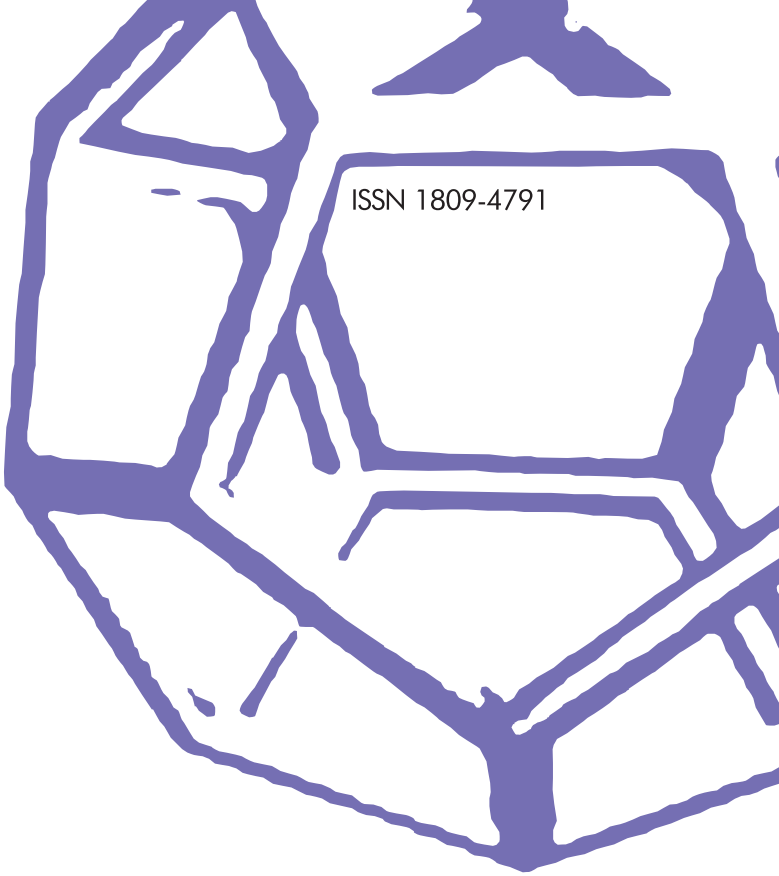


ISSN 1809-4791

MensAgitat

Periódico de divulgação científica e tecnológica das Academias Roraimense e Paraense de Ciências

Volume 4 - Número 2 - 2009

Academia Roraimense de Ciências
Mens Agitat

ad naturam
Academia Paraense de Ciências

Mens Agitat

Periódico de Divulgação Científica e Tecnológica
da Academia Roraimense de Ciências

vol. IV, nº 2, 2009

Revista Mens Agitat

Volume IV, Número 2, 2009

Editores
Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias (UFRR)
(Editor-Chefe)
Prof.Dr. José Maria Filardo Bassalo (Fundação Minerva, PA).
(Editor Adjunto)

Conselho Editorial
Prof. Dr. Ricardo Ferreira (UFPE)
Prof. Dr. Gilberto Fernandes de Sá (UFPE)
Prof. Dr. Claudio Airoldi (UNICAMP)
Prof. Dr. Ótom Anselmo de Oliveira (UFRN)
Prof. Dr. Guido Nunes Lopes (UFRR)
Prof. Dr. Carlos Ramón Franco (UFRR)
Prof. Dr. Carlos Ernesto G. Reynaud Schaefer (UFV)
Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)
Prof. Dr. Umberto Gomes da Silva Jr. (CEFET-PB)
Prof. Dr. Moamen S. Refat, Suez-Canal University, Egypt.
Prof. Dr. Jorge Fernando Silva de Menezes (UFRB)
Profa. Dra. Deyse de Souza Dantas (FATERN)

A **Revista Mens Agitat** é um periódico de divulgação científica e tecnológica da Academia Roraimense de Ciências dedicado à publicação de Artigos Originais, Artigos de Revisão, Divulgação Científica, História da Ciência, Notas Técnicas, Assuntos Gerais e *Short Communications*.

Apreciação dos Manuscritos
Os manuscritos submetidos à revista deverão estar dentro das Normas de Publicação que aparecem no final da revista. Os trabalhos serão aceitos ou recusados com base nos pareceres do Conselho Editorial, ou de consultores ad-hoc.

Responsabilidades
Embora todo o conteúdo publicado na Revista Mens Agitat seja previamente avaliado por assessores especialistas em cada área do conhecimento, os editores da Revista não se responsabilizam por qualquer informação fornecida em suas páginas, sendo a veracidade/ autencidade dos dados científicos ou qualquer outra informação transmitida, de total e única responsabilidade dos respectivos autores.

Endereço para envio dos Manuscritos
Todos os trabalhos deverão ser submetidos apenas eletronicamente (formato .doc ou .rtf) para o seguinte endereço eletrônico:
periodicoarc@yahoo.com.br.

Academia Roraimense de Ciências

Presidente: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias
Vice-Presidente: Prof. Dr. Carlos Ramon Franco

A Academia Roraimense de Ciências, fundada em 29 de outubro de 2004, é uma sociedade civil sem fins lucrativos, com sede na cidade de Boa Vista, Roraima, tendo por objetivo contribuir para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, da educação e do bem estar social do estado de Roraima e do Brasil.

A ARC, considerados os campos do conhecimento em que têm atuação os seus Membros Titulares e Correspondentes, abrangerá as seguintes áreas especializadas:

a) Ciências Matemáticas;
b) Ciências Físicas;
c) Ciências Químicas;
d) Ciências da Terra;
e) Ciências Biológicas;
f) Ciências Biomédicas;
g) Ciências da Saúde;
h) Ciências Agrárias;
i) Ciências da Engenharia;
j) Ciências Humanas.

Endereço: Caixa Postal 167, Ag. Praça do Centro Cívico, 69301-970, Boa Vista, RR.
E-mail: acadrocien@yahoo.com.br
Home page: http://www.academiarrciencias.org

SUMÁRIO

Volume IV, Número 2, 2009

7 Editorial

Artigos Originais

9 Aplicações Matemáticas em Fisicoquímica Método Newton-Raphson
Carlos Ramon Franco

13 Comparação das Propriedades Fisicoquímicas e Nutricionais do Amido de Mandioca com outras Variedades de Amido
Carlos Ramon Franco, Dalton Roberto Schwengber e Robson Fernandes de Farias

17 Fontes e Doses Crescentes de Adubos Orgânicos e Mineral no Crescimento Inicial de Pinhão Manso
Andreia de Sousa Guimarães, Nilene Rodrigues dos Santos e Napoleão Esberad Macedo Beltrão

25 Soft Chemistry Synthesis and Flux Pinning Enhancement of Nano-Ti-Optimally-Doped-2212-HTc-Superconductor
Khaled M.Elsabawy

31 Tellurium (IV) – Dopings Effects on the Vibrational and Superconducting Properties of – 2212 BSCCO Regime
Morsy M.A. Sekkina, Khaled M. Elsabawy, M.El-Hofy e Marwa M. Bediwy

39 Perfil Lipídico de Funcionários da Base Naval de Natal
Adriana de Oliveria Fernandes, Deyse de Souza Dantas, Bruna Leal Lima Maciel, Vilma Maria Bayma Montenegro e Lúcia Dantas Leite

51 Synthesis and Some Reactions of [(4-Arylphthalazine-1-yl) oxy]acetohydrazides
Mahmoud A. Amin, Hassan K. Ibrahim, El-Said A. Soliman e Emad M. Gaad

67 Synthesis, Mass Spectra and Antimicrobial Activity of Thiosemicarbazone and Imidazolidinone Derivatives
S. Z .A. Sowellim, M. H. Soliman, M. S. Refat e E. M. Saeed

81 New Azo Disperse Dyes with 1,3-Diphenyl-4- Hydroxymethyl- 4- Arylazo –2- Pyrazolin –5- Ones for Dyeing Polyester Fabrics
M.A.Metwally, M.E.Khalifa e F.A.Amer

Artigos Jurídicos

89 As Recentes Mudanças no Código Penal Relacionadas com os Crimes Sexuais: a lei 12.015/2009
Robson Fernandes de Farias

93 A Alteração do CPP Referente à Perícia (Art. 159): uma involução no rigor processual?
Robson Fernandes de Farias

Editorial

Este número encerra o quarto volume de Mens Agitat. Publicada desde 2005, nossa revista tem se constituído em veículo de divulgação qualificado, recebendo submissões não apenas da comunidade científica de Roraima e do Pará, mas também de outras partes do país, e também do exterior.

Ao longo desses cinco anos, temos procurado diversificar as áreas dos trabalhos publicados, tendo-se em vista a natureza multidisciplinar da revista. A inclusão de Mens Agitat em dois estratos de áreas diferentes (Engenharias II, estrato B4; Direito, estrato B4), no sistema Qualis da Capes, evidencia que temos sido bem sucedidos nesse propósito.

No encerramento desse volume, nossos agradecimentos aos nossos anunciantes, que têm colaborado conosco nessa difícil tarefa de cobrir os custos da edição de uma revista, bem como aos colegas que, ao longo dos anos, têm submetido trabalhos, permitindo, assim, um fluxo constante de publicações.

