref. 130;

^c ε_{solução} = (ε_{DMSO} × χ_{DMSO}) + (ε_{acetona} × χ_{acetona}) = 26,26, onde χ representa a fração molar, ref.131.

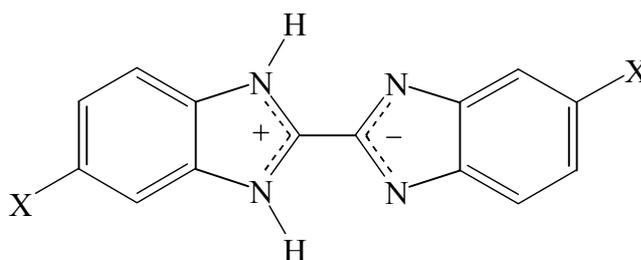
Observa-se, na tabela 9, que as estabilidades relativas de todos os pares de tautômeros (**(2)**, **(10)**-**(12)**, **(14)** e **(15)**) apresentam uma boa reprodutibilidade nos cálculos teóricos. O dimetoxibisbenzimidazol, **(15)**, exibe a maior diferença entre os calores de formação de seus tautômeros, em concordância com o experimento. A razão para a maior estabilidade do tautômero **(15a)** pode ser atribuída à contribuição da estrutura canônica, (Esquema 3.16), para o híbrido de ressonância. Uma contribuição dessa natureza não é possível para o outro tautômero, em que o substituinte -OMe, doador de elétrons, está em posição *para* ao grupo -NH-imidazólico.



Esquema 3.16

Não é possível esperar que as barreiras de energia, calculadas para o tautomerismo, forneçam valores similares aos experimentais. No primeiro caso, são valores de entalpia de formação em fase gasosa; no segundo, são valores de variações de energia livre em solução. Os valores calculados estão dentro da faixa daqueles calculados com o método PM3, para o tautomerismo de oxalamidina e análogos oxalamidínicos⁵⁴⁻⁵⁷, **(5)**-**(8)**, no qual existem evidências para um mecanismo envolvendo um processo em etapas com intermediários dipolares. As grandes diferenças entre as barreiras de energia experimentais e as teoricamente calculadas, energias de transição, foram reproduzidas no estudo de tautomerização de 2,2'-bisbenzimidazóis^{126,127} neste trabalho. Os valores absolutos das energias de transição, obtidas teoricamente, não têm muito valor como diagnóstico. Deve-se levar em consideração as tendências observadas nessas energias calculadas. A tabela 9 mostra que as barreiras de energia calculadas são praticamente independentes da natureza dos substituintes. Isso também foi observado nos cálculos quando correções do solvente foram introduzidas através da opção COSMO (Tabela 10). Cálculos empregando a constante dielétrica do meio, ϵ , da acetona, DMSO e DMSO-acetona

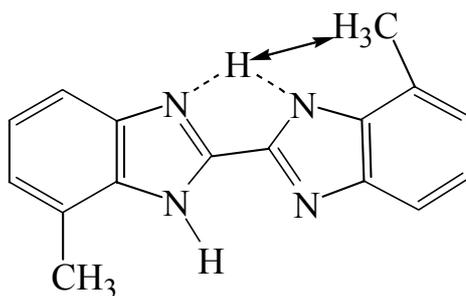
(1:4, v/v), forneceram barreiras de energia menores, mas, a constância relativa dos novos valores obtidos foi mantida (Tabela 10). Essa constância, independente da natureza dos substituintes, também é observada nos valores experimentais, apresentados na tabela 9, com uma possível exceção para o composto **(11b)**. Assim, a introdução de dois substituintes cloros sacadores de elétrons, simétricos, em **(14)**, ou dois substituintes CH₃, doadores de elétrons, em **(12)**, conduziram a valores de barreiras de energia em DMSO-d₆/Me₂CO-d₆, similares ao 2,2'-bisbenzimidazol não substituído, **(2)**. Essa pequena variação das barreiras de energia em função da natureza dos substituintes está de acordo com o mecanismo de tautomerização postulado, que envolve um processo em duas etapas, com um intermediário dipolar^{126,127} (Esquema 3.17).



