

ULTRA-SOM(I): INFLUÊNCIA DO ULTRA-SOM NA QUÍMICA

Jayne Carlos de Souza Barboza e Antônio Aarão Serra
 Unidade de Química Fina - FAENQUIL - Cx.P. 16 - 12600 - Lorena - SP

Recebido em 2/8/91; cópia revisada em 25/6/92

The use of high-intensity ultrasound to initiate or enhance both homogeneous and heterogeneous chemical reactions has been under intense investigation. The results have demonstrated the efficacy of ultrasound in various reactions, and this demonstrates its importance to the chemistry development.

Keywords: Ultrasound; Catalysis; Heterogeneous Systems

1. INTRODUÇÃO

Paul Langevin tem sido considerado o pai do ultra-som¹ porque foi o primeiro (em 1917), a transmitir ondas de som na água do mar. Segundo a literatura², seu trabalho surgiu de uma competição organizada em 1912 para estabelecer um método para detectar icebergs e evitar desastres como o que aconteceu ao Titanic. A primeira aplicação comercial do ultra-som foi na detecção submarina³, conduzindo à morte pequenos peixes. Em 1927, Loomis e cols.^{4,5} observaram, pela primeira vez, os efeitos das ondas ultra-sonoras em sistemas químicos e biológicos. Entretanto, a técnica só começou a ser utilizada a partir do desenvolvimento dos transdutores piezoelétricos. Em 1950, foram comercializados os primeiros aparelhos geradores de ondas ultra-sonoras, o que possibilitou estudar o efeito destas ondas sobre sistemas químicos. O estudo da influência das ondas ultra-sonoras sobre sistemas químicos é denominado *Sonoquímica* e a aplicação destas ondas *Sonicação*.

A ciência do ultra-som pode ser convenientemente dividida em duas principais áreas: alta potência e baixa potência. As ondas ultra-sonoras de alta potência (<1W a milhares de W.cm⁻²) causam permanente mudança física e química porque produzem cavitação e microfluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás⁶. A tabela I mostra algumas aplicações das ondas ultra-sonoras de alta potência.

Tabela I. Aplicação das ondas ultra-sonoras de alta potência

Área	Aplicação
Biologia	Homogeneização, rompimento de células, esterilização, extração em plantas.
Engenharia	Limpeza de metal, soldagem, teste de fadiga, refinamento de metal em pedaço, perfuração.
Geologia	Localização de mineral e depósito de óleo, estabelecimento de profundidade.
Industrial	Filtração, cristalização, dispersão de sólidos, crescimento de cristais, degaseificação, produção de pó, tratamento de suspensão mineral, emulsificação, etc.
Medicina	Esterilização, fisioterapia, inalações.
Física	Cavitação, fenômeno de ondas acústicas, velocidade do som.
Polímeros	Polimerização, despolimerização, degradação de peso molecular.

As ondas ultra-sonoras de baixa potência, com frequência maior que 20 KHz, são usadas em muitos campos da ciência, engenharia e medicina para testes e diagnósticos técnicos. Estas ondas ultra-sonoras são empregadas em exames de fetos, inspeções de soldas, medidas de espessuras. Também são usadas por morcegos, pássaros noturnos e animais marinhos, para sua localização através do eco.

2. ORIGEM DO EFEITO DAS ONDAS ULTRA-SONORAS

2.1. Aparelhos Geradores de Ondas Ultra-Sonoras

Existem, basicamente, dois tipos distintos de aparelhos geradores de ondas ultra-sonoras: o "banho" - normalmente utilizado para limpeza de material - e a "sonda" - normalmente utilizada em laboratório de microbiologia para rompimento de células. Nestes, a fonte de energia ultra-sonora é uma cerâmica piezoelétrica disposta entre duas chapas metálicas. Este sistema constitui o transdutor piezoelétrico (Figura 1).

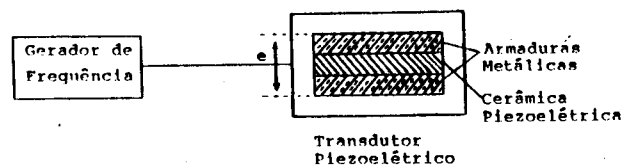


Figura 1. Transdutor piezoelétrico

O gerador de frequência transmite um sinal à cerâmica piezoelétrica, que transforma ondas elétricas em ondas mecânicas; as chapas metálicas amplificam estes sinais; o transdutor transmite os impulsos ultra-sonoros ao meio reacional.

A frequência (F) do sinal máximo é função da ressonância do transdutor piezoelétrico e está relacionada com a espessura (e) (equação 1). Como a espessura é invariável, cada aparelho trabalha com frequência inalterável.

$$e = \lambda/2 \quad F = C/\lambda \quad \boxed{F = C/2e} \quad \text{Eq.1}$$

No "banho", o transdutor é diretamente preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultra-sonora é transmitida através de um líquido, normalmente água (Figura 2). Neste caso, há muita dispersão de energia ultra-sonora e, conseqüentemente, menor influência nos sistemas reacionais.

A "sonda" encontra-se fixada na extremidade do amplificador do transdutor, em contato direto com o sistema reacional e, por isto, é mais eficiente (Figura 3).

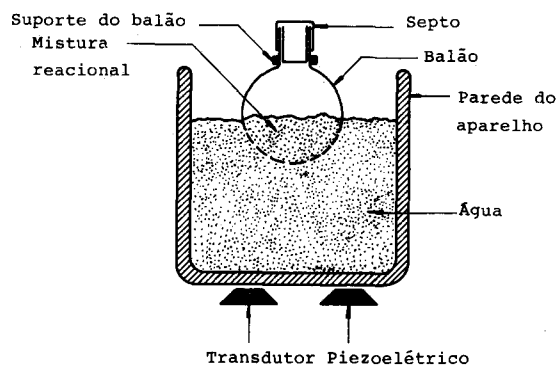


Figura 2. Banho

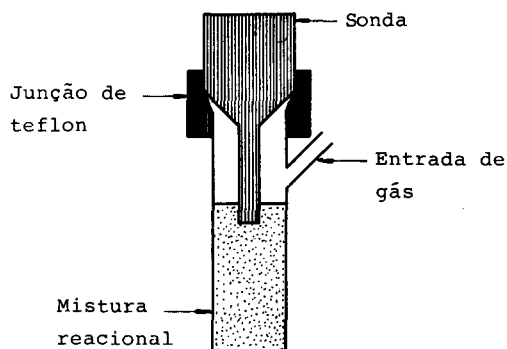


Figura 3. Sonda

O efeito das ondas ultra-sonoras resulta em mudanças físicas e químicas. O desenvolvimento de sistemas químicos, sob influência destas ondas ultra-sonoras, está relacionado com o fenômeno denominado *Cavitação*.

2.2. Interação das Ondas Ultra-Sonoras com o Sistema Reacional

A propagação das ondas ultra-sonoras no meio reacional origina uma variação de pressão, a qual é responsável pela cavitação. Cavitação é a criação e implosão de microbolhas de gás no centro de um líquido. A variação de pressão cria, em um ponto do líquido, momentos de compressão e decompressão alternados (Figura 4). Se houver uma diminuição de pressão suficiente, pode-se observar a formação de bolhas no centro do líquido, devido ao rompimento das forças de coesão molecular. Dois elementos são importantes no processo: a presença de gás dissolvido, o qual enche as bolhas, e a presença de partículas em suspensão, que diminuem a força de coesão molecular.

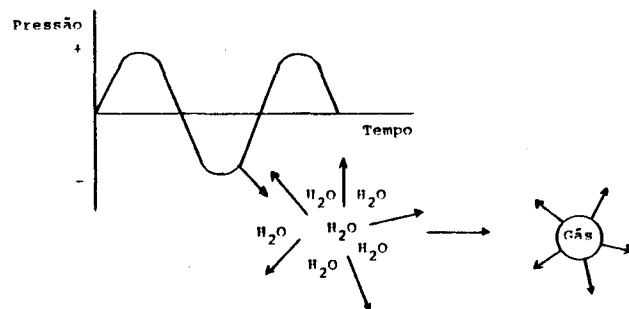
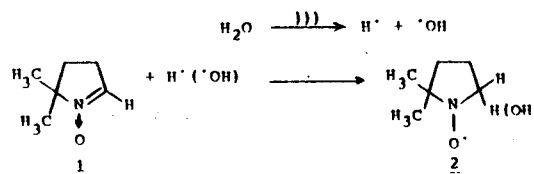


Figura 4. Formação da bolha

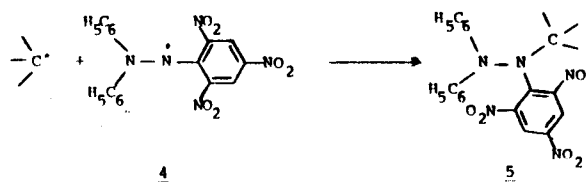
A cavitação acústica envolve três estágios^{7,8}; formação de núcleos de cavitação (formação de bolhas de ar próximas das superfícies irregulares de pequenas partículas sólidas presentes como, por exemplo, impurezas), crescimento das bolhas e violenta implosão.

Uma vez iniciada a cavitação, dois tipos de bolhas podem ser formadas⁷: as bolhas de cavitação estáveis, que oscilam periodicamente no meio e possuem tempo de vida grande, de alguns ciclos. Seu volume cresce por penetração de gás dissolvido no meio, quando na fase de decompressão. Se atingirem uma dimensão crítica, podem tornar-se transitórias; e as bolhas de cavitação transitórias, que possuem tempo de vida curto, de poucos ciclos. Seu volume cresce por penetração do gás dissolvido, quando na fase de decompressão e elas implodem na fase de compressão, quando alcançam uma dimensão crítica. São as responsáveis pela cavitação.

No momento da implosão das bolhas, há formação de ondas de choque e na fase final esperam-se, no centro da bolha, temperatura e pressão muito elevadas, da ordem de ~ 10.000° K e 1.000 atm⁸. Estas alta temperatura e pressão alcançadas são a origem da formação de radicais, os quais foram detectados, na água, com auxílio de nitrona⁹ (1) (esquema 1). Os íons nitroxídicos (2) foram detectados por RPE (Ressonância Paramagnética de Elétrons). Em sistemas não aquosos os radicais (3) foram detectados a partir da utilização de radicais difenilpicrilhidrazina (DPPH)¹⁰ (4), originando o produto (5) (esquema 2).



Esquema 1



Esquema 2

Suslick e cols.¹¹ demonstraram a existência de duas regiões de reatividade sonoquímica quando estudaram a influência das ondas ultra-sonoras em meio homogêneo (Figura 5). Uma corresponde à fase gasosa dentro da bolha e a outra é uma fina camada líquida em volta da bolha. Estes autores determinaram experimentalmente a temperatura efetiva de cada zona de reação (5200 ± 650°K dentro da cavidade gasosa e ~ 1900°K dentro da camada líquida limitante).

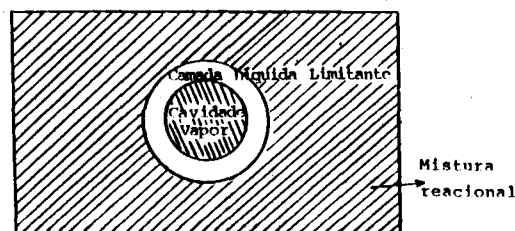


Figura 5. Modelo de duas zonas de reação sonoquímica

A zona gasosa de reação foi denominada de "ponto quente" ("hot spot"). Os autores também concluíram que a destruição da bolha se inicia no "ponto quente" e, conseqüentemente, a eficiência da implosão das bolhas depende da volatilidade do solvente.