Para encerrar esse breve editorial, e referindo-me, nesse caso, ao nosso continuado esforço para darmos sequência à Mens Agitat, usarei as palavras de Kahlil Gibran, no livro *O Profeta*: "[...] Se esta é, na verdade, a hora de levantar minha lanterna, a chama que nela brilhará não será minha [...]".

Prof.Dr. Robson Fernandes de Farias
Editor-Chefe

MENS AGITAT | ARTIGO 1
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 9-12 ISSN 1809-4791

Aplicações Matemáticas em Fisicoquímica Método Newton-Raphson

Carlos Ramon Franco[1]

Abstract

The mathematical Newton-Raphson method is an interesting way for solving equations where the base is raised to the third, fourth, fifth, … power. Using this method in Physical Chemistry, it is possible to solve lots of exercises about the Chemical equilibrium that often show us complex functions, as well as the equation of Van Der Waals. This method has been applied in many examples from this work; they can be found in the textbook of Physical Chemistry.

Key-words: Chemical equilibrium. Van der Waals' equation. Newton-Raphson method.

1. Departamento de Química, Universidade Federal de Roraima. E-mail: cramonfranco@gmail.com

1. A teoria de Newton-Raphson

Esta teoria consiste em um método repetitivo, partindo de um valor dado a uma incógnita, x elevado a um potencial de 3,4,5... etc. em uma determinada função, dentro de uma faixa de possíveis valores (geralmente entre 0 e 1), considerando a função, a derivada da função e o valor inicial de x. O valor de x é encontrado quando a função f(x) é igual a zero.

A expressão matemática desta teoria é [1-3]:

$$x_{n+1} = x_n - [f(xn)/f'(xn) \qquad [1]$$

Onde: n = 0,1,2,.....
$f(x_n)$ representa o valor da função em x_n
$f'(x_n)$ é a derivada da função (inclinação) no ponto x_n
x_{n+1} representa o valor seguinte que estamos querendo calcular.
A relação $f(x)/f'(x) = [f(x)/\{f(x)/\Delta x\}] = \Delta x$

Por exemplo: se para n = 0 da-se um valor determinado para x, esse valor pertence a x_0. O valor seguinte encontrado através da equação 1 portanto pertencerá a x_1, e assim por diante. Quanto mais repetições sejam feitas utilizando a equação 1, mais perto estaremos chegando do valor verdadeiro de x quando f(x) = 0.

No gráfico embaixo podemos apreciar a aplicação deste método [1]:

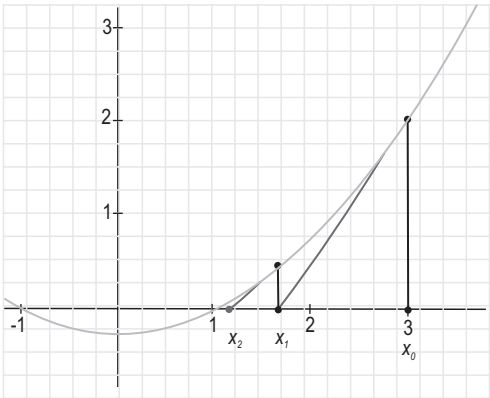


Figura 1. Gráfico de uma função f(x).

2. Aplicações do Método Newton-Raphson na Fisicoquímica

Considerando a reação [4-6]

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

A constante de equilíbrio Kp é expressa como:

$$Kp = [(p_{NO}/p^{\theta})^2(p_{Cl2}/p^{\theta})]/[pNOCl/p^{\theta}]^2 = 2,18 \qquad [2]$$

Onde p = pressão das espécies consideradas → p^{θ} = 1bar

Se a pressão inicial do NOCl(g), p_{NOCl} = 1,00 atm, quando a reação acima atinge o equilíbrio tem-se:

$$p_{NOCl} = 1 - 2x, \quad p_{NO} = 2x \quad e \quad p_{Cl2} = x$$

Substituindo estas relações na equação 2 temos:

$$Kp = (2x)^2 (x)/[(1-2x)^2 = 2.18$$

Efetuando esta operação temos nossa função f(x) e f'(x):

$$f(x) = 4x^3 - 8\ 72x^2 + 8,72 - 2,18 = 0$$

$$f'(x) = 12x^2 - 17,44x + 8,72$$

Como o valor estequiométrico da reação é 0,5 entre o $Cl_2(g)$ e o NOCl(g), o valor de x quando f(x) = 0 deve estar entre 0 e 0,5. Aplicando a relação Newton-Raphson (eq. 1), e escolhendo um valor inicial x_0 = 0,2500 temos na tabela embaixo os valores de cada parâmetro [n, f(xn), f'(xn)], e o valor final de x = 0,3561 neste caso.

n	xn	f(xn)	f'(xn)
0	0,2500	-4,825E-1	5,110
1	0,3444	-4,7724E-2	4,137
2	0,3559	-7,4912E-4	4,033
3	0,3561	5,7319E-5	4,031
4	0,3561		

Os valores das pressões no equilíbrio da reação ficam da maneira seguinte:

$$p_{NOCl} = 1-2x = 1-2(.3561) = 0,2878$$

Portanto houve um desgaste de pressão do reagente de 71,22% que seria o rendimento da reação considerando este parâmetro.

$$p_{NO} = 2x = 2(0,3561) = 0,7122 \text{ e } p_{Cl2} = x = 0,3561$$

Considerando a reação química seguinte:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$

Se a pressão inicial dos reagentes for de 1,00 atm, no equilíbrio da reação teremos:

$p_{CH4} = 1 - x$ $p_{H2O} = 1-x$ $p_{CO} = x$ $p_{H2} = 3x$

A constante de equilíbrio neste caso é expressa como:

$Kp = [(p_{H2}/p\theta)^3(p_{CO}/p\theta)]/[(p_{CH4}/p\theta)\ (p_{H2O}/p\theta)] = 26$

Substituindo as pressões pelos equivalentes acima temos:

$Kp=[(3x)^3(x)]/[(1-x)(1-x)]=26$

Efetuando a operação resulta:

$f(x) = 27x^4 - 26x^2 + 52x - 26 = 0$

$f'(x) = 108x^3 - 52x +52$

Considerando que o valor de x esteja entre 0 e 1 quando f(x) = 0, e escolhendo o valor inicial x_0 = 0,7028, aplicando-se a Relação Newton-Raphson (eq. 1), tem-se os seguintes dados na tabela embaixo:

n	xn	f(xn)	f'(xn)
0	0,7028	7,0761	51,9033
1	0,5665	0,0229	42,1767
2	0,5660	-2,1263	42,1507
3	0,6164	0,07188	45,2409
4	0,6148	-4,1486E-4	45,1276
5	0,6148		

Neste exemplo os valores das pressões das substâncias no equilíbrio ficam da maneira seguinte:

$p_{CH4} = p_{H2O} = 1 - x = 1 - 0,6148 = 0,3852$ atm

$P_{CO} = x = 0,6148$ e $p_{H2} = 3x = 3(0,6148) = 1,8449$ atm

O rendimento da reação em função da pressão é 61,48%.

Considerando a seguir a reação:

$$2H_2O\ (g) \rightleftarrows 2H_2(g) + O_2(g)$$

A constante de equilíbrio é:

$Kp = \{[(p_{H2})^2/p\theta].(p_{O2})/p\theta)\}/(p_{H2O})2/p\theta$

Supondo que a pressão inicial da água seja de 1 atm, a uma temperatura de 4000 K, no equilíbrio tem-se:

$p_{H2O} = 1 - 2x$ $p_{H2} = 2x$ $p_{O2} = x$

A expressão do Kp em função destas relações fica:

$Kp = (2x)^2(x)/(1 - 2x)^2 = 0,333$

Organizando esta equação tem-se:

$f(x) = 4x^3 - 1,332x^2 + 1,332x - 0,333$

$f'(x) = 12x^2 - 2,664x + 1,332$

A estequiometria da reação neste caso é 0,5, portanto o valor de x no equilíbrio da reação está entre 0 e 0,5. Para um valor inicial de x_0 = 0,4000 e aplicando a eq. 1 tem-se a tabela seguinte de valores:

n	xn	f(xn)	f'(xn)
0	0,4000	0,2427	2,1864
1	0,2890	3,7248E-2	1,5644
2	0,2652	1,1726E-3	1,4695
3	0,2644	-1,7796E-6	1,4665
4	0,2644		

Outro exemplo:

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$$

A pressão inicial na reação é de 1 atm e 500K. Portanto no equilíbrio temos:

$p_{H2} = 1 - 3x$ $p_{N2} = 1 - x$ $p_{NH3} = 2x$

A constante de equilíbrio neste caso é:

$Kp = [(p_{NH3}/p^\theta)^2]/ [(p_{H2}/p^\theta)^3. (p_{N2}/p^\theta)] = 0,10$

Logo: $Kp = (2x)^2/[(1-3x)^3((1-x)] = 0,10$ e desenvolvendo esta equação tem-se:

$f(x) = 2,7x^4 + 5,4x^3 + 0,4x^2 + x - 0,10 = 0$

$f'(x) = 10,8x^3 + 16,2x^2 + 0,8 +1$

A estequiometria da reação é 0,67 (moles de amônia em função do hidrogênio), portanto o valor de x deve estar entre 0 e este ultimo valor. Dando um valor inicial a x_0 de 0,3760 tem-se os dados seguintes:

n	xn	f(xn)	f'(xn)
0	0,3760	0,6736	4,1652
1	0,2143	0,1915	2,0217
2	0,1196	3,5112E-2	1,3459
3	0,0935	1,6172E-3	1,2253
4	0,0922	2,7848E-5	1,2199
5	0,0922		

Outro exemplo:

Utilize a equação de Van der Waals para calcular o volume molar do etano a 300 K e 200 atm.

