

- 59 Miyajima, G.; Nishimoto, K., *Org. Magn. Reson.*, 6, 313-321 (1974).
- 60 Grutzner, J.B.; Jautelat, M.; Dence, J.B.; Smith, R.A.; Roberts, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7107-7120 (1970).
- 61 Lewis, P.M.E.; Robinson, R., *Tetrahedron Lett.*, 1970, 2783-2787.
- 62 Tanaka, S.; Toda, S.; Nagata, C.; Kanohta, K.; Saito, J.; Mitsui-shi, T.; Hashimoto, S.; Shimizu, Y.; Kitazawa, H., *Bunseki Kagaku*, 21, 1011-1016 (1972).
- 63 Charton, M., em E.B. Roche (ed.), *Design of Biopharmaceutical Properties Through Pro-drugs and Analogs*, American Pharmaceutical Association, Washington, 1977.
- 64 Allred, A.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215-221 (1961).
- 65 Wells, P.R., *Prog. Phys. Org. Chem.*, 6, 111-145 (1968).
- 66 Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. Wiley-Interscience, New York, 1979.
- 67 Juaristi, E., *J. Chem. Educ.*, 56, 438-441 (1979).
- 68 Wolfe, S., *Acc. Chem. Res.*, 5, 102-111 (1972).
- 69 Testa, B., *Principles of Organic Stereochemistry*, M. Dekker, New York, 1979.
- 70 Grant, D.M.; Cheney, B.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5315-5318 (1967).
- 71 Eliel, E.L.; Bailey, W.F.; Kopp, L.D.; Willer, R.L.; Grant, D.M.; Bertrand, R.; Christensen, K.A.; Dalling, D.K.; Duch, M.W.; Wenkert, E.; Schell, F.M.; Cochran, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 322-330 (1975).
- 72 Eliel, E.L.; Rao, V.S.; Vierhapper, F.W.; Juaristi, G.Z.; Kenan Jr, W.R. *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4339-4342.
- 73 Grover, S.H.; Guthrie, J.P.; Stothers, J.B.; Tan, C.T., *J. Mag. Reson.*, 10, 227-230 (1973).
- 74 Stothers, J.B.; Tan, C.T.; Teo, K.C., *J. Magn. Reson.*, 20, 570-574 (1975).
- 75 Olivato, P.R.; Viertler, H.; Wladislaw, B.; Cole, K.C.; Sandorfy, C., *Can. J. Chem.*, 54, 3026-3030 (1976).
- 76 Martins, M.A.P., *Tese de doutoramento*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
- 77 Spiesscke, H.; Schneider, W.G., *J. Chem. Phys.*, 35, 722-730 (1961).
- 78 Lauterbur, P.C., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 70, 841 (1958).

## NOTA TÉCNICA

### CONSTRUÇÃO DE UMA CELA CRIOGÊNICA DE BAIXO CUSTO E SIMPLES DE OPERAR A 77 K.

Yoshitaka Gushikem

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,  
C.P. 6154, 13100 - Campinas (SP)*

A manipulação de substâncias sensíveis ao ar, normalmente exige a utilização de técnicas não convencionais de obtenção de espectros no infravermelho. Mesmo para substâncias não sensíveis ao ar, a utilização de técnicas de pastilhamento em KBr ou emulsão em óleo mineral, traz inúmeros inconvenientes como espalhamento de luz, transparência e resolução das bandas observadas.

A deposição de películas sólidas a 77 K numa janela de CsI, constitui numa técnica altamente vantajosa, pois que o espectro observado corresponde ao da substância "isolada", sem interferência de óleo mineral, sais alcalinos, umidade, etc.<sup>1</sup>.

Na figura 1 (corte YZ) e figura 2 (corte XZ), observamos o detalhe do criostato. O mesmo foi construído em tubo de aço inoxidável sem costura e o "dedo frio" em cobre. O suporte da cela (a), também de cobre, é fixado ao dedo frio através de dois parafusos que não são mostrados na fig. 1 para efeito de clareza. A janela de CsI é fixada ao suporte (a) através de quatro parafusos e o contacto metal-janela é melhorado usando-se Apiezon-M ao invés da película metálica de In.

As janelas de KBr são fixadas e mantidas na abertura (d) (fig. 2) sob vácuo, que é conseguido através da conexão da junta plana (b) à linha de vácuo.