Nos sistemas heterogêneos, na interface sólido-líquido, a natureza da destruição das bolhas se apresenta diferente. A destruição se faz de forma não simétrica, dando origem a um jato de líquido dirigido para a superfície sólida^{12,13} (Figura 6).

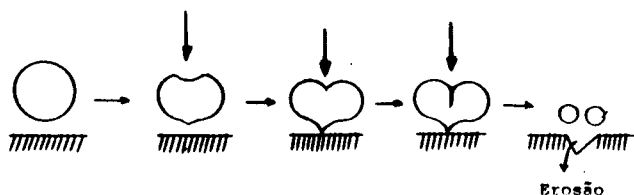


Figura 6. Destruição da bolha próxima da superfície sólida

Este jato de líquido pode causar erosão localizada e, provavelmente, é o responsável pela corrosão na extremidade da "sonda" e do "banho". Além disso, microfluxos de líquidos são formados devido à absorção de grande quantidade de energia vibracional dentro de pequeno volume, com pouco ou nenhum aquecimento associado. Isto favorece o transporte de massa entre a fase líquida e a superfície sólida, contribuindo para a aceleração da velocidade da reação, observada em muitos casos.

3. EMPREGO DAS ONDAS ULTRA-SONORAS NA QUÍMICA

As primeiras tentativas para colocar em evidência o papel específico das ondas ultra-sonoras na química foram realizadas através de várias reações em meio aquoso¹⁴⁻²² como, por exemplo, reações de adição, hidratação, hidrólise de ésteres e acetais, oxidações, ruptura de ligações carbono-carbono e carbono-halogênio, reduções, rearranjos, polimerizações e despolimerizações. Os primeiros resultados apresentaram efeitos modestos ou complexos, sem grande interesse para a química.

No final dos anos 70, o interesse pela sonoquímica ressurgiu, devido, em grande parte, aos resultados provenientes de tentativas de se entender o fenômeno. O efeito das ondas ultra-sonoras começou a ser observado em sistemas homogêneos não aquosos^{23,24}. Nessa época, as pesquisas começaram a ser orientadas para sistemas heterogêneos.

Nos sistemas heterogêneos foram primeiro observados os efeitos emulsificantes e homogeneizantes das ondas ultra-sonoras, como a formação rápida de emulsões água-óleo. Com o aumento do emprego do ultra-som, foram constatados fenômenos tais como rompimento de células vivas, dispersão de tecidos biológicos e limpeza de superfícies. Não é de se estranhar que as ondas ultra-sonoras sejam empregadas tanto por biólogos e enzimatistas como pelas indústrias de alimentação (fabricação de maionese), na mecânica em geral (limpeza de superfícies), etc.

Nos sistemas homogêneos, as ondas ultra-sonoras foram empregadas para se estudar sua influência na água pura e no meio aquoso, o que era de se esperar, uma vez que a água está presente em todos os sistemas biológicos. A sonólise da água foi estudada de forma aprofundada²⁵⁻²⁸. Também estudou-se a sonólise de derivados halogenados²⁹⁻³¹ e não halogenados³²⁻³⁶ em meio aquoso e a sonólise em meio não aquoso³⁷⁻³⁹.

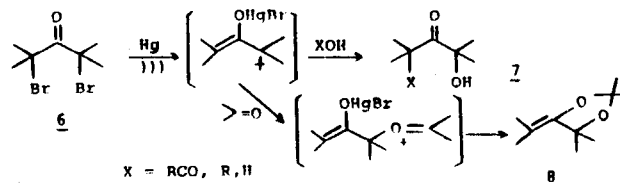
Por serem os sistemas heterogêneos os responsáveis por grande parte dos sistemas químicos, acredita-se ser necessário detalhar alguns resultados.

3.1. Sistemas Heterogêneos

Os principais fenômenos físicos, responsáveis pela eficiência das ondas ultra-sonoras, evidenciados a partir de numerosos estudos, são: criação de emulsão na interface líquido-líquido; erosão cavitacional e limpeza da interface sólido-líquido; produção de ondas de choque suscetíveis de provocar defeitos e deformações na superfície sólida; crescimento de superfícies devido à fragmentação de sólidos; e favorecimento do transporte de massa devido à turbulência e aos micromovimentos simultâneos. Considerando que muitas reações desenvolvidas em sistemas heterogêneos apresentam problemas particulares, como o estado da superfície, a dispersão, a acessibilidade de um reagente, o contato na interface, e que alguns destes fatores são limitantes do ponto de vista da reprodutibilidade da reação, rendimento, estereoquímica, tempo de reação, etc., vê-se a necessidade de eliminar estas dificuldades ou parte delas. A idéia de vencer tais dificuldades empregando a irradiação ultra-sonora constitui, atualmente, uma das vias em maior desenvolvimento na sonoquímica.

3.1.1. Sistemas Heterogêneos Líquido-Líquido

Uma das grandes utilizações industriais das ondas ultra-sonoras em sistemas heterogêneos líquido-líquido é observada na emulsificação. Os primeiros estudos foram realizados na emulsificação do mercúrio com muitos líquidos⁴⁰⁻⁴². O emprego destas emulsões em química foi descrito nos trabalhos de Fry e cols.⁴³⁻⁴⁶, que estudaram a síntese sonoquímica de α -alcoxicetonas (7) ou dioxolonas (8) a partir de α , α' -dibromocetonas (6) e mercúrio (esquema 3).



Esquema 3

O emprego das ondas ultra-sonoras proporcionou vantagens significativas ao sistema reacional: as dispersões de mercúrio reagiram rapidamente mesmo com cetonas estericamente impedidas. As dioxolonas insaturadas (8), normalmente difíceis de ser sintetizadas, foram obtidas em um única etapa e com menor tempo de reação.

Entre outras aplicações similares, o ultra-som proporcionou melhorias na hidrólise alcalina de ésteres aromáticos⁴⁷ e de nitrilas⁴⁸. Neste último caso, o emprego das ondas ultra-sonoras aumentou o rendimento da reação em um fator de até 7 vezes.

3.1.2. Sistemas Heterogêneos Sólido-Líquido

Nestes sistemas, dois tipos de reação foram realizados sob a influência das ondas ultra-sonoras: reações não organometálicas e reações onde ocorrem formações de organometálicos.

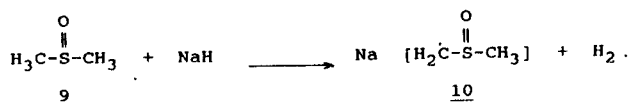
3.1.2.1. Reações Não Organometálicas

As primeiras utilizações do ultra-som em sistemas heterogêneos sólido-líquido foram realizadas para preparar reagentes não organometálicos, os quais foram empregados no desenvolvimento de diferentes tipos de reações.

a - Reações de substituição:

a.1 - Preparação de Metil-1-Isoquinolina (11)

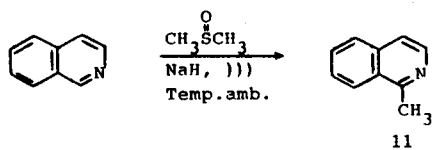
Sjoberg⁴⁹, em 1966, empregou o método ultra-sonoro para desprotonar dimetilsulfóxido (9) em presença de hidreto de sódio (esquema 4).



Esquema 4

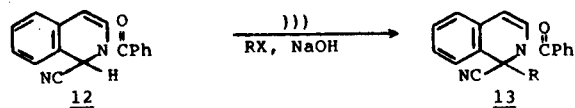
O carbânion metilsulfinil (10) obtido pode ser guardado mais de dois meses sem sofrer decomposição, o que contrasta com a fragilidade deste reagente quando preparado por método clássico. Este carbânion é usado rotineiramente em síntese orgânica, como base não nucleofílica.

Esquerre e Builla⁵⁰, recentemente, utilizaram este reagente para preparar metil-1-isoquinolina (11), com rendimento considerável (esquema 5).



Esquema 5

Derivados da isoquinolina (12) foram alquilados, sob sonicação, em presença de catalisador de transferência de fase⁵¹ (esquema 6).



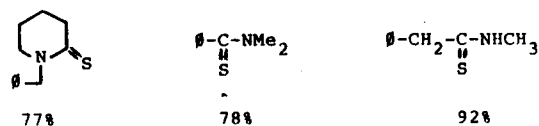
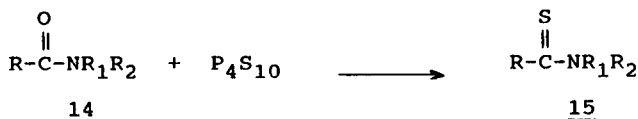
X=Cl → R=PhCH ₂	: 50-60%
=p-ClC ₆ H ₄ CH ₂	: 26-50%
=p-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	: 46-76%
X=Br → =p-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	: 40-50%

Esquema 6

Nestas condições observou-se elevação dos rendimentos dos produtos (13) e redução do tempo de reação (2 horas para 20 minutos).

a.2 - Preparação de Tioamidas:

A preparação de tioamidas (15), a partir de pentassulfeto de fósforo sólido e amidas correspondentes (14)⁵², sob influência das ondas ultra-sonoras (esquema 7), mostrou resultados interessantes, como melhoria das condições experimentais (temperatura, tempo de contato) e redução da quantidade de reagente. Estas condições reacionais mostraram-se úteis para preparar tioamidas em sistemas que possuem outros grupos sensíveis.



a) Refluxo, THF, excesso P₄S₁₀, tempo prolongado
b)))) , 30 a 40°C, THF, 1 a 1,5 eq. de P₄S₁₀, 1 a 2h

Esquema 7

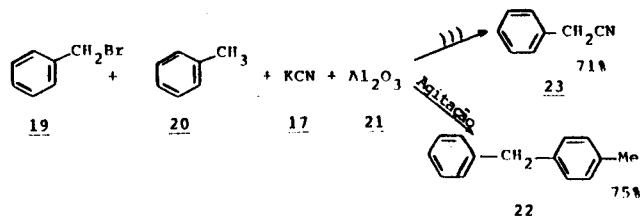
a.3 - Preparação de Cianetos

Ando e cols.⁵³, ao observarem a eficiência das ondas ultra-sonoras em reações heterogêneas de um sal inorgânico, em meio orgânico, obtiveram um método conveniente para preparar cianeto de acila aromático e heteroaromático (18) a partir do cloreto de acila (16) com cianeto de potássio sólido (17), sob sonicação (esquema 8).



Esquema 8

A extensão desta reação ao brometo de benzila (19) mostrou um caso raro e não explicável de impedimento da reação, dependendo do caminho escolhido⁵⁴ (esquema 9):

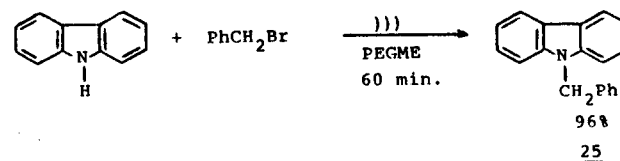


Esquema 9

sob sonicação, a reação entre o brometo de benzila (19) e o cianeto de potássio (17), em presença de alumina (21) e solvente aromático (20), fornece o cianeto de benzila (23). Entretanto, sob agitação mecânica, obtém-se o diarilmetano (22), através de uma reação de Friedel-Crafts com o solvente (20). Estes resultados mostram que as ondas ultra-sonoras aumentam a nucleofilicidade do íon cianeto para a superfície da alumina. Se não houver cianeto presente o ultra-som também acelera a reação de Friedel-Crafts.

a.4 - N-alkilação de Aminas

Davidson e cols.⁵⁵ empregaram as ondas ultra-sonoras para realizar N-alkilação de aminas (indol, carbazol, difenilamina) em presença de haletos de alquila, usando haletos de alquila-mônio ou polietilenoglicol metil éter (PEGME) como catalisador de transferência de fase (esquema 10).