Esquema 3.17

Assim, para um estado de transição com um caráter dipolar incipiente, os efeitos dos substituintes simétricos, X, nas espécies benzimidazolio e benzimidazolido deveriam ser opostos e, ao menos parcialmente, cancelar-se mutuamente.

O composto **(11b)** exibe a menor barreira de energia experimental da série. Os valores obtidos indicam que **(11b)** tautomeriza mais rapidamente do que os demais compostos da série. Uma possível explicação pode estar na proximidade das metilas substituintes aos prótons migrantes. A transferência de próton para formar o intermediário dipolar deve aliviar uma compressão estérea da molécula, separando o átomo de hidrogênio do CH₃ (Esquema 3.18).



Esquema 3.18

Nessa discussão deve-se considerar o papel do solvente no processo tautomérico. Estudos cinéticos realizados com dois sistemas bicíclicos, do tipo oxalamidina em metilciclohexano e acetonitrila deuterados, mostraram que a tautomerização ocorre em ambos os solventes, através do mesmo processo postulado em duas etapas⁵⁶. O processo é facilitado em solvente de polaridade maior, em concordância com o desenvolvimento de um estado de transição com um caráter dipolar incipiente. No caso dos 2,2'-bisbenzimidazóis, embora seja razoável assumir alguma participação do solvente no deslocamento de próton tautomérico, pelas moléculas fortemente doadoras do DMSO, os cálculos para os compostos **(2)**, **(10)**-**(12)**, **(14)** e **(15)**, em soluções com diferentes constantes dielétricas (Tabela 10), mostram valores similares para as barreiras de energia em todos os solventes, que, todavia, diferem dos valores experimentais. O fato de que mudanças na constante dielétrica do meio não provocam efeito significativo nas barreiras de energia pode ser explicado pela análise das estruturas canônicas que contribuem para o híbrido de ressonância do intermediário dipolar. Estimativas mostram que a densidade eletrônica dos átomos de nitrogênio envolvidos na transferência de próton não varia significativamente na coordenada da reação, oscilando na faixa entre 5,22 e 5,34. Isso também é esperado levando-se em consideração a forma canônica neutra, que contribui para a estabilização do híbrido dipolar. Essa aparente ausência de contribuição do solvente no processo não significa que o mecanismo de tautomerização dos 2,2'-bisbenzimidazóis em DMSO/Me₂CO deuterados ocorra de maneira qualitativamente diferente daquele dos sistemas análogos oxalamidinas em meio polar. As barreiras de energia livre para diferentes oxalamidinas bicíclicas, em metilciclohexano e acetonitrila, tautomerizando em etapas duas transferências de um

próton, estão dentro da faixa de 40-50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com energias de ativação⁵⁶ de Arrhenius em torno de 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, muito similares aos valores de barreiras obtidos para o tautomerismo do 2,2'-bisbenzimidazol, (**2**), em DMSO- d_6 , 67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e para os 2,2'-bisbenzimidazóis, (**10**)-(b12), (**14**) e (**15**), em DMSO- d_6 /Me₂CO- d_6 , 50-60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ao contrário, um mecanismo diferente, tal como a dupla transferência de próton concertada, postulada para o tautomerismo do indigodiimina⁵⁷ em CDCl₃/CDCl₂F-CDClF₂, está associado a uma energia de ativação de Arrhenius muito diferente, de somente 23 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