#### Obtenção do Espectro

Numa câmara seca, a amostra é colocada na cavidade do microforno (fig. 3) e o conjunto é introduzido através

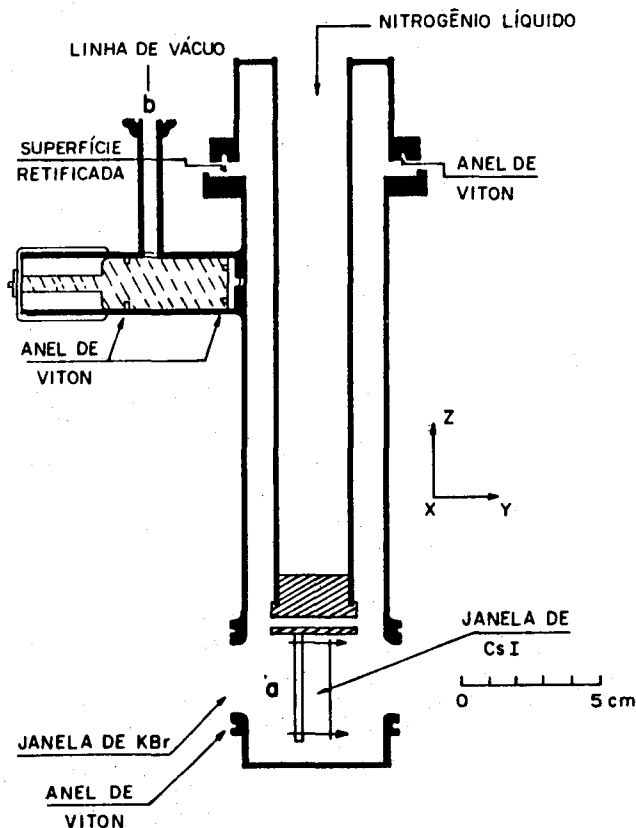


Fig. 1. Vista lateral (plano YZ) do criostato desenhado em escala. Alguns detalhes foram omitidos para efeito de maior clareza (veja texto)

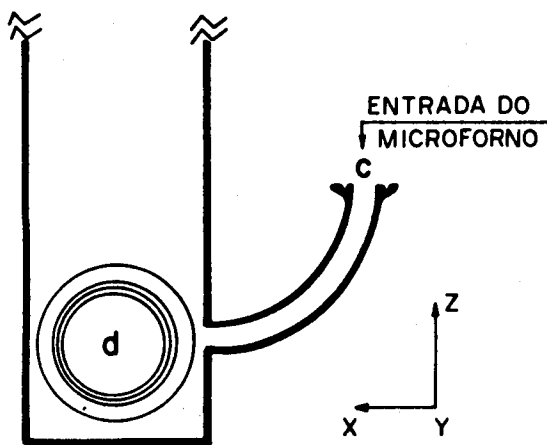


Fig. 2. Vista frontal (plano XZ) do criostato mostrando a entrada do microforno. Desenho na mesma escala da fig. 1

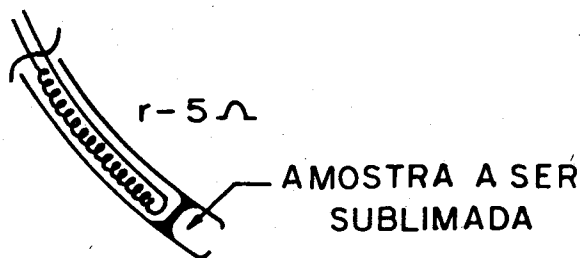


Fig. 3. Desenho do microforno (não está em escala) onde é mostrado em detalhe a colocação da resistência de aquecimento de  $\sim 5 \Omega$ .

de (c) e a parte superior do criostato é girado de tal forma que a cavidade fique a  $45^\circ$  da janela de CsI. O sistema todo, uma vez montado, é submetido ao vácuo durante 1 a 2 horas após o qual o sistema é refrigerado a 77 K. A seguir, a resistência de  $\sim 5 \Omega$  é aquecida pela aplicação de tensão, até que uma quantidade razoável de película sólida tenha se depositado na janela. Neste ponto, a parte superior do criostato é girada de tal forma que a janela de CsI fique perpendicular à radiação incidente a temperatura é elevada lentamente. O processo de recozimento ("annealing") é seguido através de varredura contínua sobre uma determinada banda até que se consiga a máxima intensidade. Este procedimento dispensa o uso de termopares e é altamen-

te conveniente para substâncias pouco voláteis. Na fig. 4, a película depositada a 77 K apresenta a banda  $\nu_{\text{CN}}$  bastante alargada e a medida que a temperatura aumenta, há o recozimento da amostra e a intensificação da banda.