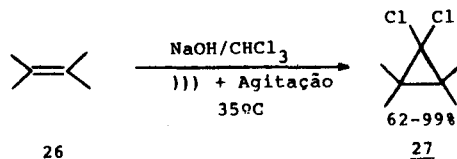
Esquema 10

Reagindo o carbazol (24) com brometo de benzila (19) obtiveram 50% do produto (25) após 8 horas sob agitação e 96% após 1 hora sob sonicação.

b - Reações de Adição

b.1 - Adição de Diclorocarbeno

O emprego das ondas ultra-sonoras na preparação de diclorocarbeno substituiu a catálise por transferência de fase⁵⁶. Sob sonicação e agitação simultânea do sistema bifásico hidróxido de sódio-clorofórmio, pode-se preparar o diclorocarbeno que se adiciona, em seguida, aos alquenos 26, dando origem ao diclorociclopropano correspondente 27, com excelente rendimento⁵⁷ (esquema 11).

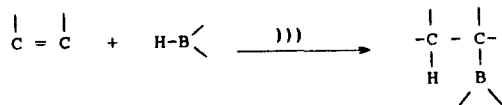


Esquema 11

A seletividade deste processo é muito semelhante à do método que emprega KOC(CH₃)₃/CHCl₃ a -15°C⁵⁸.

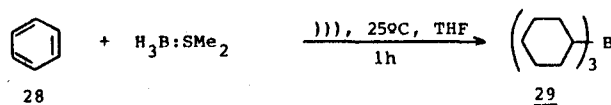
b.2 - Hidroboração

Brown e Racherla⁵⁹⁻⁶¹ observaram o efeito das ondas ultra-sonoras na hidroboração (esquema 12).



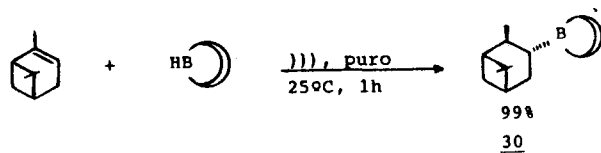
Esquema 12

Os maiores efeitos sobre a velocidade da reação foram observados nas hidroborações heterogêneas. Na preparação do tricicloexilborano⁶² (29), a partir da hidroboração do cicloexano (28) com H₃B·SMe₂ em tetrahydrofurano (esquema 13), há formação do dicloroexilborano insolúvel, seguida de uma lenta reação deste com uma terceira molécula de olefina. Esta etapa necessita de 24 horas a 25°C, porém, sob sonicação, este tempo é reduzido para 1 hora.



Esquema 13

O alpino-borano⁵⁹ (30), reagente quiral muito útil na redução assimétrica de cetonas α, β-acetilênicas e outros compostos carbonílicos pró-quirais, pode ser preparado em 1 hora a 25°C quando sob sonicação (esquema 14).

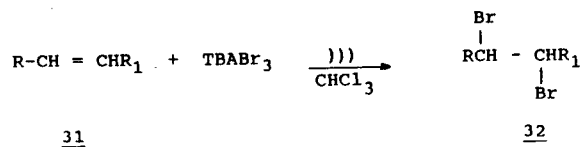


Esquema 14

Em condições normais necessita-se de 12 horas a 65°C em presença de THF ou 5 horas a 65°C, sem solvente.

b.3 - Adição à Dupla Ligação C=C

Berthelot e cols.⁶³ empregaram ondas ultra-sonoras na bromação vicinal de alquenos substituídos (31), em presença de tribrometo de tetrabutilamônio (TBABr₃) (esquema 15).

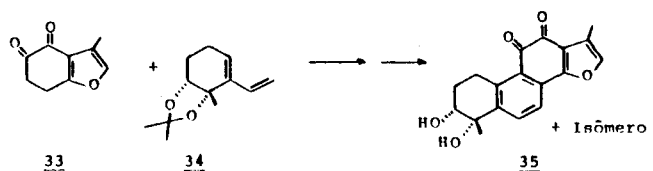


Esquema 15

A estereoadição nesta bromação permaneceu anti (32). Nas condições reacionais descritas houve aceleração da reação e rendimentos quantitativos, como, por exemplo, para o substrato trans-estilbeno (700 → 120 minutos e 78 → 98%); para a benzilidenoacetofenona (1500 → 240 minutos e 66 → 97%).

b.4 - Cicloadição

Snyder e cols.⁶⁴⁻⁶⁷ empregaram ondas ultra-sonoras em reações de cicloadição de Diels-Alder. Os autores sintetizaram metabólitos biologicamente ativos que compõem o medicamento tradicional chinês "Dan Shen", preparado a partir de raízes da espécie *Salvia miltiorrhiza* Bunge. Sob sonicação houve favorecimento da reação e da formação dos regioisômeros do produto natural. Os metabólitos foram sintetizados a partir da exploração da dienofilicidade da o-quinona (33) com dienos apropriados (34), como, por exemplo, a síntese do (±) transindiol B (35) (esquema 16).

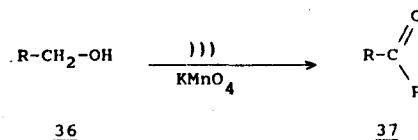


Benzeno, refluxo, 8 h	15% (1:1)
10 Kbar, tolueno, agit., 1h	73% (7:1)
))) , 45°C, 2 h.	76% (5:1)

Esquema 16

c - Reações de Oxidação

Yamawaki e cols.⁵⁹ estudaram reações de oxidação de álcoois (36) em cetonas ou aldeídos (37) em presença de permanganato de potássio (esquema 17).

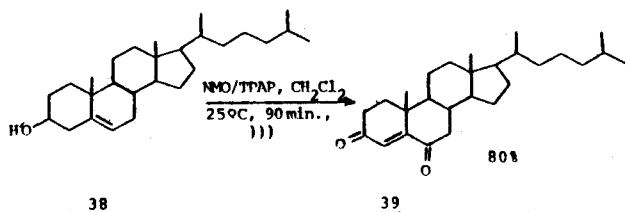


Esquema 17

Os rendimentos, empregando-se solventes como benzeno ou hexano, na maioria dos casos, foram superiores a 80% sob sonicação e inferiores a 15% em sua ausência. Adams e Luzio⁶⁹ utilizaram o sistema reacional PCC/sílica gel/ondas ultra-sonoras para promover este mesmo tipo de reação. O re-

gente PCC, também conhecido como reagente Corey-Suggs, é empregado junto com sílica gel, que adsorve o cromo reduzido. Em presença das ondas ultra-sonoras, que ativam a sílica gel e aceleram a solubilização do oxidante, foi possível empregar menos PCC (1,2 a 1,5 eq. no lugar de 1,5 a 2,0 eq.) e reduzir o tempo de reação.

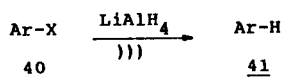
A utilização de complexos de rutênio sob sonicação fornece um método conveniente para oxidar sistemas homoalifáticos de esteróides. Miranda Moreno e cols.⁷⁰ utilizaram o perrutenato de tetra-n-propilamônio (TPAP) associado com N-óxido de 4-metilmorfolina (NMO) para catalisar a oxidação do colesterol (38) sob sonicação (esquema 18). O produto (39) foi obtido com 80% de rendimento.



d - Reações de Redução

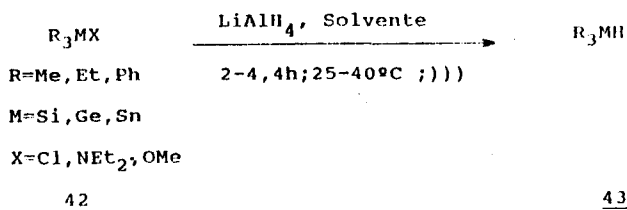
d.1 - Redução de Haletos de Arila

Hidreto de lítio e alumínio (LiAlH₄) reduz haletos de arila (40) somente sob refluxo⁷¹ porém, sob sonicação à temperatura ambiente, é um excelente redutor^{71,72} (esquema 19). Empregando p-bromoanisol ou p-bromotolueno, Han e Boudjouk⁷² prepararam o areno (41) correspondente com rendimento superior (35 → 70% e 20 → 97%, respectivamente) e redução do tempo de reação (24 → 7h e 24 → 5h, respectivamente).



d.2 - Redução de Derivados do Grupo 14 (Si, Ge, Sn)

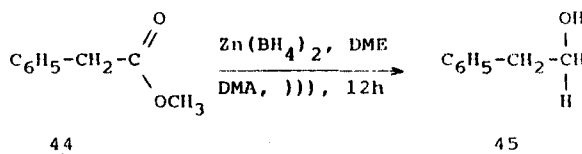
Sob sonicação, a reatividade do hidreto de lítio e alumínio permite que ele reduza halo, alcoxi e amino derivados de silício, germânio e estanho (42), em solventes não polares tais como hexano e pentano⁷³ (esquema 20).



Os produtos de redução (43) foram obtidos com rendimentos variando entre 80 e 95%. Estes sistema reacional normalmente requer solventes doadores de elétrons tais como éter dietílico ou tetraidrofuran. Na ausência de ondas ultra-sonoras nenhum derivado é reduzido.

d.3 - Redução de Ésteres:

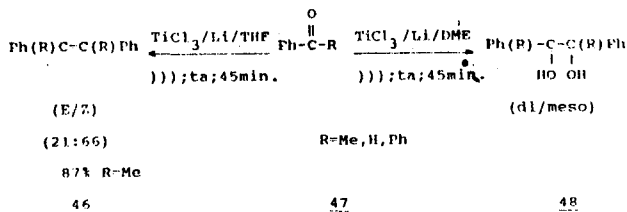
Ranu e Basu⁷⁴ desenvolveram um método seletivo para reduzir ésteres carboxílicos alifáticos (44) (esquema 21).



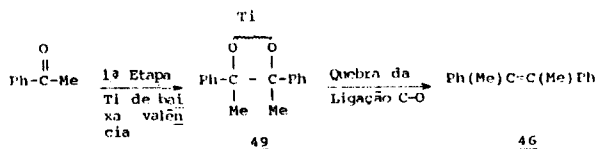
Sob sonicação esta redução ocorre em presença de solução de boridreto de zinco em 1,2-dimetoxietano (DME). O produto (45) foi obtido com rendimento quantitativo. A adição de gotas de N,N-dimetilanilina (DMA) acelera a reação. Ésteres carboxílicos aromáticos não sofrem redução.

d.4 - Redução de Aldeídos e Cetonas

Nayak e Banerji⁷⁵ empregaram ondas ultra-sonoras para preparar titânio de baixa valência e, em seguida, o utilizaram na redução sonoquímica de aldeídos e cetonas (47) (esquema 22).