CONCLUSÕES

1. Hexacloroacetona reage com diaminas aromáticas para formar os 2,2'-bisbenzoimidazóis, **(2)**, **(10)-(15)** e o 2,2'-bisbenzotiazol, **(16)**, sob a influência da energia ultra-sônica. Disso resulta um novo método sintético para essa classe de compostos.
2. Hexacloroacetona, também na presença de energia ultra-sônica, reage com compostos nucleofílicos, como etanolamina, etanoditiol, dietilenotriamina e N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, para formar a tricloroacetamida, **(17)**, etilenoditiocarbonato, **(18)**, 1,4,7-triazabicyclo[4,3,0]nonano, **(19)**, e 1,4,8,11-tetrazatriciclo[4,2,4,0]tetradecano, **(20)**, respectivamente. Este também é um novo método sintético para novas aminas heterocíclicas do tipo **(19)** e **(20)**.
3. A energia na faixa das microondas pode ser utilizada nas reações de preparação dos compostos **(2)**, **(10)-(15)**. Embora seja menos eficaz que a energia ultra-sônica, é mais eficiente que o aquecimento convencional.
4. A energia na faixa das microondas apresenta grande eficiência nas metodologias de preparação dos compostos **(21)** e **(22)**, **(23)-(27)** e **(28)**.
5. Um forno de microondas doméstico adaptado pode ser convenientemente utilizado para realizar reações orgânicas.

6. O aplicador monomodo de microondas é a melhor e a mais segura opção de utilização de microondas em laboratórios de Química.
7. O efeito tanto das microondas como do ultra-som na reatividade química é atribuído à existência de pontos com altos valores de pressão e temperatura, associados com a absorção de energia pelo meio, devido à sua permissividade dielétrica, no caso das microondas, e à pressão acústica, no caso do ultra-som.
8. O mecanismo de tautomerização dos 2,2'-bisbenzimidazóis ocorre via um intermediário dipolar, considerando a pequena dependência da barreira energética em função da natureza dos substituintes. Essa tendência observada em RMN dinâmica é corroborada com cálculos semi-empíricos.
9. A menor barreira de energia para o tautomerismo de **(11b)** é resultado da descompressão estérea devido à solvatação da molécula no estado de transição, para formar o intermediário dipolar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REBELO, R.A. *O uso de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas como agentes benzoilantes*. Florianópolis, **1987**. Dissertação (M.Sc. em Físico-Química) – UFSC.
2. REZENDE, M.C.; ZUCCO, C. & MENEGHETI, P. *Synth. Comm.* 17(4): 457-64, **1987**.
3. LIMA, C.F. *Decomposição em meio básico de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas e preparação de deuteroclorofórmio*. Florianópolis, **1986**. Dissertação (M.Sc. em Físico-Química) - UFSC.
4. SALIN, J.R.S. *Reações de 1,1,1-tricloro-2-propanona com nucleófilos nitrogenados e oxigenados*. Florianópolis, **1989**. Dissertação (M.Sc. em Físico-Química) - UFSC.
5. MARQUES, C. A. *Preparação de derivados de 2,2,2-tricloro-1-ariletanonas e 1,1,1-bis-tricloroacetona*. Florianópolis, **1991**. Dissertação (M.Sc. em Química) – UFSC.
6. DALL’OGLIO, E.L. Relatório de Iniciação Científica (CNPq), *Departamento de Química*, UFSC, **1989**.
7. DALL’OGLIO, E.L. *Preparação e caracterização de compostos heterocíclicos nitrogenados*. Florianópolis, **1994**. Dissertação (M.Sc. em Química) – UFSC.
8. Beilsteins Handbuck der Organischen Chimie, Vol.1, 657 (**1918**).
9. SHIMAZAKI, M.; NAMITO, Y.; ITO, R., *Japan Kokai* 7,424,909, (**1974**).
10. BURCHFIELD, H.Z.; SCHULDT, P.H., *J. Agr. Foodchem.*, 6, 106-111 (**1958**).
11. KING, J.R; SIMANTON, W.A.; KRETCHMAN, D.W., *Proc. Florida State Hort. Soc.*, 71, 157-66 (**1959**).
12. KISSA, E. *Anal. Chem.*, 55(8), 1222-5 (**1983**).