A equação de Van der Waals é expressa da maneira seguinte [4-6]:

$$p = [RT/(Vm-b)] - [a/(Vm)^2]$$

Onde:
p = pressão do gás;
R = constante dos gases;
T = temperatura/Kelvin
Vm = volume molar do gás considerado
a e b são coeficientes de Van der Waals

Rearranjando a equação e efetuando as operações necessárias tem-se:

$$\{p + [a/(Vm)^2]\}\ [(Vm-b)] = RT$$

$$f(x) = (Vm)^3 - \{[b + (RT/p)].(Vm)^2\} + [(a/p).Vm] - (ab/p) = 0$$

Considerando os valores da temperatura, da pressão e sendo a = 5,5088 $dm^6.atm.mol^{-2}$; b = 0,065144 $dm^3.mol^{-1}$ tem-se:

$$f(x) = (Vm)^3 - (0{,}188\ L.mol^{-1})Vm^2 + (0{,}02754\ L^2.mol^{-1})Vm - 0{,}00179\ L^3.mol^{-3} = 0$$

$$f'(x) = 3(Vm)^2 - 0{,}376Vm + 0{,}02754$$

Como o volume molar ideal neste caso é:

Vm = RT/p = 0,082 $L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$. 300K / 200 atm = 0,123 $L.mol^{-1}$; dando um valor inicial Vo(m) = 0,100 $L.mol^{-1}$ tem-se os valores seguintes e o resultado final na tabela embaixo.

n	$Vm/L.mol^{-1}$	$f(Vm/L^3.mol^{-3}$	$f'(Vm/L^2.mol^{-2}$
0	0,1000	8,4000E-5	1,9940E-2
1	0,0958	2,153E-6	1,9052E-2
2	0,0957		

O método Newton-Raphson não pode ser aplicado para algumas funções como no exemplo seguinte: $f(x) = x^{1/3}$

Neste caso os valores estimativos de x seriam repetidos infinitamente como pode-se observar no gráfico embaixo:

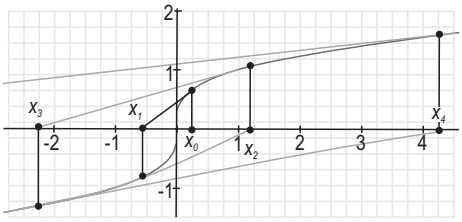


Figura 2. Gráfico de $f(x) = x^{1/3}$.

3. Conclusões

O método Newton-Raphson é uma importante ferramenta que pode ser utilizado não somente na área de Fisico-Química, mas também em outras áreas como Matemática, Biologia, e mesmo dentro do complexo mundo da Química.

Ainda que o método tenha as suas restrições, como pode se notar, este fato não diminui a sua utilidade e a sua importância.

4. Bibliografia

[1] Joyce, D.E.; *Newton's method;* http://aleph0.clarku.edu/~djoyce/newton/newton.html acessado em 20/04/2009.

[2] Shodor, E.D.; *Newton's Method Equation Solver, An Online interactive tool;* http://G:/newton%60sraphsonmethod.html; acessado em 20/04/2009.

[3] Organ, S.L.; *Acid-base Equilibria Solving the cubic equation by the Nwton-Raphson method;* www.chemical.sc.edu/analytical/acidbase/cubicdoc.html; acessado em 25/04/2009

[4] McQuarrie, D.A.; Simon, J.D.; *Physical Chemistry, A Molecular Approach;* University Science Books, Sausalito, California, 1997.

[5] Alberty, R.A.; Silbey, R.J.; *Physical Chemistry;* 2nd Ed.; Wiley, J.; New York, 1997.

[6] Atkins, P.W.; *Physical Chemistry*; 6th Ed.; Oxford; New York; 1998.

MENS AGITAT | ARTIGO 2
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 13-16 ISSN 1809-4791

Comparação das Propriedades Fisicoquímicas e Nutricionais do Amido de Mandioca com outras Variedades de Amido

Carlos Ramon Franco[1]
Departamento de Química. Universidade Federal de Roraima

Dalton Roberto Schwengber
Pesquisador da EMBRAPA de Roraima

Robson Fernandes de Farias
Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Abstract

COMPARISON OF THE PHYSICAL – CHEMISTRY AND NUTRITIONAL PROPERTIES OF THE STARCH OF CASSAVA WITH ANOTHER VARIETIES OF STARCH. Two samples of starch were obtained of brave cassava of the Embrapa's experimental crops (RR-0065 e BMGC 1), of the Mucajaí city with six old age month, another extracted of the domesticated cassava Aciolina with fourteen one, a fourth industrial sample of the Paraná's state, another of arsenal production (produtor), and one of comercial corn (maisena). Some Physical-Chemistry and nutritional properties were determined in these samples and compared with another varieties of starch obtained of the literature (starch of potato, corn, wheat, apple and banana). The content of humidity in the analysis samples is within of the permited values by the brazilian legislation (highest between 13 e 14%), and very approaching of the termogravimetrics analysis. All the samples present homogeneous behavior of decomposition. The pH is within of the demanded band (4,5 – 6,5), too, with the exception of the aciolina that is nearly neutral (7,35). Of the point of view of the nutritious (content of P and K), the sample BGMC1 is the more important than the others (0,21 $mg.kg^{-1}$ P e 0,13% K). Considering the protein content, the samples cited of the literature present greater one in the following order:
Starch of wheat > corn > apple. Among the samples analysed, the arsenal local starch "produtor" has the value very nearly of the apple. The content of ashes of the cassava starch are within of the demand standard (0,25%), too. Nevertheles, the apple starch present high content of this parameter (2,49%), evidencing to be susceptíble to the size of granule and to the process of obtaining and purification. All the analysed samples present low values, or not detected, of grease matter with the utilized technique.

Key-words: Starch. Physical-chemistry analysis. Amylose. Amylopectin.

1. E-mail: cramonfranco@gmail.com

1. Introdução

O amido é um polissacarídeo natural retirado de várias plantas como o milho, trigo, arroz, centeio, cevada (grãos de cereais), mandioca, batata e a batata doce, etc (tubérculos ou raízes). Trata-se de uma matéria prima renovável, biodegradável e não tóxica. Tem inúmeras aplicações: na industria têxtil, na produção de papeis, na industria alimentícia, como agente espessante, estabilizante, gel, na extração de petróleo, na industria de compensados de madeiras, etc. [1]. O amido natural apresenta, estrutura granular semicristalina. Os grânulos estão constituídos por macromoléculas de amilose (de cadeia linear, com massa molar entre $1{,}5x10^5$-10^6 $kg.mol^{-1}$), e a amilopectina (de cadeia ramificada, com massa molar entre $5x10^3$- $5x10^8$ $kg.mol^{-1}$), como pode ser observado na Figura 1 [2]:

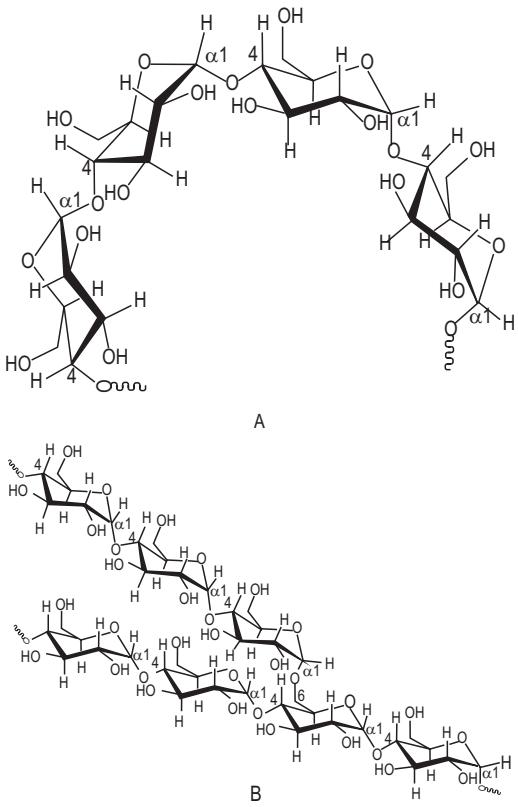


Figura 1. A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicose unidas em α-(1-4). B) Estrutura da amilopactina [polímero ramificado composto por D-glicose unidas em α-(1-4) e a-(1-6)]. Adaptado de Lajolo e Menezes (2006).