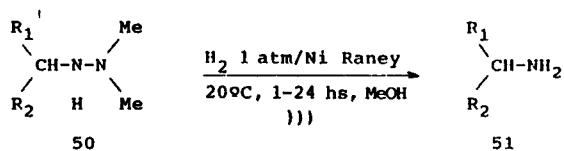
Na ausência de ondas ultra-sonoras o produto (46) (R=Me) foi obtido com 52% de rendimento (predominando o isômero Z) e o (48) com 25% (predominando o isômero dl). Observando a influência do solvente no sistema reacional, os autores constataram que em presença de THF as ondas ultra-sonoras aceleram a desoxigenação, facilitando a quebra das duas ligações carbono-oxigênio do intermediário pinacolado (49), fornecendo apenas o produto (46) (esquema 23).



A presença de solvente não polar como hexano ou benzeno não favorece a redução do titânio sob sonicação e, consequentemente, não ocorre a reação de redução. A presença de solvente polar aprótico, como DME, fornece apenas o produto (48) com 75% de rendimento. Este resultado pode ser explicado pela formação do anel de 5 membros (49) em DME, termodinamicamente mais estável comparado ao formado em THF, dificultando a quebra da ligação carbono-oxigênio para formar o produto (46).

e - Reação de Quebra da Ligação N-N

Alexakis e cols.⁷⁶ empregaram ondas ultra-sonoras na hidrogenólise de hidrazinas (50), dando origem à formação de aminas (51) (esquema 24).

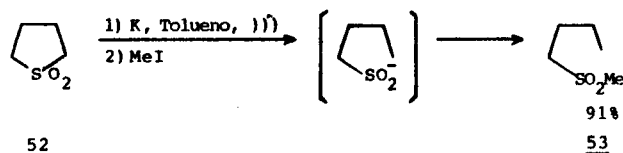


Esquema 24

As principais vantagens observadas foram: a reação se completa em poucas horas; não é necessário aquecimento; pressão atmosférica é suficiente; obtêm-se bons resultados mesmo com hidrazina estericamente impedida; não ocorre racemização; não ocorre hidrogenação de anéis aromáticos.

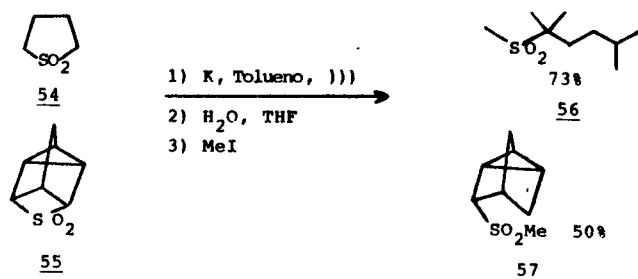
f - Reação de Quebra da Ligação C-S

Chou e You⁷⁷ empregaram ondas ultra-sonoras na dessulfonilação de sulfonas cíclicas (52), dando origem à formação de sulfonas acíclicas (53) com bom rendimento (esquema 25).



Esquema 25

Esta reação não ocorre com velocidade suficiente na ausência de ondas ultra-sonoras, mesmo em presença de diferentes redutores ativos⁷⁸. Os autores empregaram o método de dispersão de potássio sob sonicção desenvolvido por Luche e cols.⁷⁹. Ampliando o estudo deste sistema, Chou e cols.⁸⁰ observaram que a adição de gotas de uma solução de água em THF acelera a reação de quebra da ligação C-S das sulfonas (54) e (55), que não reagem em meio anidro (esquema 26).



Esquema 26

Os produtos (56) e (57) foram obtidos com rendimentos consideráveis. Neste sistema ocorre um processo direto de transferência de próton, uma vez que a água é uma melhor fonte de próton, uma vez que a água é uma melhor fonte de próton. Entretanto, a presença de água no sistema diminui a importância das ondas ultra-sonoras, porque a reação se desenvolve em sua ausência, porém, com rendimentos inferiores.

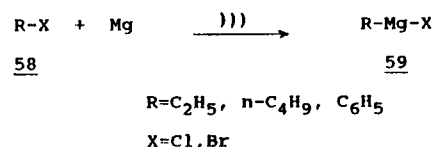
3.1.2.2. Reações organometálicas:

Os estudos realizados sobre o efeito das ondas ultra-sonoras nos sistemas heterogêneos sólido-líquido constituem atual-

mente objeto de intensa atividade, pois os metais são sólidos particularmente úteis em síntese orgânica. O extraordinário potencial sintético dos organometálicos impulsiona cada vez mais o estudo das reações sonoquímicas que levam à sua formação. Os organometálicos gerados "in situ" são sempre condensados com os eletrófilos presentes no meio reacional. As reações que necessitam utilizar reagentes sólidos apresentam diversos inconvenientes que limitam ou inibem seu desenvolvimento. Podem-se citar, por exemplo, as impurezas da superfície do metal, sua pequena relação superfície/peso (pequena superfície de contato) e a presença de substâncias que se aglomeram na superfície do metal antes e durante as reações. Estes fatores interferem consideravelmente nos processos que ocorrem na interface sólido-líquido.

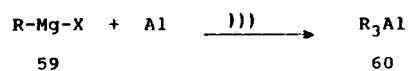
O emprego das ondas ultra-sonoras aparece como a técnica por excelência para estimular a reatividade de sólidos, graças à limpeza permanente de suas superfícies e à dispersão no meio reacional de finas partículas extremamente reativas.

As primeiras utilizações das ondas ultra-sonoras na preparação de organometálicos foram descritas por Renaud⁸¹, em 1950. O autor empregou metais dos grupos principais (lítio, magnésio, alumínio) e haletos orgânicos (58). Nestas condições foi possível preparar o reagente de Grignard (59) em solvente não anidro (esquema 27).



Esquema 27

Compostos organolítio foram preparados rapidamente em éter dietílico, e compostos organoalumínio (60) foram preparados a partir do alumínio em pó e reagente de Grignard (59) (esquema 28) sem precisar empregar a mistura alumínio-magnésio.



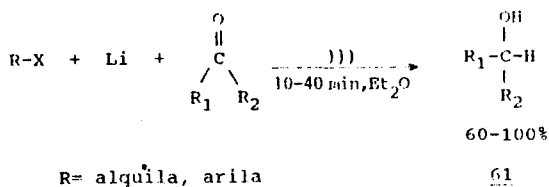
Esquema 28

Apesar dos resultados, nas últimas três décadas houve apenas um modesto aumento do uso das ondas ultra-sonoras pelos químicos de síntese. Em 1980, Luche e Damiano⁸² empregaram ondas ultra-sonoras para acelerar reações de troca lítio-bromo e deram início ao recente interesse neste campo. Atualmente, as ondas ultra-sonoras estão sendo empregadas nos mais distintos tipos de reações que envolvem compostos organometálicos.

a - Reações de Adição

a.1 - Reações de Adição 1,2

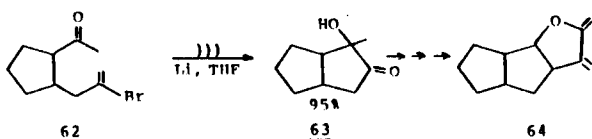
Em 1980, Luche e Damiano⁸² descreveram os efeitos benéficos das ondas ultra-sonoras sobre as reações de troca lítio-bromo desenvolvidas na reação de Barbier. Utilizando um aparelho gerador de ondas ultra-sonoras de baixa energia ("banho"), obtiveram excelentes resultados ao desenvolverem o sistema de Barbier modificado (esquema 29): maior rendimento em produto de adição (61), redução significativa do tempo



Esquema 29

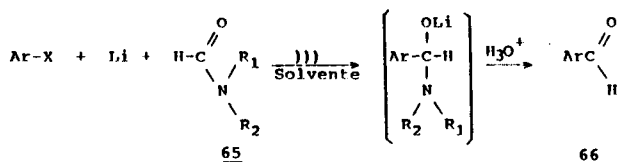
de reação⁸³; emprego de solvente não anidro; temperatura próxima à temperatura ambiente, o que contribui para minimizar reações secundárias (como acoplamento de Wurtz, redução, enolização). O organolítio foi gerado "in situ", em uma reação "one pot".

Estes resultados foram utilizados por Trost e Coppola⁸⁴ na síntese da α -metileno- γ -butirolactona (64). Os autores demonstraram que uma reação de Barbier intramolecular (62), sob sonicação, fornece o intermediário ciclopentanol (63) com excelente rendimento (esquema 30).



Esquema 30

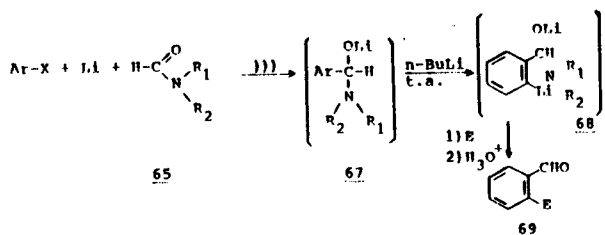
ram desenvolvidas a partir destes resultados. A reação de Bouveault^{85,86}, sob sonicação, forneceu o aldeído (66) (esquema 31) com rendimentos consideráveis (64 a 81%), empregando condições brandas de reação (10 a 20°C) e tempo de reação re-



Esquema 31

duzido (5 a 15 minutos), diferentes amidas (65) e solventes. Utilizando este sistema reacional, Einhorn e Luche^{86,87} verificaram a possibilidade de formar o diânion (68) a partir do intermediário (67). A este diânion (68) foi adicionado um eletrófilo (CH₃I, DMF) para obter os produtos (69) (esquema 32).

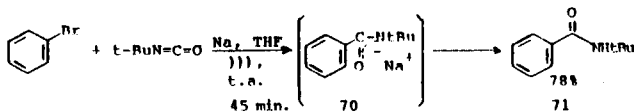
Compostos organossódio (70), preparados empregando-se



Esquema 32

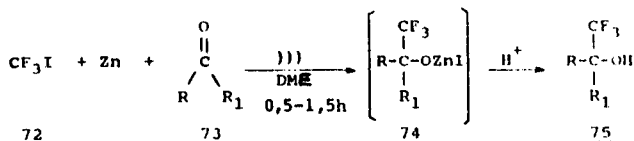
ultra-som, foram utilizados na síntese de amidas⁸⁸. A reação pôde ser concluída em 45 minutos, fornecendo o produto (71)

com 78% de rendimento. Sob agitação e na ausência de sonicação são necessárias 48 horas para a reação se completar, obtendo-se o produto em somente 53% de rendimento (esquema 33). A ortolitiação do intermediário (70) seguida da adição de eletrófilo [t-BuNCO, HCONMe₂, (CH₃)₂CHCHO] fornece produtos ortossustituídos com rendimentos variando entre 63-75%.



Esquema 33

Kitazume e Ishikawa^{89,90} fizeram uma modificação interessante na reação de Barbier acelerada pelas ondas ultra-sonoras, e a empregaram na química de compostos organofluor. Nestas condições, a preparação de derivados organozinco dispensa o uso de organolítio ou organomagnésio como precursores (esquema 34). Compostos perfluoroalquilzinco⁸⁹ (74) foram preparados a partir de aldeídos e cetonas alifáticos e aromáticos (73) e iodeto de trifluorometila (72), num intervalo de tempo reduzido e à temperatura ambiente. Compostos a-

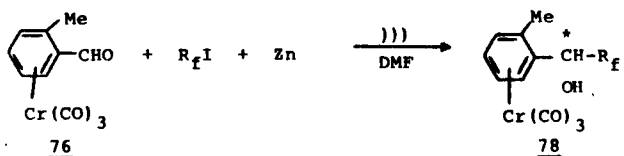


Esquema 34

trifluorometilcarbinóis (75) foram obtidos com rendimentos variando entre 45 e 72%. Na ausência de irradiação ultrasonora a reação não ocorre.