13. MIGAICHUK, I.V.; KHASKIN, I., *Zh. Prikl. Khim.*, 50(11), 2599-602 (1977).
14. RUDAVSKII, V.P.; KHASKIN, I.G., *Ukr. Khim. Zh.*, 33(4), 391-4 (1967).
15. KHASKIN, I.G.; MIGAICHUK, I.V., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 51, 2374 (1978).
16. LASKOVICS, F.M.; SCHULMAN, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (20), 6672-7 (1977).
17. BASBY, R.E. and collaborators, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 7, 1427-30 (1980).
18. PANETTA, C.A.; CASANOVA, T.G., *J. Org. Chem.*, 35, 7, 2423 (1970).
19. BARNETT, D.B.; DANB, H.G.; HAUES, N.F.; OTT, D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2282 (1960).
20. MUELLER VON DER HAGGEN, H., Ger. 1,271,100 (1968).
21. KHASKIN, I.G.; MIGAICHUK, I.V., *Zh. Obshch. Khim.*, 53(11), 2499-52 (1983).
22. KHASKIN, I.G.; MIGAICHUK, I.V., *Zh. Obshch. Khim.*, 44(6), 1267-72, (1974).
23. CRAMER, F., *Angew. Chem.*, 72, 7/8, 236, (1960).
24. NIKORONOV, K.V.; GURYLEV, E. A.; KASHAFUTDINOV, G.A.; NIKONENKO, V.A., *Zh. Obshch. Khim.*, 45(2), 292-5 (1975).
25. REZENDE, M.C.; MARQUES, C.A.; DALL'OGGIO, E.L.; ZUCCO, C. *Liebigs Ann./ Recueil*, 925-929, (1997).
26. REZENDE, M.C.; DALL'OGGIO, E.L.; ZUCCO, C., *Tetrahedron Letters*, 37 (30), 5265-5268, (1996).
27. DURDEN, J. A.; HEYWOOD, D. L., *J. Org. Chem.*, 33, 10, 3962 (1968).
28. MADELEINE, M. J.; DAY, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2590 (1954).
29. FIESELMANN, B.F.; HENDRICKSON, D.N.; STUCKY, G.D. *Inorganic Chemistry*, 17 (8), 2078-2084, (1978).
30. BOINNARD, D.; CASSOUX, P.; PETROULEAS, V.; SAVARIAULT, J-M; TUCHAGUES, J-P, *Inorganic Chemistry*, 29, 4114-4122, (1990).
31. MÜLLER, E.; BERNARDINELLI, G.; REEDIJK, J., *Inorganic Chemistry*, 34, 5979-5988, (1995).
32. BATES, G.; PARKER, D.; TASKER, P.A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1117-1125, (1996).
33. ANADI, D. et all, *Transition Met. Chem.*, 21(4), 337-344, (1996).