Neste trabalho foram determinadas algumas propriedades Físico-Químicas e nutricionais de variedades de amidos de mandioca nos laboratórios da Embrapa e da Universidade Federal de Roraima, e comparou-se com outras variedades de amidos obtidos da literatura (batata, milho, trigo, cenoura, maçã e banana).

2. Parte experimental

As amostras de amido foram obtidas em dias quentes e sem chuvas das seguintes maneiras:

Duas amostras foram extraídas de mandiocas bravas (RR-0065 e BGMC1), de cultivos experimentais da Embrapa, da cidade de Mucajaí, ambas com seis meses. A terceira, foi extraída da mandioca mansa Aciolina, com quatorze meses. A quarta é um amido industrial proveniente do estado do Paraná, uma quinta de produção artesanal familiar (produtor), da região confiança, e um amido de milho comercial (maisena).

A extração de amido das raízes das mandiocas RR-0065, BGMC1 e aciolina foram feitas tratando a matéria prima com água destilada e homogeneizando em um liquidificador [3]. O teor de umidade foi determinado por gravimetria a 105 °C até peso constante (estufa Fanem 315 SE) [4]. O conteúdo de cinzas após calcinação a 550 °C até peso constante (mufla Lavoisier) [4]. As análises termogravimétricas foram feitas com o aparelho Shimadzu TGA-50, com gás N_2 a 50 $ml.min^{-1}$ e velocidade de aquecimento de 10 $°C.min^{-1}$. A matéria graxa foi determinada por extração pelo método Soxhlet, com éter de petróleo [4]. O pH foi medido com o pH-metro Quimis 400 BI [4]. A proteína por titulação com H_2SO_4 0,01M [4]. O P determinou-se espectrofotométricamente (Micronal B 380), com molibdato de amônio e λ= 660 nm [5]. O K por fotometria de chama (Benfer BFC-300) [6].

3. Resultados e discussão

Na Tabela 1 é apresentado os resultados da composição físico-química de amostras de amidos de mandioca (5 variedades), um de milho (maizena), e aquelas obtidas da literatura dos amidos de batata, milho, trigo, cenoura, maçã e banana.

Os resultados de umidade dos amidos de mandioca estão dentro dos valores citados na literatura [1], e próximos na sua maioria, do resultado da análise termogravimétrica. Todas as amostras analisadas apresentam comportamento homogêneo

Tabela 1. Comparação físico-química de amostras de amidos de mandioca obtidos nos laboratórios da Embrapa e da Universidade Federal de Roraima, e de outros amidos da literatura.

Amidos	Unidade g/100g	Proteína g/100g	Cinzas g/100g	Matéria graxa g/100g	pH	P mg/Kg	K g/100g
RR-0065	8,86	0,15	0,17	0,33	4.51	0,10	0,08
BGMC 1	9.91	0,08	0,23	0,33	4,95	0,21	0.13
Aciolina	10,56	0,19	0,21	nd	7,35	0,09	0.13
Industrial	11,99	0,15	0,11	nd	5,97	0,09	0,01
Produtor	12.76	0,26	0,16	nd	5,11	0,04	nd
Milho*	11,67	0,05	0,03	nd	5,36	0,13	nd
Batata [1,10]	16-18	0,10	0,40	0,10		0,09	
Milho [1]	10-12	0,35	0,10	0,70		0,02	
Trigo [1]	10-12	0,40	0,20	0,80		0,06	
Cenoura** [7]		0,05	0,13	0,07	7,00	0,06	
Maçã [8]	13,50	0,29	2,49				
Banana [9]		0,10	0,04	0,58			

* Milho de maisena; ** = Cenoura branca.

de decomposição como na fig. embaixo, que é o gráfico do amido de mandioca BGMC1.

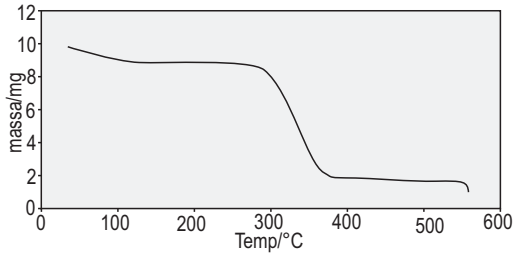


Figura 2. Gráfico do amido de mandioca BGMC1.

O pH esta dentro da faixa exigida pela legislação brasileira que é de 4,5-6,5, com exceção da aciolina que está muito próximo do neutro (7,35).

Do ponto de vista alimentício (conteúdo de P e K), a amostra BGMC1 apresenta- se como mais interessante entre as amostras consideradas. Entretanto, considerando a quantidade de proteína no amido, as amostras citadas da literatura apresentam maior conteúdo na ordem seguinte: o amido de trigo > milho > maçã. A amostra artesanal "produtor" tem o valor protéico muito próximo da maçã.

Nos amidos de mandioca o conteúdo de cinzas esta dentro das normas exigidas pela legislação brasileira (0,25%), entretanto o amido de maçã apresenta um alto conteúdo deste parâmetro evidenciando ser susceptível ao tamanho dos grânulos, aos processos de obtenção e purificação [9,10]. Todas as amostras apresentam valores muito baixos, ou não detectados, de matéria graxa através da técnica utilizada.

4. Conclusões

A umidade nos amidos de mandioca está dentro dos valores esperados e próximos, na sua maioria, do resultado da análise termogravimétrica. Todos apresentam comportamento de decomposição homogênea.

O pH das amostras esta dentro da faixa exigida pela legislação brasileira (4,5 - 6,5), com exceção da aciolina com valor próximo do neutro (7,35).

O amido BGMC1 apresenta maior conteúdo de P e K, sendo desde o ponto de vista alimentício mais interessante que as outras amostras.

As amostras citadas da literatura apresentam maior conteúdo de proteínas na ordem seguinte: trigo > milho > maçã. O amido artesanal "produtor" analisado, têm valores protéicos muito próximos da maçã.

Em todas as amostras analisadas o conteúdo de cinzas está dentro das normas da legislação brasileira (0,25%). O amido de maçã tem um valor alto deste parâmetro (2,49%), evidenciando susceptibilidade ao tamanho dos grânulos, aos processos de obtenção e purificação. Todas as amostras apresentam baixo conteúdo, ou não detectados, de matéria graxa.

5. Bibliografia

[1] Franco, C.M.L.; Daiuto, E.R.; Demiate, I.M.; Carvalho, L.J.C.B.; Leonel, M.; Cereda, P.M.; Vilpoux, O.F.; Sarmento, S.B.S.; *Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas*; 1ª. Ed.; Cargill, F. ; São Paulo; 2002.

[2] Lajolo, F.M.; Menezes, E.W.; *Carbohidratos em alimentos regionais Iberoamericanos;* São Paulo; Universidade de São Paulo; 2006.

[3] Sarmento, S.B.S.; *Caracterização da fécula de mandioca (manihot esculenta C.) no período de colheita de cultivares de uso industrial;* Tese de doutorado; Faculdade de Ciências Farmacêuticas; Univ. de São Paulo; 1997.

[4] Association Of Official Analytical ChemistS. Oficial methods of analysis; 12th Ed.; Washington, 1975.

[5] Macedo, J.A.B.; *Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicos e Microbiológicas;* 3ª. Ed.; Macedo; Belo Horizonte; 2005.

[6] Gonçalves, M.L.S.S.; *Métodos Instrumentais para Análise de soluções;* 4ª. Ed.; Gulbenkian, C.; Lisboa; 2001.

[7] Perez, E.E.; Borneo, R.; Melito, C.G.; Tovar, J.; *Chemical, Physical and Morphometric Properties of Peruvian Carrot (arracacia xanthorrhiza B.) starch*; Acta cient. Venez. 50, 1999, 240-244.

[8] Demiate, I.M.; Lara, P.S.B.; Nogueira, A.; Wosiacki, G.; *Physical, Chemical and functional features of apple starch;* Semina: Ciências Agrarias, Londrina; 24(2),2003, 299-306.

[9] Teixeira, M.A.V.; Ciacco, C.F.; Tavares, D.Q.; Bonezzi, A.N.; *Ocorrência e caracterização do amido resistente em amidos de milho e banana;* Ciênc. Tecnol. Aliment.; 18(2), 1998, 1-23

[10] Chen, Z.; *Physicochemical properties of sweet potato starches and their application in noodle products;* Ph.D. thesis wageningen university, the Netherlands; 2003.

MENS AGITAT | ARTIGO 3
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 17-20 ISSN 1809-4791

Fontes e Doses Crescentes de Adubos Orgânicos e Mineral no Crescimento Inicial de Pinhão Manso

Andreia de Sousa Guimarães[1]

Nilene Rodrigues dos Santos[2]

Napoleão Esberad Macedo Beltrão[3]

Abstract

SOURCES AND DOSES OF INCREASING ORGANIC SEASONINGS AND MINERAL IN GROWTH INITIAL OF PINION MANSO. With the objective of with this work to evaluate the answers of the initial growth of the tame nut diverse sources and doses of fertilization, being been organic they (manure, biossólid and pie of castor bean) and mineral (NPK) in first the 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 and 135 days after the emergency of seedling. The present experiment was lead in natural environment, located in the National Center of Research of Cotton (CNPA-EMBRAPA), in the city of Campina Grande (PB). The experimental design used was in casual blocks, with three repetitions, totalizing seventeen treatments, being this last one to the witness without fertilization. The treatments had consisted of four types of fertilizers and each one with four distinct doses (85, 170, 225 and 340 kg of "N" for ha) having used as source the urea. To follow the initial growth of the culture, the following variable had been analyzed: height of the plant; diameter to inside Stemand foliar area of each source and supplied dose. The effect of the sources and applied doses the culture of the pinion manso had been more significant in the sources NPK and pie of castor bean. The doses that had gotten better answers amongst the studied variable had been 255 doses kg/ha of N and 340 kg/ha of N.