A partir destes resultados, os autores desenvolveram um método conveniente para realizar reações cruzadas entre iodeto de perfluoroalquila e haletos de aliila, vinila e arila (ver esquema 54).

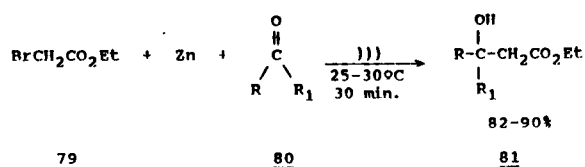
Compostos carbonílicos também foram perfluoroalquilados sob sonicação. Solladie-Cavallo e cols.⁹¹ obtiveram indução assimétrica utilizando zinco, numa reação de Barbier entre iodeto de perfluoroalquila (77) e um complexo de cromo (76) (esquema 35).



Esquema 35

Os autores empregaram grupos etila, hexila e isopropila. O produto (78) foi obtido com rendimentos variando entre 50-85% e indução assimétrica variando entre 30-66%.

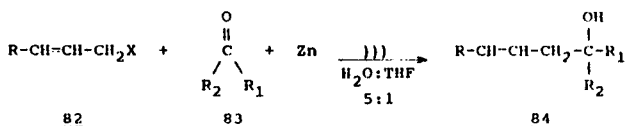
A reação de Reformatsky, importante método para converter aldeídos e cetonas (80) em β -hidroxiésteres (81), também apresentou resultados interessantes quando desenvolvida sob a influência das ondas ultra-sonoras (esquema 36). Han e Boudjouk⁹² mostraram que, sob sonicação, há uma considerável aceleração da reação e melhoria do rendimento se compa-



Esquema 36

rado com os métodos convencionais^{93,94}. A reação foi concluída em menos de 30 minutos, exceto quando se utilizou a benzofenona como substrato, devido ao impedimento estérico. Este método foi utilizado com sucesso na síntese de β-lactamas (ver esquema 54).

Luche e Pétrier⁹⁵ prepararam álcoois homoalíficos (84) a partir de haletos de alila (82), zinco em pó e aldeídos ou cetonas (83), sob sonicação (esquema 37). Os autores foram ca-

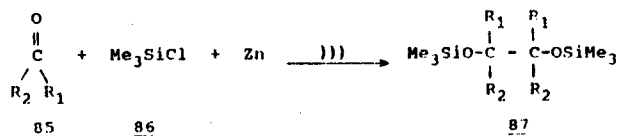


Esquema 37

pazes de conduzir a reação em meio aquoso empregando como solvente uma mistura de NH₄Cl (aq.): THF (5:1). A reação foi sonicada durante 30 a 60 minutos a uma temperatura variando entre 0 e 20°C e baixa intensidade de energia ultrasonora ("banho"). O mecanismo desta reação não foi proposto, porém, sabe-se que um processo organometálico clássico é impossível, uma vez que os compostos organozinco reagem de forma violenta com água. Um simples processo radicalar parece improvável, pois a reação demonstrou ser indiferente à presença de promotores de radicais, tão bem quanto a limpadores de radicais.

A ampliação deste método levou à constatação que estanho também promove alilação de compostos carbonílicos e que, para intermediários contendo estanho e zinco, aldeídos foram mais facilmente convertidos em álcoois homoalíficos do que cetonas⁹⁶. Com a adição de cobre ao sistema reacional, para formar a dupla zinco-cobre, foi possível incluir haletos de alquila porém, neste caso o mecanismo mudou e obteve-se produtos de adição conjugada (ver esquema 43).

A reação de aldeídos e cetonas (85) com clorossilanos (86) na presença de zinco e sob sonicação, pode dar origem ao produto de adição sililado assim como, ao acoplamento com outro grupo carbonil formando bissiloxialcanos⁹⁷ (87) (esquema 38).

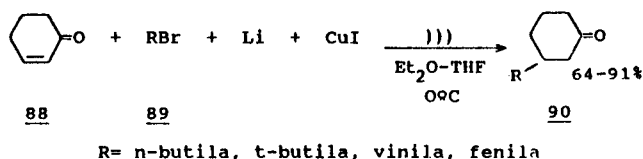


Esquema 38

a.2 - Reações de Adição 1,4

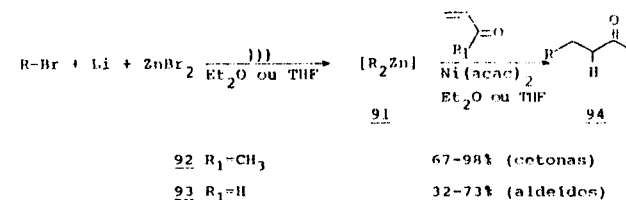
Organocupratos são muito importantes na adição conjugada a sistemas carbonílicos α,β-insaturados, Luche e cols.⁹⁸ desenvolveram dois métodos para preparar organocupratos com o intuito de encontrar condições brandas para realizar adição 1,4 a cetonas α,β-insaturadas. O primeiro método, em uma

única operação, envolve sonicação da suspensão constituída de composto organobromado (89), lítio, iodeto cuproso ou pentinilcobre-hexametilfosforotriamida (C₅H₇Cu-2HMP) e α-enona (88) (esquema 39). Entretanto, o produto (90) frequentemente apresentava-se contaminado com compostos oriundos de reações secundárias e era necessário um controle rígido da temperatura. Para contornar estes problemas, um segundo método foi desenvolvido, no qual o organocuprato foi preparado, empregando o mesmo sistema reacional, antes de adicionar a α-enona (88). Obteve-se melhor rendimento e a purificação do produto foi bem mais fácil.



Esquema 39

Tentando alternativas para reações de adição 1,4 de radicais alquila e arila, Luche e cols.^{99,100} prepararam compostos organozinco (91), sob sonicação, para serem adicionados a cetonas α,β-insaturadas (92) e a aldeídos α,β-insaturados (93) (esquema 40). O sistema reacional estudado permitiu obter produtos (94)

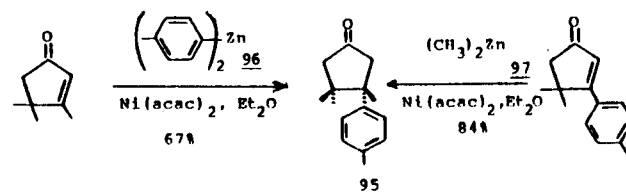


Esquema 40

com rendimentos satisfatórios, tempo de reação reduzido e sistema reacional mais simples do que, por exemplo, o sistema utilizado por Suzuki e cols.¹⁰¹ para preparar a 4-metil-4-fenil-2-pentanona. Neste sistema, foi utilizado o complexo fenilcobre-tri-n-butilfosfina preparado "in situ". O rendimento do produto de adição foi 70% (empregando zinco obteve-se 98%). Os autores^{99,100} constataram que o intermediário diarilzinco (91), comparado ao organocuprato, é mais fácil de preparar, termicamente estável, seletivo e mais reativo porque se adiciona a α-enonas originando produtos com alto rendimento.

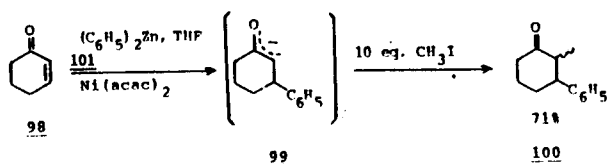
Empregando ondas ultra-sonoras de mais alta energia ("sonda"), Luche e cols.¹⁰² prepararam intermediários dialquil- e diarilzinco em 10 a 20 minutos a 0°C, usando como solvente a mistura tolueno: THF. Estes compostos dialquilzinco (97) e diarilzinco (96) foram empregados na síntese da (±)-β-cuparenona¹⁰³ (95) (esquema 41).

Foi realizada reação de adição 1,4 do composto organozin-



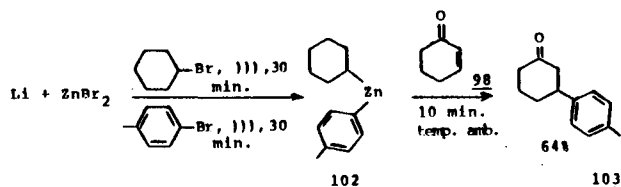
Esquema 41

co (101) à α -enona 98, seguida da captura do enolato formado (99) para dar origem à cetona (100)^{104,105} (esquema 42).



Esquema 42

Também foi possível preparar o diorganozinco misto^{104,105} (102), o qual, por reação com a enona (98), apresentou grande seletividade, uma vez que os grupos insaturados adicionam-se preferencialmente em relação aos saturados (esquema 43). O produto de adição (103) foi obtido com bom rendimento. Exemplos de adição preferencial de grupos insaturados em re-

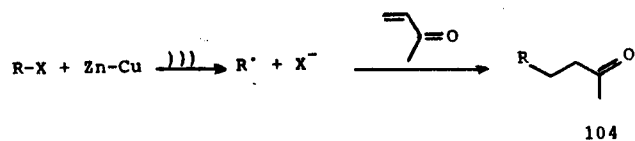


Esquema 43

lação aos saturados foram relatados por Lipshutz e cols.¹⁰⁶ quando estudaram os homocupratos mistos.

Ao estudar o efeito das ondas ultra-sonoras em reações de adição 1,2 de haletos alílicos a aldeídos e cetonas em presença de zinco (ver equação 37), Pétrier e Luche⁹⁵ adicionaram cobre ao meio reacional e verificaram que o mecanismo da reação mudou, dando origem a produtos de adição 1,4 (104), com bons rendimentos (esquema 44).

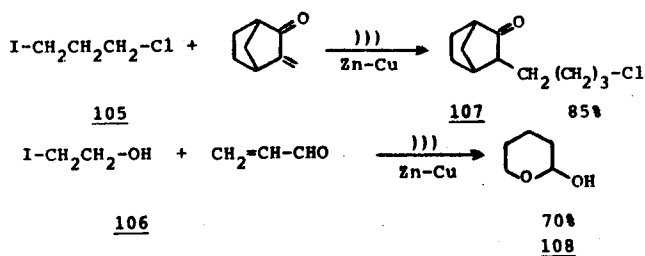
A sonicação, em um banho ultra-sônico (baixa intensidade



Esquema 44

de energia ultra-sonora), de uma mistura de iodeto cuproso e zinco em pó em alguns solventes aquosos produziu uma suspensão escura que favoreceu a adição 1,4. A presença de solventes aquosos exclui a formação de um intermediário organometálico clássico e sugere um caminho radicalar.

Este método oferece considerável potencial para síntese porque permite usar substratos bifuncionais como, por exemplo, 3-iodocloropropano (105) e 2-iodoetanol (106), os quais reagem na posição do iodo sem nenhuma interferência do outro grupo (esquema 45).

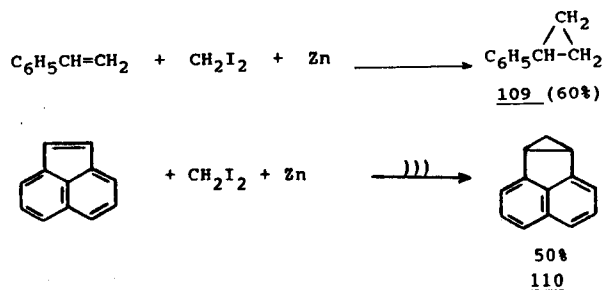


Esquema 45

Os produtos de adição (107) e (108) foram obtidos com bom rendimento.