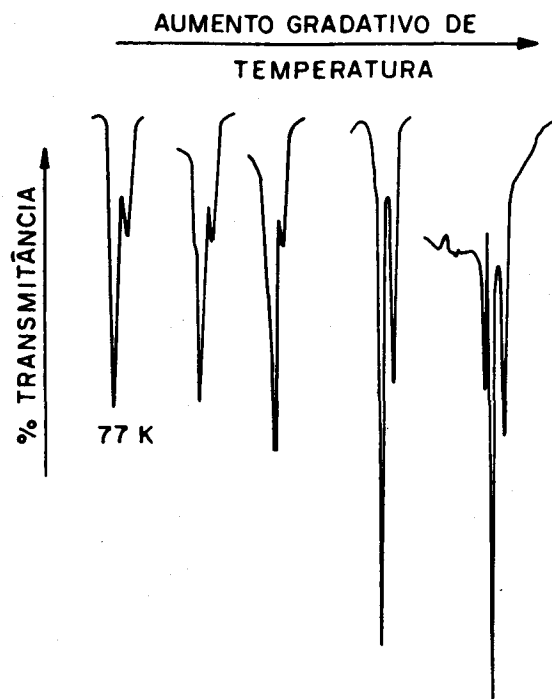


Fig. 4. O recozimento da película sólida pode ser acompanhada a partir da esquerda para a direita: à 77 K a película sólida é mais "amorfa" e a medida que aumentamos a temperatura, ocorre o afinamento das bandas e o recozimento está completo (aproximadamente à temperatura ambiente) quando a intensidade da banda não altera mais (última banda à direita).

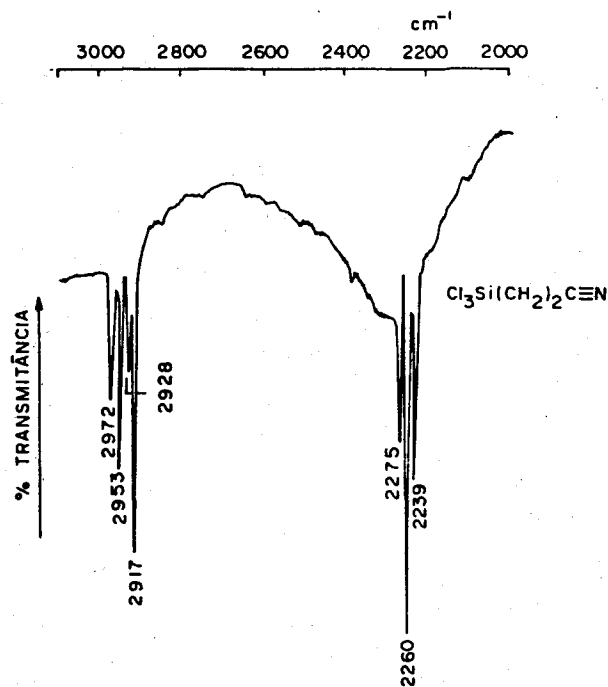


Fig. 5. Espectro registrado a 77 K da amostra recozida.

## Resultados e Discussão

O presente criostato tem uma capacidade de  $98 \text{ cm}^3$  de

nitrogênio líquido e a taxa de evaporação, a pressão menor que  $10^{-5}$  mmHg, pode ser estimada em 40-60  $\text{cm}^3/\text{h}$ .

O presente teste foi realizado com  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ , cujo espectro não pode ser obtido em emulsão de óleo mineral devido a sua alta reatividade com água.