Key-words: Pinion manso. Organic. Mineral seasoning.

1. Doutora em Agronomia, UFPB
2. Doutoranda no curso de Pós-graduação em Ciências Biológicas, UFPB.
3. Pesquisador da Embrapa Algodão.

1. Introdução

A contribuição da matéria orgânica para a fertilidade do solo se dá em função de substanciais modificações das suas propriedades físicas, através do aporte de nutrientes e de suas propriedades coloidais, que aumentam, significativamente, a capacidade de troca catiônica dos solos [9]. A incorporação ao solo de materiais orgânicos afeta a dinâmica populacional dos microorganismos e também a disponibilidade de alguns nutrientes, em especial o nitrogênio. Matérias com alta concentração de carbono, mas pouco nitrogênio (alta relação C/N) geralmente são lentamente mineralizados e induzem deficiência de nitrogênio às plantas, pois os microorganismos absorvem grande parte do N disponível, o qual só volta a ser disponibilizado após a decomposição do material adicionado [13].

O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) pertence à família das euforbiáceas, a mesma da mamona, e é uma espécie nativa do Brasil. Pode ser cultivado em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, como por exemplo, no Semi-árido nordestino. A oleaginosa é bastante resistente à seca e pouco suscetível a pragas e doenças. É um arbusto que pode atingir mais de 3 metros de altura em condições especiais. Uma das principais vantagens do pinhão manso é o seu longo ciclo produtivo que pode chegar a 40 anos e manter a média de produtividade de 2 ton/há [4]. Por ser perene, também contribui para a conservação do solo e reduz o custo de produção, fator importante para sua viabilidade econômica, especialmente na agricultura familiar.

Visando a melhoria da qualidade do solo e a redução do impacto ambiental ocasionado pela atividade agrícola, têm-se adotado algumas práticas que estabelecem estratégias de utilização sustentável [15;14], principalmente através da manutenção da matéria orgânica [9;6], manejo de resíduos vegetais e produção de matéria seca [5;7], e reposição dos nutrientes extraídos pelas culturas agrícolas [2].

A principal reserva de nitrogênio do solo é a adubação mineral, além de alterar o padrão de crescimento e de produção da planta, influencia processos metabólicos, como absorção e distribuição de íons minerais. A matéria orgânica é um componente fundamental para que os substratos cumpram a sua finalidade básica [14], seria aumentar a capacidade dos mesmos em reter água e nutrientes para as mudas. Deve-se, ainda, considerar outras vantagens desse componente sobre o desenvolvimento vegetal, tais como redução na densidade aparente e global e aumento da porosidade do meio, características que podem ter ampla participação positiva dos materiais orgânicos.

A contribuição da matéria orgânica tem sido relacionada com modificações das propriedades físicas do solo e com o aporte de nutrientes para o sistema. Contudo, quando aplicada em doses elevadas, a concentração de sais solúveis no solo, principalmente K e Na, pode ficar alta e, por efeito osmótico, reduzir o crescimento e a produção da cultura [13].

Em relação a micronutrientes, também têm-se verificado aumento dos teores com a intensificação da adubação orgânica [1;5], além de possibilidade de movimentação de metais pesados com elevada aplicação de biossólidos associada à elevada precipitação [3].

Dessa forma, objetivou-se com esse trabalho, avaliar diferentes doses de adubação orgânica e mineral permitindo uma melhor compreensão da melhoria das qualidades químicas do solo no crescimento inicial do pinhão manso, proporcionada através da integração dos diferentes tipos de adubação.

2. Material e métodos

O presente experimento foi conduzido em ambiente natural, localizado no Centro Nacional de Pesquisa do Algodão (CNPA-EMBRAPA), na cidade de Campina Grande (PB), localizada na Zona Centro Oriental do Estado da Paraíba, no Planalto da Borborema, cujas coordenadas geográficas são latitude sul 7 °13’11’’S, longitude oeste 35 °53’31’’ W e altitude 547,56m. O período chuvoso é de março a julho e o mais seco de outubro a dezembro. De acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), o município apresenta precipitação total anual de 802, 1mm, temperatura máxima normal de 27,5 °C e a mínima total de 19,2 °C.

Tabela 1. Características químicas do solo usado no experimento. Embrapa Algodão, Campina Grande – Pb, 2006.

pH H_2O	Complexo Sortivo (mmolc/dm³)							%	mmolc/dm³	mg/dm³	g/kg
1:2,5	Ca+2	Mg+2	Na+	K+	S	H+Al	T	V	Al+3	P	MO
5,8	5,6	6,4	0,3	1,2	13,5	11,6	25,1	54	1,0	1,2	3,1

Fonte: Análises realizadas no Laboratório de Solo da Embrapa Algodão. Campina Grande, PB (2006).

O solo utilizado para a condução do experimento foi do tipo Neossolo Regolíticoproveniente do município de Lagoa Seca, PB. O solo foi coletado nas instalações da Empresa Estadual de Pesquisa Agropecuária (EMEPA),e caracterizado quimicamente no Laboratório de Solos da Embrapa Algodão encontram-se na Tabela 1.

O material do solo fornecido para o experimento, inicialmente foi preparado convencionalmente e logo após foi adicionado os respectivos substratos (esterco, biossólido, torta de mamona e N- Mineral) nas dosagens pré-calculadas. Foram utilizados vasos plásticos, com capacidade de aproximadamente 37 litros, no total de 51 vasos, os quais foram levados aproximadamente á capacidade de campo usando--se água de abastecimento local, no fundo dos vasos foram feitos furos na parte inferior para permitir a drenagem. Os vasos foram da cor prata fosca, tendo-se em vista amenizar os efeitos dos raios solares emitidos por esta cor.

O plantio ocorreu no dia 12/04/2006, com sementesprovenientesdomunicípiodeGaranhus-PE, sendo semeadas cinco sementes por vaso, inserida na posição com a carúncula para cima, tendo em vista a aceleração na germinação da semente. As sementes foram plantadas com uma profundidade de aproximadamente 5 cm e uma distância de 3 cm entre as sementes. O desbaste foi realizado quinze dias após a emergência, deixando apenas uma planta por vaso, sendo escolhidas as de tama-nho uniforme e bem distribuídas no recipiente.

Foram realizadas irrigações diárias nos vasos quando necessário, de forma a repor a água consumida na evapotranspiração e manter o solo com umidade próxima à capacidade de campo. A água utilizada foi à de abastecimento do município de Campina Grande, PB, cujas características físico-químicas encontram-se na Tabela 2.

Utilizou-se no experimento o delineamento experimental em blocos casualizados, com três repetições, totalizando dezessete tratamentos, sendo este último à testemunha sem adubação. Os tratamentos consistiram em quatro tipos de fertilizantes (esterco de curral, biossólido, torta de mamona e adubo mineral) e cada um com quatro doses distintas (85, 170, 225 e 340 kg de "N" por ha) utilizando como fonte a uréia. Por ser o nitrogênio muito volátil e sua volatilidade variar com a temperatura. As doses de nitrogênio na adubação química foram parceladas: 33% no plantio e 67% em cobertura. Todos os tratamentos receberam um lastro de P e K, nas dosagens de 5, 10, 15 e 20 kg/há respectivamente, todos fixos para cada tratamento variando apenas o nitrogênio. Os teores de nitrogênio foram considerados: Uréia (45% de N)/ Torta de mamona (4,5% de N)/ Esterco de Curral (1,7% de N) /Biossólido (2,6% de N). Sendo os tratamentos aplicados expostos a seguir:

T1-Esterco de Curral, D1= 50,8g/vaso (85 kg/há de N); **T2**-Esterco de Curral, D2= 101,6 g/vaso (170 kg/há de N); **T3**-Esterco de Curral, D3=152,46 g/vaso (255 kg/há de N); **T4**-Esterco de Curral, D4= 203,28 g/

Tabela 2. Composição físico-química da água de abastecimento usada no experimento. Embrapa Algodão– Campina Grande – PB –2006.

pH	C.E. (dS.m-1)	DQO ($mg.L^{-1}$) 30	Mg ($mg.L^{-1}$) 76	HCO_3 ($mg.L^{-1}$) 66,92	Alcalinidade ($mg.L^{-1}$) 80	Ca ($mg.L^{-1}$) 113
7,89	0,59	30	76	66,92	80	113
Amônia	Nitrito	Nitrato	Fósforo total	Ortofosfato	Sólidos suspensos totais	Sólidos totais
0,88	0,00	0,18	0,09	0,05	5	454

* Análises realizadas no Laboratório de Análises químicas, físicas e microbiológicas do PROSAB – Campina Grande – PB –2006.