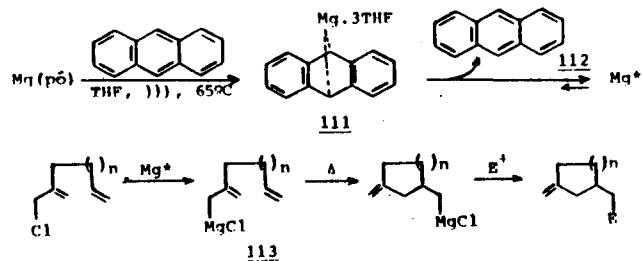
a.3 - Reações de Adição à Dupla Ligação C=C

A reação de Simmons-Smith¹⁰⁷, na qual transfere-se metileno a partir da reação da dupla $Zn-Cu$ com iodeto de metileno, pôde ser melhorada quando desenvolvida sob influência das ondas ultra-sonoras. Nestas condições não foi necessário usar cobre¹⁰⁸. Os produtos ciclopropilbenzeno (109) e ciclopropilacenafteno (110) foram preparados com bons rendimentos (esquema 46).

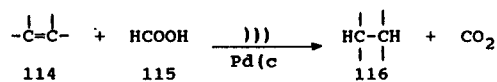


Esquema 46

Appolzer e Schneider¹⁰⁹ prepararam um magnésio muito reativo em presença de antraceno e energia ultra-sonora. O complexo formado (111) libera o antraceno (112) e fornece o magnésio que, em seguida, é empregado na preparação de reativos de Grignard alílicos (113) (esquema 47). Esta maneira de preparar o metal é muito interessante porque evita o emprego de altas temperaturas.



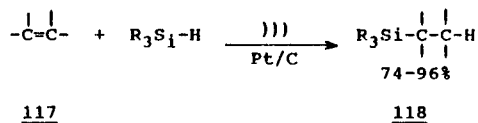
Esquema 47



Esquema 48

Boudjouk e Han¹¹⁰ desenvolveram um método para hidrogenar olefinas (114) usando ácido fórmico (115), como fonte de hidrogênio e ondas ultra-sonoras (esquema 48). Rendimentos aproximadamente quantitativos do produto de hidrogenação (116) foram obtidos com até 60 minutos de sonicação, fornecendo significativa melhoria de resultados em relação aos anteriormente obtidos usando ácido fórmico e derivados¹¹¹⁻¹¹³. Este método minimiza a necessidade de usar gás hidrogênio, mesmo empregando energia ultra-sonora de baixa intensidade. Entretanto, para hidrogenar quantitativamente grande quantidade de olefina pode-se usar gás hidrogênio e energia ultra-sonora de alta intensidade.

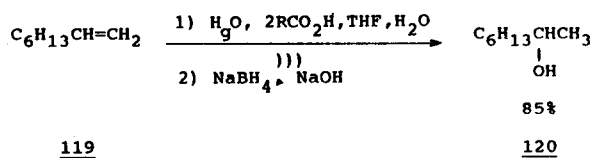
A utilização da platina sobre carvão em reações de hidrossililação de olefinas (117) fornece o produto (118) com altos rendimentos, trabalhando-se a 30°C e pressão atmosférica¹¹⁴ (esquema 49). Na ausência de ondas ultra-sonoras obtém-se menos de 10% de conversão, mesmo após 48 h sob agitação.



Esquema 49

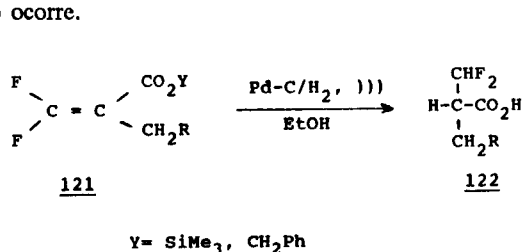
Recentemente, Suslick e Casadonte¹¹⁵ utilizaram níquel ativado sob sonicação para acelerar reações de hidrogenação de olefinas em um fator de (10⁵). Boudjouk⁹⁷ preparou níquel sob sonicação para catalisar reações de hidrossililação de olefinas a 30°C e pressão atmosférica.

Einhorn e cols.¹¹⁶ empregaram ondas ultra-sonoras na preparação "in situ" de sais mercúricos, os quais foram utilizados em reações de oximercuriação de olefinas (119). A reação foi desenvolvida em uma única etapa, fornecendo o álcool (120) com bom rendimento, após 2 minutos de sonicação (esquema 50). Os autores puderam ilustrar a importância da natureza do ácido, empregado na preparação do sal mercúrio, na seletividade da oximercuriação.



Esquema 50

Kitazume e cols.¹¹⁷ obtiveram resultados satisfatórios ao utilizar uma dispersão sonoquímica de Pd-C em metanol para hidrogenar ácidos acrílicos fluorados e seus ésteres (121) (esquema 51). Os produtos (122) foram obtidos com rendimentos variando entre 68 e 77%. Em condições normais esta reação não ocorre.

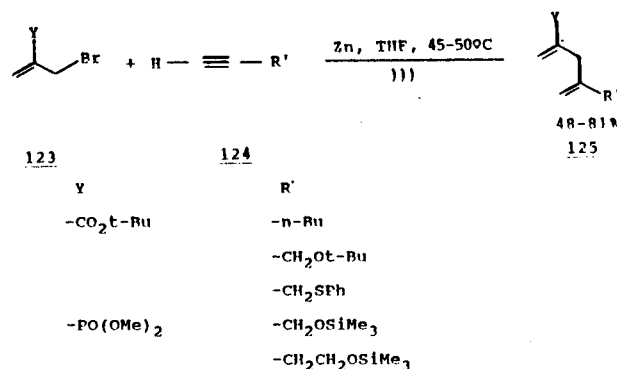


Esquema 51

a.4. Reações de Adição à Tripla Ligação C≡C

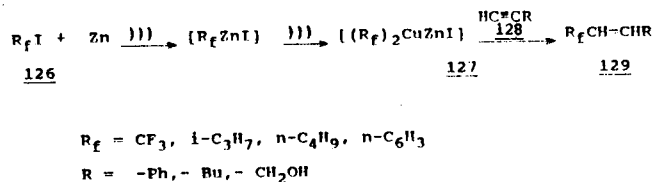
Knochel e Normant¹⁸⁸ desenvolveram um novo método para promover adição regioselectiva de ésteres e derivados fosforados de brometo de alila (123) a alquinos terminais (124), empregando ondas ultras-sonoras (esquema 52). Os produtos obtidos (125) são precursores úteis para carbo- e heterociclos de seis e sete membros.

Kitazume e Ishikawa⁸⁹ e Solladie-Cavallo e cols.⁹¹ desenvolveram métodos para preparar compostos perfluoroalquilados sob sonicação (ver esquemas 34 e 35) Estendendo a utilização de iodetos perfluoroalquilados (126), Kitazume e Ishi-



Esquema 52

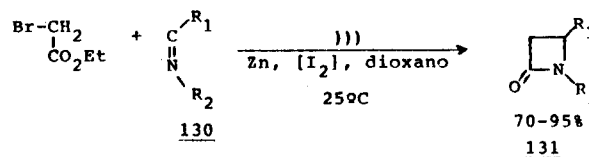
kawa⁹⁰ desenvolveram também um método para hidroperfluoroalquilar alquinos terminais (128) em condições brandas. Este processo envolve a formação da dupla zinco-cobre (127) (esquema 53) e é aplicável a alquinos arílicos e alquílicos e ao álcool propargílico. Os produtos vinílicos perfluorados (129) foram obtidos com bons rendimentos (57-74%). As reações necessitam de mais de duas horas de sonicação e não ocorrem em sua ausência.



Esquema 53

a.5 - Reação de Adição à Dupla Ligação C=N

Bosse e cols.¹¹⁹ utilizaram a reação de Reformatsky sob sonicação para preparar β-lactamas (131). Neste caso, compostos carbonílicos foram substituídos por uma base de Schiff (130) (esquema 54). Normalmente, são obtidos rendimentos entre 25-50%, empregando refluxo e tolueno¹²⁰, ou mais altos (50-70%) usando zinco puro em pedaços¹²¹.

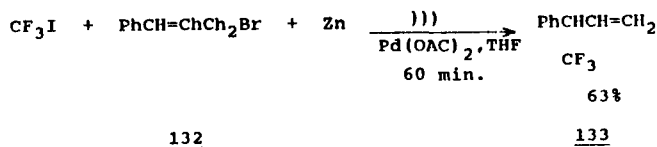


Esquema 54

b - Reações de Substituição

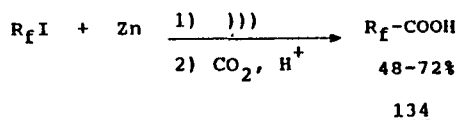
Kitazume e Ishikawa, ao prepararem compostos α-trifluorometilcarbinólicos sob sonicação (ver esquema 34), resolveram estender o sistema reacional a reações cruzadas entre iodeto de perfluoroalquila e haletos de alila, vinila e arila¹²² (132), obtendo o produto de substituição (133) com bom rendimento (esquema 55).

Sem a influência das ondas ultra-sonoras esta reação não ocorre. Os autores utilizaram diferentes catalisadores, de acordo com o haleto orgânico: com brometo de alila os melhores resultados foram alcançados utilizando acetato de paládio [Pd(OAc)₂]; com brometo de vinila utilizou-se tetrakis(trifenil)fosfina paládio [Pd(PPh₃)₄]; e com iodeto de arila utilizou-se dicloreto de bistrifenilfosfina paládio [PdCl₂(PPh₃)₂].



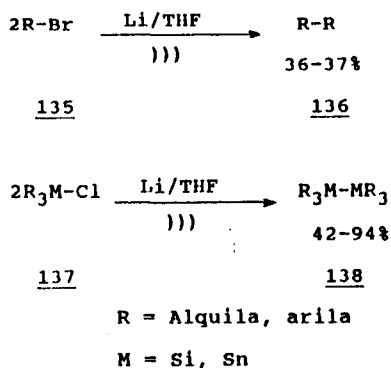
Esquema 55

Ishikawa e cols.¹²³ prepararam também compostos perfluoroalquil funcionalizados (134), com bom rendimento (esquema 56). As ondas ultra-sonoras aceleraram a redução do iodo de perfluoroalquila formando o radical anion $[\text{R}_f\text{I}]^-$, o qual reagiu eficientemente com dióxido de carbono em dimetilformamida. Entretanto, em solventes nos quais o dióxido de carbono possui baixa solubilidade (THF, acetonitrila) não houve formação de ácidos carboxílicos (134), observando-se uma reação de acoplamento que deu origem ao produto $\text{R}_f\text{-R}_f$.



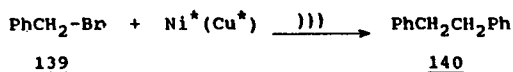
Esquemas 56

Produtos de acoplamento tipo Wurtz (136) e (138) foram observados ao se reagir, sob sonicação, haletos orgânicos^{124,125} (135) ou clorossilanos ou cloroestanos^{126,127} (137) com lítio (esquema 57). Os autores observaram que a reação não ocorre na ausência das ondas ultra-sonoras, nas mesmas condições empregadas.