34. QUAN, P.M. et al., *Can. Pat. Appl.*, 2,062,035, (1993).
35. LAI, C.H. et al., *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.*, 35, 31-44, (1988).
36. HAGA, M.; MATSMURA-INOUE, T.; YAMABE, S. *Inorganic Chem.*, 26(25), 4148-4154, (1987).
37. KONO, J. et al., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 63,180,950, (1988).
38. SAKAMOTO, H.; KANEKO, Y.; NIMOYA, H., *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 62,210,452, (1986); SAKAMOTO, H.; KANEKO, Y.; NIMOYA, H., *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 62,156,654, (1987); SAKAMOTO, H.; KANEKO, Y.; NIMOYA, H., *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 62,187,837, (1987).
39. BERRADA, M.; ANBAOUI, Z.; LAJRHED, N.; KNOUZI, N., *Chem. Mater.*, 9, 1989-1993, (1997).
40. LANE, E. S., *J. Chem. Soc.*, 2238 (1953).
41. ACHESON, R.M. *An Introduction to the chemistry of heterocyclic compounds*, 3 ed. John Wiley & Sons, Inc. (1976).
42. KATRIZTKY, A.R.; REES, C.W. *Comprehensive heterocyclic Chemistry*, vol. 1, 5 e 6; Pergamon Press Ltd. (1984).
43. GRIMMETT, M.R., *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 12, 103 (1970); LUND, H., *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 12, 213 (1970); BUTLER, R. N., *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 21, 323 (1977) and GRIMMETT, M.R., *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 27, 242 (1980).
44. PRESTON, P.N., *Chemical Reviews*, 74, 279 (1974).
45. PRESTON, P.N.; TENNANT, G., *Chemical Reviews*, 72, 627 (1972).
46. POZHARSKÜ, A.F.; GARNOVSKÜ, A.D.; SIMINOV, A.M., *Russ.Chem. Rev.*, 35, 122 (1966).
47. LANE, E. S., *J. Chem. Soc.*, 534 (1955).
48. HOLAN, G.; SAMUEL, E. L.; ENNIS, B. C.; HINDE, R.W. *J. Chem. Soc.*, C-20 (1967).
49. HOLAN, G.; SAMUEL, E. L., *J. Chem. Soc.*, C-25 (1967).
50. ENNIS, B.C.; HOLAN, G.; SAMUEL, E. L., *J. Chem. Soc.*, C-30 (1967).
51. ENNIS, B.C.; HOLAN, G.; SAMUEL, E. L., *J. Chem. Soc.*, C-33 (1967).
52. LIMBACH, H.H.; HENNIG, J.; GERRITZEN, D.; RUMPEL, H. *Faraday*

- Discuss.Chem.Soc.*, 74, 229 (1982); SCHLABACH, M.; WEHRLE, B.; RUMPEL, H.; BRAUN, J.; SCHERER, G.; LIMBACH, H.H., *Ber. Bunsenges.Phys.Chem.*, 96, 821 (1992); HENNIG, J.; LIMBACH, H.H., *J. Magn.Reson.*, 49, 322 (1982); HENNIG, J.; LIMBACH, H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 292 (1984); SCHLABACH, M.; RUMPEL, H.; LIMBACH, H.H., *Angew. Chem., In. Ed. Engl.*, 28, 76 (1989); SCHLABACH, M.; LIMBACH, H.H.; SCHU, A.; BUNNENBERG, E.; TOIF, B.; DJERASSI, C., *J. Am.Chem.Soc.*, 115, 4554 (1993).
53. RUMPEL, H.; LIMBACH, H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5429 (1989); RUMPEL, H.; LIMBACH, H.H., *J. Phys. Chem.*, 93, 1812 (1989).
54. SCHERER, G.; LIMBACH, H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5946 (1989).
55. SCHERER, G.; LIMBACH, H.H., *Croat. Chem. Acta*, 67, 431 (1994).
56. SCHERER, G.; LIMBACH, H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1230 (1994).
57. THOBURN, J.D.; LÜTTKE, W.; BENEDICT, C.; LIMBACH, H.H. *J.Am.Chem. Soc.*, 118, 12459-12460 (1996).
58. RACZYNSKA, E.D., *Anal. Chim. Acta*, 348, 431-441 (1997).
59. LI, G.S.; RUIZ-LÓPEZ, M.F.; MAIGRET, B., *J.Phys.Chem. A*, 101, 7885-7892 (1997).
60. RACZYNSKA, E.D., *J. Chem. Res., (S)*, 705-705 (1998).
61. MASON, T.J.; LORIMER, J.P. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, John Wiley & Sons, (1988).
62. LUCHE, J.-L., *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press, New York, (1998).
63. CRACKNELL, A.P., *Ultrasonics*. Chapter 6, pp. 92-105, Wykenham Publishers, (1980).
64. CURIE, J.; CURIE, P. *Compt. Rend.*, 91, 294, (1880); idem., *ibid.*, 93, 1137, (1881).
65. GALTON, F., *Inquiries into Human Faculty and Development*, Macmillan, (1883).
66. THORNEYCROFT, J.; BARNABY, S.W., *Inst. C. E.*, 122, 51, (1895).
67. FREDERICK, J.R., *Ultrasonic Engineering*, John Wiley, (1965).
68. WEISSLER, A., *J. Chem. Educ.*, 28, (1948).
69. MARK, H., *J. Acoust. Soc. Amer.*, 16, 183, (1945).