Fonte: Nascimento (2003).

vaso (340 kg/há de N); **T5-**Biossólido, D1= 33,2 g/vaso (85 kg/há de N); **T6-**Biossólido, D2= 66,4 g/vaso (170 kg/há de N); **T7**-Biossólido, D3= 99,6 g/vaso (255 kg/há de N); **T8-**Biossólido, D3= 132,8 g/vaso (340 kg/há de N); **T9-**Torta de mamona, D1= 19,2 g/vaso(85 kg/há de N); **T10-**Torta de mamona, D2= 38,4 g/vaso (170 kg/há de N); **T11-**Torta de mamona, D3= 57,6 g/vaso (255 kg/há de N); **T12-**Torta de mamona, D4= 76,8 g/vaso (340 kg/há de N); **T13-**Uréia, D1= 1,8 g/vaso (85 kg/há de N); **T14-**Uréia, D2= 3,6 g/vaso (170 kg/há de N); **T15-**Uréia, D3= 5,4 g/vaso (255 kg/há de N); **T16-**Uréia, D4= 7,2 g/vaso (340 kg/há de N); **T17-**Testemunha.

Com base no procedimento recomendado por [10], fez-se uma avaliação das características do crescimento inicial. Sendo as variáveis relacionadas ao crescimento do pinhão manso aos 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 e 135 dias após a emergência das plântulas, tendo as seguintes variáveis: **Altura da planta:** foram feitas medições da altura a cada 15 dias com a utilização de uma régua graduada; **diâmetro caulinar:** a avaliação do diâmetro caulinar foi realizada com um paquímetro, verificando-se o diâmetro a 3, 5 e 8 cm do solo; **área foliar:** tomou-se as medidas da folha (largura e comprimento da nervura principal), considerando-se como tamanho da nervura principal a distância entre o ponto de inserção do pecíolo e a extremidade inferior da folha e como largura a maior dimensão aproximadamente perpendicular a nervura principal. A área foliar foi calculada pela fórmula $A = 0,84 \times (P + L) \times 0,99$ sugerida por Severino et al. (2006), utilizando valores do comprimento da nervura principal (P) e da largura da folha (L).

3. Resultados e discussão

As características de crescimento da cultura do pinhão manso foram representadas pela altura, diâmetro caulinar e área foliar das plantas, correspondente as nove avaliações sucessivas, realizadas aos 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 e 135 dias após a emergência.

Na Figura 1 apresenta-se, o comportamento da altura em resposta as diferentes fontes aplicadas. Observa-se que do início das avaliações até a última avaliação a adubação mineral (NPK) apresentou os resultados mais favoráveis. Já em relação aos adubos orgânicos, as fontes que apresentaram maior resposta em relação a essa variável foi a fonte 2 (biossólido) e a fonte 3 (torta de mamona), verificando que ambas tiveram o mesmo desempenho até a sexta avaliação e só a partir daí que a fonte 2 teve um pequeno favorecimento em relação a fonte 3. Nota-se que a fonte 1 (esterco), não apresentou bom desempenho quanto ao crescimento, sendo a mesma estável durante todas as avaliações.

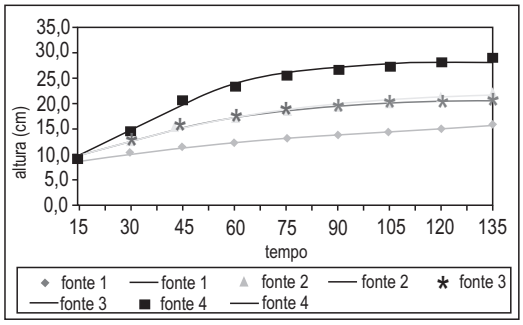


Figura 1. Altura de plantas de Pinhão manso provenientes de fontes variáveis (orgânica e mineral)/ Campina Grande, 2007.

Observando-se a Figura 2, verifica-se que o comportamento do diâmetro em relação às diferentes fontes, foi melhor na fonte 4 (NPK) e com relação a adubação orgânica o que obteve maior resposta foi a fonte 3 (torta de mamona) em relação as demais fontes fornecidas. Evidenciando assim que a torta da mamona apresenta vantagens devido seu alto teor de nitrogênio com relação à quantidade de adubo aplicado, fato este que tem como consequência direta redução nos custos de transporte de material e aplicação.

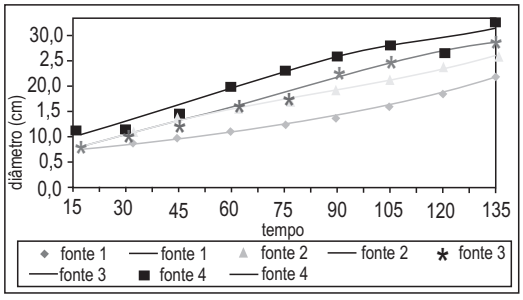


Figura 2. Diâmetro de plantas de Pinhão manso provenientes de fontes variáveis (orgânica e mineral)/ Campina Grande, 2007.

Na Figura 3 encontra-se o comportamento da área foliar em resposta às diferentes fontes aplicadas. Verifica-se que o estágio inicial de crescimento da cultura as fontes 4 (NPK) e a

fonte 3 (Torta de mamona) conferiram melhores respostas do que a as demais, porém diante da sexta avaliação até o final do período observado, a fonte 2 (Biossólido) alcançou o mesmo nível da fonte 3. A aplicação de lodo de esgoto segundo [12] como suplemento nutricional, é uma estratégia viável para o aproveitamento deste resíduo, pois à medida que as cidades vão investindo no tratamento do esgoto doméstico, quantidades cada vez maiores são disponibilizadas com grande potencial de uso agrícola e redução de custo de produção.

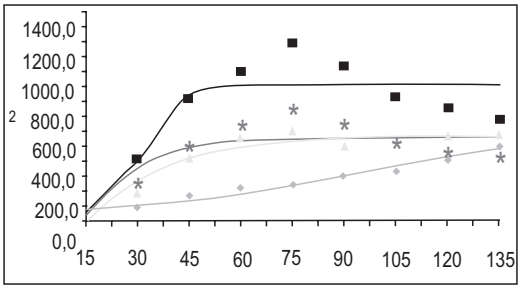


Figura 3. Área foliar de plantas de Pinhão manso provenientes de fontes variáveis (orgânica e mineral). Campina Grande, 2007.

Na Tabela 3 encontram-se os modelos matemáticos da análise de crescimento em função das variáveis estudadas, nas fontes analisadas. Observa-se que em todas as variáveis, a maioria das fontes aplicadas foram significativas a 1% de probabilidade, com exceção do diâmetro caulinar no Biossólido, e a área foliar na Torta de mamona, tendo essas apresentado um efeito significativo a 5% de probabilidade.

Observou-se durante o experimento, a influência significativa da variação das doses nas diversas fontes fornecidas sobre a altura da planta do pinhão manso. Verificou-se que esta variável ajustou-se a modelos de regressão, obtendo um melhor desenvolvimento do que as demais doses apresentadas nessa fonte. [10] notaram maior altura da mamoneira adubada com torta de mamona em comparação com o esterco bovino e biossólido, em experimento conduzido em casa de vegetação, utilizando vasos e matéria orgânica equivalente a 255 Kg/ha de N.

Na Tabela 4, encontram-se os modelos matemáticos da altura em função das doses aplicadas para cada fonte analisada. Verifica-se que nessa variável, todas às doses aplicadas foram significativas a 1% de probabilidade.

O comportamento do diâmetro em resposta ás diferentes doses aplicadas, obteve um melhor desenvolvimento na dose (esterco-255 kg/há de N) nas sete primeiras avaliações. Nos tratamentos com Torta de mamona as dosagens com maiores respostas significativas foram as doses (torta de mamona-255 kg/há de N e 340 kg/há de N).

Tabela 3. Modelos matemáticos para análise de crescimento: altura de planta; diâmetro caulinar e área foliar, em relação ao tempo, em função das diferentes fontes de matéria orgânica. Campina Grande, 2007.

Variável	Modelo	R^2	F
Altura de planta	$y = 17{,}4323/1+e^{(0{,}2508-0{,}0178*X)}$	0,99	8950,59**
	$y = 21{,}6774/1+e^{(0{,}8276-0{,}0357*X)}$	0,99	7163,19**
	$y = 20{,}7581/1+e^{(0{,}874-0{,}0415*X)}$	0,99	9244,78**
	$y = 28{,}0249/1+e^{(1{,}4825-0{,}0522*X)}$	0,99	3981,94**
Diâmetro caulinar	$y = 142{,}8/1+e^{(5{,}4209-0{,}009*X)}$	0,99	2609,64**
	$y = 3{,}5559/1+e^{(1{,}5937-0{,}019*X)}$	0,99	2270,11*
	$y = 3{,}2855/1+e^{(1{,}5786-0{,}0249*X)}$	0,99	5584,7**
	$y = 3{,}4305/1+e^{(1{,}2845-0{,}0251*X)}$	0,99	429,94**
Área foliar por planta	$y = =683{,}6/1+e^{(2{,}4309-0{,}0242*X)}$	0,97	249,91**
	$y = -455{,}5+1026{,}4*^{(1-e(-0{,}0411*X))}$	0,93	40,81**
	$y = -781{,}6+1344{,}5*^{(1-e(-0{,}0616*X))}$	0,72	7,56*
	$y = 906{,}2/1+e^{(5{,}4109-0{,}1719*X)}$	0,80	61.55**

* Significativo a 5% de probabilidade; ** Significativo a 1% de probabilidade; NS - Não significativo

Tabela 4. Modelos matemáticos para altura, em função do tipo de fonte de matéria orgânica e suas respectivas doses. Campina Grande, 2007.