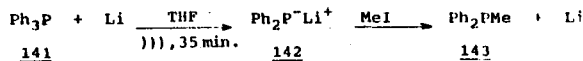
Esquema 57

Boudjouk e cols.¹²⁸ empregaram ondas ultra-sonoras para preparar e ativar metais em pó (Ni e Cu), os quais foram utilizados em reações de acoplamento de haletos benzílicos 139 (esquema 58). Utilizando metais em pó comerciais a reação não ocorre, mesmo após 8,5 h de refluxo. Se ondas ultra-sonoras são utilizadas para gerar o metal em pó ativado e promover o acoplamento, obtêm-se mais altos rendimentos em um menor tempo de reação e a uma temperatura mais baixa. Nestas condições pode-se obter o produto (140) com rendimento variando entre 80 e 100% em uma hora de sonicação, utilizando níquel ou cobre.



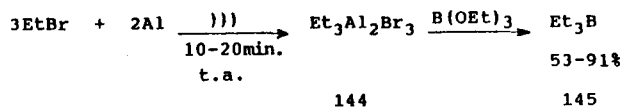
Ondas ultra-sonoras também foram empregadas para acelerar o rompimento de ligação fósforo-carbono de fenilfosfinas^{129,130}. A fenilfosfina (141), por exemplo, em presença de lítio metálico dá origem à formação do intermediário (142) que, ao ser alquilado, fornece o produto (143) com 71% de rendimento (esquema 59).

Dentre os trabalhos publicados sobre a utilização de ondas ultra-sonoras na química de compostos organoalumínio, destaca-se a preparação dos mesmos a partir de haletos orgânicos e alumínio em pó^{131,132} (esquema 60). Liou e cols.¹³² prepararam o trietilborano (145) a partir do sesquibrometo de trietilalumínio (144), obtido sob sonicação. O rendimento do produto (145) variou com a proporção de EtBr/B(OEt)_3 empre-



Esquema 59

gada no sistema. Os autores constataram que o organoalumínio (144) pode ser preparado a temperatura ambiente quando sob sonicação, porém, sob agitação magnética, nesta mesma temperatura, a reação não ocorre. Trabalhando a 36°C sob so-



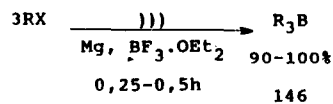
Esquema 60

nicação necessita-se da metade do tempo para obter o mesmo resultado alcançado sob agitação magnética.

Brown e Racherla⁶¹ empregaram ondas ultra-sonoras para desenvolver um novo método de síntese de organoboranos (146) a partir do reagente de Grignard e trihaletos de boro, em éter (esquema 61). Esta via de síntese permite preparar organoboranos que não são acessíveis pelo método clássico de hidroboração.

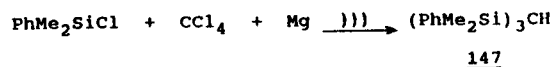
Einhorn e cols.¹³³ observaram que o efeito das ondas ultra-sonoras melhora o rendimento do altamente impedido tris (fenildimetilsilil) metano (147) de 15 para 22% e reduz o tempo de reação de 48 para 6 horas (esquema 62).

A metilenação de compostos carbonílicos (148) sob condições brandas foi desenvolvida por Yamashita e cols.¹³⁴ (esquema 63).



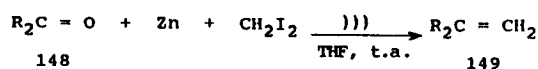
Esquema 61

Os autores obtiveram os produtos (149) com rendimentos variando entre 8 e 82%. O emprego do brometo de metileno requer maior tempo de reação e fornece menor rendimento, porém, Friederich e cols.¹³⁵ verificaram que esta substituição



Esquema 62

é vantajosa para operações em grande escala, em razão de seu custo menos elevado.

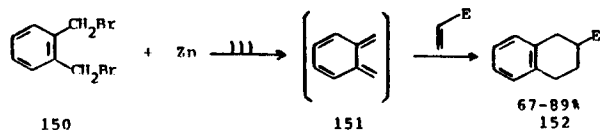


Esquema 63

c - Reações de Eliminação

A reação do zinco com haletos orgânicos também é acelerada pelas ondas ultra-sonoras¹³⁶. Zinco em pó reage com α , α' -di-bromo-o-xileno (150) em dioxano, sob influência das ondas ultra-sonoras, para dar origem ao intermediário o-xileno (151), com bons rendimentos (esquema 64). Este intermediário (151) pode reagir com um dienófilo. A reação de cicloadição é eficiente, e fornece tetraidronaftalenos funcionalizados (152).

Xu e cols.¹³⁷ prepararam sob sonicação, a partir de gem-diclorociclopropanos (153) e (155), intermediários de estrutura ciclopropilidênica, que se rearranjaram dando origem a alenos (154) ou se inseriram nas ligações C-H adjacentes (156) (esquema 65). A substituição do sódio por lítio ou magnésio fornece resultados similares quando em presença do gem-di-bromociclopropano.



Esquema 64

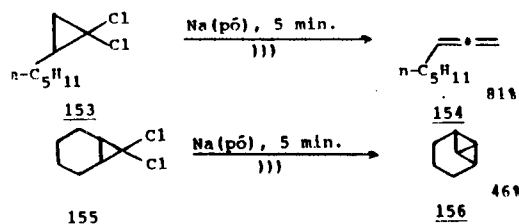
A análise destes resultados permite vislumbrar um futuro promissor para a sonoquímica. Entretanto, constata-se que o método é empregado sem base teórica que possibilite prever aplicações e resultados.

Um dos primeiros estudos no sentido de observar o mecanismo de interação das ondas ultra-sonoras com o sistema reacional faz parte de um trabalho de tese desenvolvido a nível de doutorado¹³⁸. Neste sentido, foi possível destacar a influência complexa da temperatura de reação e da intensidade das ondas ultra-sonoras no desenvolvimento de um sistema reacional modelo.

Também foi realizado um estudo para verificar a possibilidade de preparar, sob sonicação, compostos com atividade ótica¹³⁹.

Observa-se atualmente, preocupação em começar a atender o mecanismo de interação das ondas ultra-sonoras com o sistema reacional¹⁴⁰⁻¹⁴².

É importante ressaltar que o símbolo))) é usado para indicar o emprego das ondas ultra-sonoras.



Esquema 65

CONCLUSÃO

Entre as principais vantagens do método, destacam-se: redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagen-

te; seletividade; favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais; simplificação de alguns sistemas reacionais (implicando na redução de custos). Estes exemplos são suficientes para mostrar a importância deste método no desenvolvimento da química.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a SCTDE/SP.

REFERÊNCIAS

- Mason, W.P.; *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, SU-23 (1976), 224.
- Lorimer, P.L.; Mason, T.J.; *Chem. Soc. Revs.* (1987), 16, 239.
- Bremner, D.; *Chemistry in Britain* (1986), 633.
- Richards, W.T.; Loomis, A.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1927), 49, 3086.
- Wood, R.W.; Loomis, A.L.; *Phil. Mag., Ser.7* (1927), 4, 414.
- Shoh, A.; "Ultrasonics. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 24, Wiley, New York, 1983.
- Flynn, H.G.; "Physical Acoustics", Mason, W.P. editor, Academic Press, vol. 18, New York, 1964, p. 57.
- Bremner, D. in "Advances in Sonochemistry", Mason, T.J. editor, vol. 1, 1990.
- Riez, P.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), 104, 3537.
- Suslick, K.S.; Gawienowski, J.J.; Schubert, P.F.; Wang, H.H.; *Ultrasonics* (1984), 22, 33.
- Suslick, K.S.; Hammerton, D.A.; Cline, R.E.Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* (1986), 108, 5641.
- Felix, M.P.; Ellis, A.T.; *Appl. Phys. Lett.* (1971), 19, 484.
- Lauterborn, W.; Bolle, H.; *J. Fluid. Mech.* (1975), 72, 391.
- Duchin, L.; Cooney, J.V.; *Tetrahedron Lett.* (1979), 3917.
- Thomas, T.; *C.R. Acad. Sci., Série C* (1970), 270, 635.
- Margulis, M.A.; *Russian J. Phys. Chem.* (1976), 50, 1358.
- Prudhomme, R.O.; *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1947), 2, 122.
- Curell, D.L.; Wilhein, G.; Nagy, S.; *J. Am. Chem. Soc.* (1963), 85, 127.
- Prakash, S.; Pandey, J.D.; *Tetrahedron* (1965), 21, 903.
- Porter, C.W.; Young, L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 1497.
- Schuls, R.; Renner, G.; Henglein, A.; Kern, W.; *Makromol. Chem.* (1954), 12, 20.
- Mostafa, M.A.K.; *Polymer Sci.* (1958), 33, 323.
- Weissler, A.; Pecht, I.; Anbar, M.; *Sciences* (1965), 150, 1288.
- Gordeev, V.E.; Servinov, A.I.; Troshin, Y.K.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (1967), 172, 383.
- Bresler, S.E.; *Zh. Fiz. Klim.* (1940), 14, 309.
- Loiseleur, J.; *C.R. Acad. Sci.* (1944), 218, 876.
- Weissler, A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1959), 81, 1077.
- Fischer, C.-H.; Hart, E.J.; Henglein, A.; *J. Phys. Chem.* (1986), 90, 1954.
- Schmitt, F.O.; Johnson, C.H.; Olson, A.R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1929), 51, 370.
- Weissler, A.; Cooper, H.W.; Snyder, S.; *J. Am. Chem. Soc.* (1950), 72, 1769.
- Rehorek, D.; Jansen, E.G.; *Z. Chem.* (1984), 24, 228.
- Spurlock, L.A.; Reifsneider, S.B.; *J. Am. Chem. Soc.* (1970), 92, 6112.
- Staas, W.H.; Spurlock, L.A.; *J. Chem. Soc. Perkin I* (1975), 1675.
- Reifsneider, S.B.; Spurlock, L.A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 299.
- Williams, A.R.; "Ultrasound: Biological Effects and Potential Hazards", Academic Press inc., London, 1983.