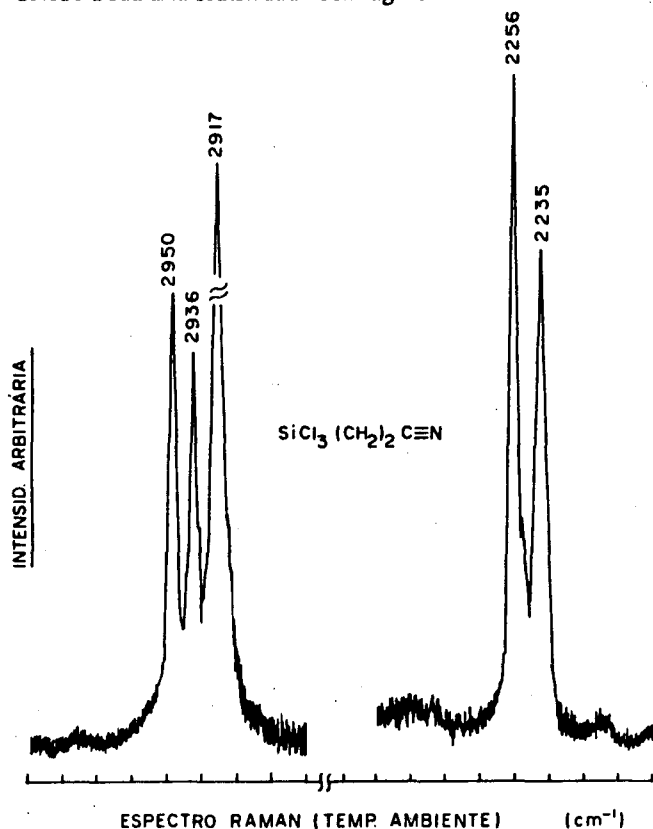


Fig. 6. Espectro do  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  obtido em tubo capilar selado à vácuo.

A fig. 5 mostra o espectro do material recozido e registrado a 77 K. O espectro pode ser comparado com o espectro Raman obtido à temperatura ambiente da amostra selada a vácuo, em tubo capilar (fig. 6).

Como a simetria mais alta possível para esta molécula é  $C_s$ , observamos quatro bandas  $\nu\text{CH}$  em 2972, 2953, 2928 e em 2917  $\text{cm}^{-1}$  ao passo que no Raman, à temperatura ambiente, observamos três bandas em 2950, 2936 e 2917  $\text{cm}^{-1}$ . Na fig. 5 observamos ainda que a banda  $\nu\text{CN}$  está desdobrada possivelmente devido à Ressonância de Fermi<sup>2</sup> desde que duas frequências fundamentais são observadas em 1917  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CC}$ ) e 1331  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_2$ ). Uma terceira banda em 2275  $\text{cm}^{-1}$  é observada no espectro a baixa temperatura e que no entanto não é observada no Raman. Esta terceira banda entretanto, não foi atribuída.

Devido à simplicidade operacional deste criostato, acreditamos que o mesmo seja de alta valia no trabalho de rotina e também, pode ser construído facilmente a baixo custo, por firmas especializadas.

#### Agradecimentos

Desejamos agradecer a FINEP pelo auxílio financeiro e a Cryometal S.A. (Campinas) pela execução do projeto.

#### Referências

- 1 Y. Gushikem e F. Watari, J. Chem. Soc. Dalton, 2016 (1980).
- 2 B. Swanson e D.F. Shriver, Inorg. Chem., 9 1406 (1970).

## NOTA TÉCNICA

### DISPOSITIVO PARA METANAÇÃO EM ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

recebido em 10/4/84

Paulo de Oliveira Fernandes  
Jorge Reis Fleming

Departamento de Materiais  
CEPEL-Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Grupo Eletrobrás)  
C. Postal 2754  
20001 - Rio de Janeiro (RJ)

#### 1. INTRODUÇÃO

Nas análises por cromatografia em fase gasosa de misturas de gases que contenham  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos, é um grande inconveniente o fato de os primeiros não poderem ser detectados por detectores de ionização por chama. Frequentemente o analista é forçado a fazer duas análises da mesma amostra<sup>1</sup>.

Uma das soluções mais úteis para este tipo de problema é o uso de metanadores que convertem o  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  a metano, que pode então ser detectado por ionização de chama<sup>2-4</sup>. Este tipo de dispositivo é de uso corrente, havendo inclusive disponibilidade dos mesmos no mercado nacional.

Durante os trabalhos para o desenvolvimento de uma nova técnica de análise de gases dissolvidos em óleos mine-