70. EL'PINER, I.E., *Ultrasound Physical, Chemical and Biological Effects*, Consultants Bureau. New York, (1964).
71. LUCHE, J.L., *L'actualité chimique*, 21, (1982).
72. BOUDJOUK, P., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 31, 78, (1983).
73. MASON, T.J., *Ultrasonics*, 24, 245, (1986).
74. SUSLICK, K.S., *Modern Synthetic Methods*, 4, 1, (1986).
75. BREMNER, D., *Chem. Br.*, 22, 633, (1986).
76. R. S. C. Sonochemistry Symposium, University of Warwick, (1986); *Ultrasonics*, 1, 25, January, (1987).
77. LORIMER, JP.; MASON, T.J., *J. Chem. Soc., Chem. Soc. Revs*, 16, 239, (1987).
78. LINDLEY, J.; MASON, T.L., *J. Chem. Soc., Chem. Soc. Revs*, 16, 275, (1987).
79. FRY, A.J.; HERR, D., *Tetrahedron Lett.*, 19, 1721, (1978).
80. a) MARGULIS, M.A., *Russ. J. Phys. Chem.*, 50, 1, (1976); b) MAKINO, K.; MOSSOA, M.M. and RIEZ, P., *J. Phys. Chem.*, 87, 1369, (1983); c) HENGLEIN, A. And FISCHER, C.H., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 88, 1196, (1984).
81. VON HIPPEL, A.R., *Dielectric Materials and Applications*, MIT press and John Wiley & Sons, Inc., New York, (1954).
82. METAXAS, A.C.; MEREDITH, R.J., *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd., (1983).
83. DECAREAU, R.V.; PETERSON, R.A., *Microwave Processing and Engineering*, Ellis Horwood Ltd., Chischester, (1996).
84. COMBES, P.F., *Micro-ondes, Lignes, Guides et Cavités*, V.1, Dunod, Paris, (1996).
85. ROUSSY, G.; PEARCE, J.A., *Foundations and Industrial Applications of Microwaves and RF Fields*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (1995).
86. ATKINS, P.W., *Physical Chemistry*, 3th Edition, Freeman Co. New York, (1986).
87. PARTINGTON, J.R., *An Advanced Treatise on Physical-Chemistry*, 2th Edition, Volumes IV and V, Longmans Co. Ltd., (1960).
88. HALLIDAY, D.; RESNICK, R., *Física*, V.3, Cap 30.7, 4ª Edição, Livros Tec., (1984).
89. COLE, K.S.; COLE, R.H., *J. Chem. Phys.* (9), 341, (1941).