Altura de planta	Modelo	R^2	F
Esterco	$y = 15,886/1+e^{(0,1806-0,014*X)}$	0,98	3497,04**
	$y = 14,3635/1+e^{(-0,1458-0,0292*X)}$	0,99	14679,7**
	$y = 21,9565/1+e^{(0,5034-0,0156*X)}$	0,99	4735,24**
	$y = 19,2367/1+e^{(0,5539-0,0181*X)}$	0,99	6134,87**
Biossólido	$y = 20,0681/1+e^{(0,7616-0,0411*X}$	0,99	4801,65**
	$y = 18,0468/1+e^{(0,4837-0,0421*X)}$	0,98	3948,27**
	$y = 23,1948/1+e^{(0,9157-0,0303*X)}$	0,99	6093,66**
	$y = 25,5849/1+e^{(1,1739-0,0372*X)}$	0,99	2748,98**
Torta de Mamona	$y = 19,3898/1+e^{(0,7763-0,0366*X)}$	0,98	2488,21**
	$y = 20,531/1+e^{(0,8867-0,0392*X)}$	0,99	4318,21**
	$y = 20,4261/1+e^{(0,6601-0,0325*X)}$	0,98	2872,21**
	$y = 23,2047/1+e^{(1,2311-0,0574*X)}$	0,98	2061,86**
NPK	$y = 27,1764/1+e^{(1,2859-0,0483*X)}$	0,99	3462,13**
	$y = 28,7553/1+e^{(1,6053-0,0498*X)}$	0,99	1842,75**
	$y = 27,1395/1+e^{(1,3789-0,0462*X)}$	0,99	4600,31**
	$y = 29,3365/1+e^{(1,7253-0,0663*X)}$	0,98	1469,82**

* Significativo a 5% de probabilidade; ** Significativo a 1% de probabilidade; NS - Não significativo.

Tabela 5. Modelos matemáticos para diâmetro, em função do tipo de fonte de matéria orgânica e suas respectivas doses. Campina Grande, 2007.

Diâmetro caulinar	Modelo	R^2	F
Esterco 170 kg/há de N	$y = 156,2/1+e^{(5,5647-0,00828*X)}$	0,97	765,86**
	$y = 109,5/1+e^{(5,1557-0,00823*X)}$	0,98	1096,81**
	$y = 10,8062/1+e^{(2,6495-0,00977*X)}$	0,99	3444,47**
	$y = 241,9/1+e^{(6,0518-0,0108*X)}$	0,99	1877,22**
Biossólido	$y = 3,8187/1+e^{(1,673-0,018*X)}$	0,99	2258,77**
	$y = 4,2431/1+e^{(1,7381-0,0148*X)}$	0,99	1473,23**
	$y = 3,2718/1+e^{(1,6494-0,0214*X)}$	0,99	2059,08**
	$y = 3,3393/1+e^{(1,5147-0,023*X)}$	0,98	964,20**
Torta de Mamona	$y = 3,0969/1+e^{(1,7133-0,0256*X)}$	0,97	415,10**
	$y = 3,6648/1+e^{(1,6196-0,0229X)}$	0,99	1656,67**
	$y = 3,6164/1+e^{(1,5587-0,0213*X)}$	0,99	2227,86**
	$y = 3,0031/1+e^{(1,5465-0,031*X)}$	0,99	7128,73**
NPK 170 kg/há de N 255 kg/há de N 340 kg/há de N	$y = 3,484/1+e^{(1,5237-0,0275*X)}$	0,98	1017,20**
	$y = 3,4092/1+e^{(1,9129-0,037*X)}$	0,99	3434,19**
	$y = 3,6251/1+e^{(1,807-0,0291*X)}$	0,99	1716,09**
	$y = 3,2967/1+e^{(1,7176-0,0353*X)}$	0,99	20837,0**

* Significativo a 5% de probabilidade; ** Significativo a 1% de probabilidade; NS - Não significativo.

Tabela 6. Modelos matemáticos para área foliar, em função do tipo de fonte de matéria orgânica e suas respectivas doses. Campina Grande, 2007.

Área foliar por planta	Modelo	R^2	F
Esterco	$y = 348,6/1+e^{(2,2604-0,0298*X)}$	0,94	147,96**
	$y = -73,021+356,7*^{(1-e(-0,0206*X))}$	0,94	44,93**
	$y = 178355/1+e^{(7,6019-0,0156*X)}$	0,95	159,52**
	$y = 804,6/1+e^{(2,7418-0,0298*X)}$	0,97	282,47**
Biossólido	$y = 492,4/1+e^{(4,858-0,1561*X)}$	0,91	165,87**
	$y = 428,9/1+e^{(3,4999-0,1082*X)}$	0,85	96,26**
	$y = 679,4/1+e^{(3,9916-0,0901*X)}$	0,99	1145,44**
	$y = 621,2/1+e^{(6,055-0,1838*X)}$	0,92	156,24**
Torta de Mamona	$y = 448/(1+e^{(4,6231-0,1212*X)}$	0,62	21,25**
	$y = -544,6+1116,9*^{(1-e(-0,0502*X)}$	0,71	7,28*
	$y = -839,4+1469,2*^{(1-e(-0,0579*X))}$	0,79	11,37**
	$y = -1448,7+2069,6*^{(1-e(-0,0853*X))}$	0,56	3,82ns
NPK	$y = 790/(1+e^{(6,0751-0,2043*X)}$	0,87	128,00**
	$y = 1124,1/1+e^{(4,9239-0,1281*X)}$	0,81	52,68**
	$y = 832,9/1+e^{(5,5675-0,1697*X)}$	0,67	29,17**
	$y = -2475,2+3376,9*(1-e^{(-0,0907*X))}$	0,59	4,23ns

* Significativo a 5% de probabilidade; ** Significativo a 1% de probabilidade; NS - Não significativo.

Os modelos matemáticos da variável do diâmetro, encontra-se na Tabela 5. Verifica-se que em todas as doses aplicadas e fontes fornecidas, o efeito foi significativo a 5% de probabilidade.

Esses resultados concordam com [8], onde a aplicação de nitrogênio, seja na forma de uréia ou de sulfato de amônio, resultou em rendimentos de grãos de feijão significativamente maiores que os demais tratamentos. A resposta ao nitrogênio indica que nem sempre o nitrogênio dessa fonte está disponível [17].

Observa-se nos modelos matemáticos propostos para área foliar (Tabela 6), que quase todas as dosagens e fontes apresentaram efeitos significativos a 1% de probabilidade. As fontes (torta de mamona e NPK) na dosagem de 340 kg/há de N não apresentaram efeitos significativos. A dose 3 (340 kg/há de N) aplicada na torta de mamona, apresentou um efeito significativo diferentes das demais, sendo esse significativo a 5% de probabilidade.

4. Conclusão

- Os efeitos das fontes, que apresentaram melhores respostas a cultura do pinhão manso, foi a torta de mamona e NPK- Mineral.
- As doses 3 e 4 (255 Kg/há de N e 340 Kg/há), foram as que a cultura obteve maior crescimento e desenvolvimento dentre as variáveis estudadas.

5. Referências

[1] Andreola, F.; Costa, L. M.; Mendonça, E. S. & Olszevski, N. *Propriedades químicas de uma terra roxa estruturada influenciada pela cobertura vegetal de inverno e pela adubação orgânica e mineral. R. Bras. Ci. Solo*, 24:609-620, 2000a.

[2] Andreola, F.; Costa, L. M.; Olszevski, N. & Jucksch, I. *A cobertura vegetal de inverno e a adubação orgânica e, ou, mineral influenciando a sucessão feijão/milho. R. Bras. Ci. Solo*, 2000c.24:867-874.

[3] Anjos, A. R. M. & Mattiazzo, M. E. *Lixiviação de íons inorgânicos em solos repetidamente tratados com biossólido. R. Bras. Ci. Solo,* 2000, 24:927-938.

[4] Azevedo, H. *"Pinhão manso é lançado pelo presidente Lula como opção para biodiesel – Vegetal é de fácil cultivo"*. Hoje em Dia, 8 a 14/01/2006, Brasília-DF. 2006

[5] Bayer, C. & Mielniczuk, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de Preparo e sistemas de cultura. *R. Bras. Ci. Solo,* 2000, 21:105-112.

[6] Bayer, C. *Diminuição da humificação da matéria orgânica de um cambissolo húmico em plantio direto. R. Bras. Ci. Solo*, 2003.27:537-544.

[7] Ceretta, C. A.; Basso, C. J.; Flecha, A. M. T.; Pavinato, P. S.; Vieira, F. C. B. & Mai, M. E. M. *Manejo da adubação nitrogenada na sucessão aveia preta/milho, no sistema de plantio direto. R. Bras. Ci Solo*, 2002, 26:163-171.