36. Margulis, M.A.; Grundel, L.M.; *Zh. Fiz. Khim.* (1982), **56**, 2987.
37. Berkowitz, N.; Srivastava, S.C.; *Can J. Chem.* (1963), **41**, 1787.
38. Starchevskii, V.J.; Mokryi; E.N.; Margulis, M.A.; *Russian J. Phys Chem.* 1984, **58**, 845
39. Soechnle, F.; Perrin, D.; Masso, D.; Goulard, M.L.; *Ultrason. Int.* (1979), 603.
40. Bondy, C.; Sollner, K.; *Trans. Faraday Soc.* (1935), **31**, 835.
41. Sollner, K.; *Chem. Review* (1944), **34**, 371.
42. Marboe, E.C.; Weyl, W. A.; *J. Appl. Phys.* (1950), **21**, 937.
43. Fry, A.J.; Herr, D.; *Tetrahedron Lett.* (1978), 1721.
44. Fry, A.J.; Geoffrey, S.G.; Parente, R.A.; *J.C.S. Chem. Commun.* (1978), 1040.
45. Fry, A.J.; Lefor, A.T.; *J. Org. Chem.* (1979), **44**, 1270.
46. Fry, A.J.; Ankner, K.; Hana, V.; *Tetrahedron Lett.* (1981), **22**, 1971.
47. Moon, S.; Duchin, L.; Cooney, J.V.; *Tetrahedron Lett.* (1979), 3917.
48. Elguero, J.; Goya, P.; Lissavetzky, J.; Valdeomillos, A.M.; *C.R. Acad. Sci. Paris II* (1984), **298**, 877.
49. Sjoberg, K.; *Tetrahedron Lett.* (1966), 6383.
50. Esquerra, J.; Builla, J.A.; *Org. Prep. Proced. Int.* (1985), **17**, 190.
51. Esquerra, J.; Builla, J.A.; *J.C.S. Chem. Commun.* (1984), 54.
52. Raucher, S.; Klein, P.; *J. Org. Chem.* (1981), **46**, 3558.
53. Ando, T.; Kawate, T.; Yamawaki, J.; Hanafusa, T.; *Synthesis* (1983), 637.
54. Ando, T.; Sumi, S.; Kawate, T.; Hanafusa, T.; *J.C.S. Chem. Commun.* (1984), 439.
55. Davidson, R.S.; Patel, A.M.; Safar, A.; Thornthwaite, D.; *Tetrahedron Lett.* (1983), **24**, 5907.
56. Julia, S.; Ginebreda, A.; *Synthesis* (1977), 682.
57. Regen, S.L.; Singn, A.; *J. Org. Chem.* (1982), **47**, 1587.
58. Doering, Von E.W.; Menderson, W.A.; *J. Am. Chem. Soc.* (1958), **80**, 5274.
59. Brown, H.C.; Racherla, U.S.; *Tetrahedron Lett.* (1985), **26**, 2187.
60. Brown, H.C.; Racherla, U.S.; *Tetrahedron Lett.* (1985), **26**, 4311.
61. Brown, H.C.; Racherla, U.S.; *J. Org. Chem.* (1986), **51**, 427.
62. Brown, H.C.; Moerikofer, A.W.; *J. Am. Chem. Soc.* (1961), **83**, 3417.
63. Berthelot, J.; Benammar, Y; Lange, C.; *Tetrahedron Lett.* (1991), **32**, 4135.
64. Lee, J.; Snyder, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.* (1989), **111**, 1522.
65. Lee, J.; Snyder, *J. Org. Chem.* (1990), **55**, 4995.
66. Haiza, M.; Lee, J.; Snyder, J.K.; *J. Org. Chem.* (1990), **55**, 5008.
67. Lee, J.; Shan Mei, H.; Snyder, J.K.; *J. Org. Chem.* (1990), **55**, 5013.
68. Yamawaki, J.; Sumi, S.; Ando, T.; Hanafusa, T.; *Chem. Lett.* (1983), 379.
69. Adams, L.L.; Luzzio; F.A.; *J. Org. Chem.* (1989), **54**, 5387.
70. Miranda Moreno, M.J.S.; Sá e Melo, M.L.; Campos Neves, A. S.; *Tetrahedron Lett.* (1991), **32**, 3201.
71. Brown, H.C.; Krishnamurthy, S.; *J. Org. Chem.* (1969), **34**, 3918.
72. Han, B.H.; Boudjouk, P.; *Tetrahedron Lett.* (1982), **23**, 1643.
73. Lekevics, E.; Gevorgyan, V.N.; Goldberg, Y.S.; *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 1415.
74. Ranu, B.C.; Basu, M.K.; *Tetrahedron Lett.* (1991), **32**, 3243.
75. Nayaki, S.K.; Banerji, A.; *J. Org. Chem.* (1991), **56**, 1940.
76. Alexakis, A.; Lensen, N.; Mangeney, P.; *Synlett.* (1991), 625.
77. Chou, T.-S.; You, M.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1985), **26**, 4495.
78. Bremner, J.; Julia, M.; Launay, M.; Stacino, J.-P.; *Tetrahedron Lett.* (1982), **23**, 3265.
79. Luche, J.-L.; Pétrier, C.; Dupuy, C.; *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 753.
80. Chou, T.-S.; Hung, J.-H.; Peng, M.-L.; Lee, S.-J.; *Tetrahedron Lett.* (1991), **32**, 3551.
81. Renaud, P.; *Bull. Soc Chim. Fr., Sr.5* (1950), **17**, 1044.
82. Luche, J.-L.; Damiano, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1980), **102**, 7926.
83. Pearce, P.J.; Richards, D.H.; Scilly, N.F.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1972), 1955.
84. Trost, B.W.; Coppola, B.P.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 6879.
85. Pétrier, C.; Gemal, A.L.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1982), **23**, 3361.
86. Einhorn, J.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1986), **27**, 1793.
87. Einhorn, J.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1986), **27**, 1791.
88. Eihorn, J.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1986), **27**, 501.
89. Kitazume, T.; Ishikawa, N.; *Chemistry Lett.* (1981), 1679.
90. Kitazume, T.; Ishikawa, N.; *Chemistry Lett.* (1982), 1453.
91. Solladie-Cavallo, A.; Faskhani, D.; Fritz, S.; Lazrak, T.; Suffert, J.; *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 4117.
92. Han, B.H.; Boudjouk, P.; *J. Org. Chem.* (1982), **47**, 5030.
93. Rieke, R.D.; Uhm, S.J.; *Synthesis* (1975), 452.
94. Rathke, M.W.; *Org. React.* (1975), **22**, 423.
95. Pétrier, C.; Luche, J.-L.; *J. Org. Chem.* (1984), **50**, 910.
96. Pétrier, C.; Einhorn, J.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1985), **26**, 1449.
97. Boudjouk, P. in "High Energy Processes in Organometallic Chemistry", Suslick, K.S., editor; American Chemical Society Symposium Series n° 333; American Chemical Society; Washington, D.C., chap. 13, 1987.
98. Luche, J.-L.; Pétrier, C.; Gemal, A.L.; Zikra, N.; *J. Org. Chem.* (1982), **47**, 3805.
99. Luche, J.-L.; Pétrier, C.; Lansard, J.P.; Greene, A.E.; *J. Org. Chem.* (1983), **48**, 3837.
100. Barboza, J.C.S.; Pétrier, C.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1985), **26**, 829.
101. Suzuki, M.; Suzuki, T.; Kawagishi, T.; Noyori, R.; *Tetrahedron Lett.* (1980), **21**, 1247.
102. Pétrier, C.; Luche, J.-L.; Dupuy, C.; *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 3463.
103. Greene, A.E.; Lansard, J.P.; Luche, J.-L.; Pétrier, C.; *J. Org. Chem.* (1984), **49**, 931.
104. Pétrier, C.; Barboza, J.C.S.; Dupuy, C.; Luche, J.-L.; *J. Org. Chem.* (1985), **50**, 5761.
105. Luche, J.-L.; Dupuy, C.; Einhorn, J.; Pétrier, C.; Barboza, J.C.S.; *Ultrasonics* (1987), **25**, 40.
106. Lipshutz, B.H.; Wilhelm, R.S.; Kozlowski, J.A.; *J. Org. Chem.* (1984), **49**, 3938.
107. Simmons, H.S.; Smith, R.D.; *J. Am. Chem. Soc.* (1958), **80**, 5323.
108. Boudjouk, P.; Han, B.-H. "Abstracts of Papers, 183rd National Meeting of the American Chemical Society", Las Vegas; American Chemical Society; Washington, DC., ORGN 190, 1982.
109. Appolzer, W.; Schneider, P.; *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 3305.
110. Boudjouk, P.; Han, B.-H.; *J. Catal.* (1983), **79**, 489.
111. Lukes, R.; Cervinka, O.; *Chem. Listy* (1957), **51**, 2142.
112. Voe pin, M.E.; Kolomnikov, I.S.; *Organomet. React.* (1976), **5**, 313.
113. Blum, J.; Sasson, Y.; Iflah, S.; *Tetrahedron Lett.* (1972), 1015.

114. Han, B.-H.; Boudjouk, P.; *Organometallics* (1983), **2**, 779.
115. Suslick, K.S.; Casadonte, D.J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 3459.
116. Einhorn, J.; Einhorn, C.; Luche, J.-L.; *J. Org. Chem.* (1989), **54**, 4479.
117. Kitazume, T.; Ohnogi, T.; Miyauchi, H.; Yamazaki, T.; Watanabe, S.; *J. Org. Chem.* (1989), **54**, 5630.
118. Knochel, P.; Normant, J.F.; *Tetrahedron Lett.* (1984), **25**, 1475.
119. Bose, A.K.; Gupta, K.; Manhas, M.S.; *J.C.S. Chem Commun.* (1984), 86.
120. Gilman, H.; Speeter, M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1943), **65**, 2255.
121. Mohan, S.; Sethi, P.S.; Kapoor, A.L.; *J. Indian Chem. Soc.* (1971), **48**, 68.
122. Kitazume, N.; Ishikawa, N.; *Chem. Lett.* (1982), 137.
123. Ishikawa, N.; Takahashi, M.; Sato, T.; Kitazume, T.; *J. Fluorine Chem.* (1983), **22**, 585.
124. Han, B.-H.; Boudjouk, P.; *Tetrahedron Lett.* (1981), **22**, 2757.
125. Lash, T.D.; Berry, D.; *J. Chem. Ed.* (1985), **62**, 85.
126. Han, B.-H.; Boudjouk, P.; *Tetrahedron Lett.* (1981), **22**, 3813.
127. Boudjouk, P.; *J. Chem. Ed.* (1986), **63**, 427.
128. Boudjouk, P.; Thompson, D.P.; Ohrbom, W.H.; Han, B.-H.; *Organometallics* (1986), **5**, 1257.
129. Chou, T.-S.; Yuan, J.-J.; Tsao, C.-H.; *J. Chem. Research (S)* (1985), 18.
130. Chou, T.-S.; Tsao, C.-H.; Hung, S.C.; *J. Org. Chem.* (1985), **50**, 4329.
131. Kuchin, A.V.; Murushev, R.A.; Toltikov, G.A.; *Zh. Obshch. Khim.* (1983), **53**, 2519.
132. Liou, K.-F.; Yang, P.-H.; Lin, Y.-T.; *J. Organometallic Chem.* (1985), **294**, 145.
133. Earborn, C.; Hitchcock, P.B.; Lickiss, P.D.; *J. Organomet. Chem.* (1984), **269**, 235.
134. Yamashita, J.; Inoue, Y.; Kondo, T.; Harukichi, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1984), **57**, 2335.
135. Friedrich, E.C.; Domek, J.M.; Pong, R.Y.; *J. Org. Chem.* (1985), **50**, 4640.
136. Han, B.-H.; Boudjouk, P.; *J. Org. Chem.* (1982), **47**, 751.
137. Xu, L.; Tao, F.; Yu, T.; *Tetrahedron Lett.* (1985), **26**, 4231.
138. Barboza, J.C.S.; Pétrier, C.; Luche, J.-L.; *J. Org. Chem.* (1988), **53**, 1212.
139. Barboza, J.C.S.; Luche, J.-L.; Pétrier, C.; *Tetrahedron Lett.* (1987), **28**, 2013.
140. Moyano, A.; Pericàs, M.A.; Riera, A.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1990), **31**, 7619.
141. Luche, J.-L.; Einhorn, C.; Einhorn, J.; Sinisterra-Gago, J.V.; *Tetrahedron Lett.* (1990), **31**, 4125.
142. Einhorn, C.; Einhorn, J.; Dickens, M.J.; Luche, J.-L.; *Tetrahedron Lett.* (1990), **31**, 4129.

Publicação financiada pela FAPESP