90. WEST, A.R., *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, (1991).
91. HUMMEL, R.E., *Electronic Properties of Materials*, 2th Edition, Springer-Verlag, (1992).
92. SALMORIA, G.V. *Application des Microondes à la Chimie Fine et aux Traitement des Materiaux Ceramiques, Polymeres et Bois Mesure des Proprietes Electromagnetiques Pour L'Optimisation et le contrôle des Procédes*. Toulouse-France, (2000). These, INPT-ENSEEIH.
93. WANDERHOFF, J.W., *U.S. Patent*, 3438413, (1969).
94. ABU-SAMRA. A.; MORRIS, J.S., *Anal. Chem.*, (47) 8, 1475 (1975).
95. KINGSTON, H.M.; JASSIE, L B., *Anal. Chem.*, (58), 2534-41 (1986).
96. HESEK, J.A.; WILSON, R.C., *Anal. Chem.*, (46) 8, 1160 (1974).
97. BAGHURST, D.R.; MINGOS, D.M.P., *J. Chem. Comm.*, 329 (1988).
98. GEDAY, R.; SMITH, F., *Tetrahedron Letters*, (27) 3, 279-82 (1986).
99. GIGUERE, R.J.; BRAY. T.L., *Tetrahedron Letters*, (27) 41, 4945-8 (1986).
100. SALMORIA, G.V., *O uso da energia de microondas em reações orgânicas*. Florianópolis, (1996). Dissertação (M.Sc. em Química) –UFSC.
101. BOND. G.; CANDLIN, J. P., *J. Org. Chem.*, (56) 13 13-4 (1991).
102. STRAUSS, C.R.; RANER, K.D., *J. Org. Chem.*, (57) 623 1-4 (1992).
103. SUN, W.; JAHNGEN, G.E., *J. Org. Chem.*, (53) 4414-6 (1988).
104. LENTZ, R.R.; JAHNGEN, G.E., *J. Org. Chem.*, (55) 3406-9 (1990).
105. VILLEMEN, D.; ALLOUM, A.B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 386 (1989).
106. BERLAN, J.L.; EFEUVRE, S., *Tetrahedron Letters*, (32) 21, 2363-7 (1991).
107. WELCH. M.J.; HWANG, D.R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1799 (1987).
108. ABRAMOVITCH, R.A., *Tetrahedron Letters*, (32) 39,5251-4 (1991).
109. WANG, K., CHEM, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,807 (1990).
110. MINGOS, D.M.P.; BAGHURST, D.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,1151 (1992).
111. SALMORIA, G.V.; DALL'OGGIO, E.L.; ZUCCO, C., *Tetrahedron Letters*, 39, 2471-2474 (1998).
112. SALMORIA, G.V.; ZUCCO, C., *Relatório de Iniciação Científica CNPq*, (92-94).

113. DALL'OGGIO, E.L.; REZENDE, M.C.; ZUCCO, C., *Synthetic Communications*, 31(4), 607-613, (2001).
114. RATH, N.; MOHANTY, R.R.; JENA, S., *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 6, 5-8, (1996).
115. LAMAR, F.; SWEETMAN, B.J., *J. Org. Chem.*, 34, 6, 1799-1802, (1969).
116. ATKINS, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6364-6365, (1980).
117. ERHARDT, J.M.; GROVER, E.R.; WUEST, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6365-6369, (1980).
118. CRABB, T.A.; NEWTON, R.F.; JACKSON, D., *Chemical Reviews*, 71, 109-126, (1971).
119. DALL'OGGIO, E.L.; SALMORIA, G.V.; NEVES, A.; ZUCCO, C., *Synthetic Communications*, 31(21), 117-122, (2001).
120. SULZBACHER, M.; BERGMANN, E.; PARISER, E.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2827, (1948).
121. FIFE, T.H.; JAO, L.K., *J. Org. Chem.*, 30, 1492, (1965).
122. CA 64:12585a, (1966).
123. CA 56:10209d, (1962).
124. PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; ENGEL, R.G., *Introduction to Organic Laboratory Techniques a Microscale Approach*, Saunders HBJ, (1990).
125. SALMORIA, G.V.; MARQUIE, J.; AUDHUY-PEAUDECERF, M., 6^{èmes} *Journées de Caractérisation et Matériaux*, 245-248, (2000).
126. DALL'OGGIO, E.L.; SALMORIA, G.V.; GALLARDO, H.; NEVES, A.; REZENDE, M.C.; ZUCCO, C., *J. Phys. Org. Chem.*, 11, 411, (1998).
127. DALL'OGGIO, E.L.; CARO, M.B.; GESSER, J.C.; ZUCCO, C.; REZENDE, M.C., *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 2, 251-259, (2002).
128. GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C., *Ressonância Magnética Nuclear*, Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, (1987).
129. SHANAN-ATIDI, H.; BAR-ELI, K.H., *J. Phys. Chem.*, 74, 961-963, (1970).
130. DEAN, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, (1985).
131. GARG, S.K.; SMYTH, C.P. *J. Phys. Chem.*, 69, 1294, (1965).