[8] Fillery, I.R.P., Simpson, J.R., De Datta, S.K. *Influence of field environment and fertilizer management on ammonia loss from flooded rice.* Soil Sci. Soc. Am. J., v.48, p.914-920, 1984.

[9] Freixo, A. A.; Machado, P. L. O. A.; Guimarães, C. M.; Silva, C. A. & Fadigas, F.S. *Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. R. Bras. Ci. Solo*, 2002a.,26:425-434.

[10] Guimarães, M. M. B.; Albuquerque, R.C.; Lucena, A.M.A. De.; Costa, F. X.; Freire, M. A. De O.; Beltrao, N. E. De M.; Severino, L. S. *Fontes Orgânicas de Nutrientes e seus efeitos no crescimento e desenvolvimento da mamoneira.* In: Congresso Brasileiro De Mamona, Aracajú. Anais...Campina Grande: Embrapa Algodão, 2006. 1 CD-ROM.

[11] Kang, B. T. *Changes in soil chemical properties and crop performance with continuous cropping on an Entisol in the humid tropics.* p.297-305. In Mulongoy, K. & R. Merckx, (Eds.). *Soil organic matter dynamics and sustainability of tropical agriculture.* New York: John Wiley e Sons. 392 p. 1993.

[12] Lima, Rosiane De Lourdes Silva De ; Severino, L. S. ; Silva, Maria Isabel De Lima ; Vale, Leandro Silva Do ; Beltrão, Napoleão Esberard de Macêdo. *Crescimento inicial de mudas de mamoneira em substrato contendo lodo de esgoto e casca de amendoim.* Revista de oleaginosas e fibrosas, Campina Grande, v. 9, n. 1/3, 2005, p. 887-891.

[13] Mielniczuk, J. *Matéria orgânica e a sustentabilidade de sistemas agrícolas*. In: Santos, G.A; Camargo, F.A.O. (ed.), *Fundamentos da matéria orgânica do solo - Ecossistemas tropicais e subtropicais.* Porto Alegre: Gênesis, p. 1-8. 1999.

[14] Rosa, Júnior. *Efeito de diferentes substratos sobre o desenvolvimento de mudas de Eucalyptus grandis Hill em tubetes*. Revista de Ciências Agrárias, v.1. n. 2. p.18-22.

[15] Stone, L. F. & Silveira, P. M. *Efeitos do sistema de preparo e da rotação de culturas na porosidade e densidade do solo.* R. Bras. Ci. Solo, 2001,25:395-401.

[16] Souza,W.J.O.; Melo,W.J. *Teores de nitrogênio no solo e nas frações da matéria orgânica sob diferentes sistemas de produção de milho.* R. Bras. Ci. Solo, 2000.24:885-896.

[17] Vieira, J. R. Milho In: Castro, P.R.C. Klugee, R. A. *Ecofisiologia de Culturas*. Anais: Trigo, Milho, Soja, Arroz e Mandioca. São Paulo. Nobel, 28p. 2000.

MENS AGITAT | ARTIGO 4
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 25-30 ISSN 1809-4791

Soft Chemistry Synthesis and Flux Pinning Enhancement of Nano-Ti-Optimally-Doped-2212-HTc-Superconductor

Khaled M.Elsabawy[1]

Abstract

The optimally Ti-doped superconducting sample with formula Bi2-xTi xSr2CaCu1O8 was successfully synthesized by using solution route with two different solution precursors (where x = 0.4 mole) respectively. Structural properties was monitoring by using both of XRD and SEM evaluating that Ti-doped – bismuth cuprate have the superconducting transition temperature (Tc-offset = 68.8 K) confirming that titanium dopant (x = 0.4 mole) enhances the conduction mechanism of the superconducting sample. Titanium dopant appears in grain boundaries making as pining centers and consequently enhances the flow of suppercurrent inside material bulk of 2212-BSCCO system causing promotion on the transition temperature Tc-offset by $\Delta T = 1.3$ K.

Key-words: Sol-Gel synthesis. X-ray diffraction. SE-microscopy. Superconductors. Magnetic properties.

1. Chemistry Department, Faculty of Science, Tanta University, Tanta - 31725, Egypt. Chemistry Department,Faculty of Science, Materials Science &Corrosion Unit, Taif University, 888 - Alhawya-Taif City- Kingdom of Saudi Arabia. Corresponding author: ksabawy@yahoo.com

1. Introduction

The pseudo-tetragonal 85 K-BSCCO superconductor of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, or 2:2:1:2 consists of one Ca atom symmetrically located between the layer sequences Cu-O, Sr-O and Bi-O each layer is parallel to the ab plane [1,2]. Most of studies reported on the 2223-phase are on Pb-doped compositions [3-6]. There are a few studies reported on the preparation of 2223 – from Pb free compositions containing a large excess of Bi, Ca/or Cu, for example, the nominal compositions BiSrCaCu2Ox [7], $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4Ox$, $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_5Ox$ [8] and [9] were reported to lead a high volume fraction of the 2223 phase with variable amounts of impurity phases such as 2212, Ca_2CuO_3 and CuO.

A large number of precursor methods for preparation of 2223 were found to be superior to the conventional solid-state routes. It is known that, among the three superconducting phases of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system, only 2201 is stable under high-oxygen pressures above 500 °C both of 2212 and 2223-phases transform to a new non-superconducting orthorhombic perovskite with the same cation stoichiometery [10-16].

The presence of transient liquid phase such as Ca_2PbO_4 is reported to be essential for diffusion of additional Ca and Cu ions into the 2212 framework [17-19]. A special method was used to introduce Pb significantly influenced the phase development and superconducting properties of the 2223 product [21].

Chen et al. [20] have used Raman techniques to identify variuos phases present in BPSCCO regime including alkaline earth cuprate, CuO, Bi-2212, Bi-2223 and Pb-containing phases specially $(Sr/Ca)_2PbO_4$.

Wu et al. [22] have investigated the effect of MgO and Ag_2O oxides additives on the microstructure and superconducting properties of BPSCCO system and reported that, MgO addition did not affect the formation rate of 2212-phase which yields to 2223-phase, and could suppress the growth of Bi-free non-superconducting secondary phases. Furthermore, many researchers [23-31] have investigated also the effect of HgO, Ce (III), Zr (IV), … additions on the superconducting properties and microstructural properties of BPSCCO superconductor system deducing that, Tcs-offsets for 2212-BPSCCO variated in between 60 and 72 K according to the amount of additives added.

The major goal of the present investigation is to evaluate the effect of optimum doping ratio of titanium x = 0.4 mole which selected from another studies for authors on the:

1. Structural and micro-structural properties of 2212-BSCCO-phase.
2. Magnetic and superconducting properties of 2212-superconducting regime.

2. Experiments

Samples preparation

The best optimally-doped-titanium containing composite with general formula; $Bi_{2-x}Ti_xSr_2CaCu_1O_8$, where $x = 0.4$ mole was selected from another study for authors to be the target of this investigation.

Sol-gel technique was applied as high quality technique yielding to maximum homogeneity inside material bulk. This route is based on the formation of a precursors which are prepared through polyesterfication between metal-citrate complexes and ethylene glycol.

The formation of sol-gel product was attempted by mixing two different precursors together at final stage. First precursor is forming from molar ratios of both of TiO_2 and Bi_2O_3 which initially dissolved in few drops of nitric acid forming nitrates solution that neutralized by 25 % urea solution (pH ~ 6.8). Second precursor is forming from strontium, calcium and copper nitrates solutions that mixed by molar ratios in the main molecular formula Sr:Ca:Cu = 2:1:2 and the pH was adjusted to be ~ 6.5.

The second stage of preparation the solutions of two precursors were mixed together in one beaker which heated at 120 °C then ethylene glycol was added carefully until sol-gel with heavy nature is obtained. The product was forwarded firstly to dryer oven at 200 °C for two hours then to the muffle furnace. The calcinations process was performed at 800 °C under a compressed O_2 atmosphere for 14 hrs then reground and pressed into pellets (thickness 0.2 cm and diameter 1.2 cm) under 5 Ton /cm^2. Sintering was carried out under nitrogen stream at 840 °C for 20 hrs. The samples

were slowly cooled down (20 °C /hr) till 550 °C and annealed there for 1 hrs under nitrogen stream. The furnace is shut off and cooled slowly down to room temperature.Finally the materials are kept in vacuum desiccator over silica gel dryer.

Phase Identification

The X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out at room temperature on the fine ground samples using Cu-K_α radiation source, Ni-filter and a computerized STOE diffractometer/Germany with two theta step scan technique.

Scannig Electron Microscopy (SEM) measurements were carried out at different sectors in the prepared samples by using a computerized SEM camera with elemental analyzer unit (PHILIPS-XL 30 ESEM /USA).

Magnetic measurements

The cryogenic AC-susceptibility of the prepared materials was undertaken as a function of temperature recorded in the cryogenic temperature zone down to 30 K using liquid helium refrigerator by using quantum interference device magnetometer. The field was kept at H = 4 Oe throughout the measurement. The measured magnetic moment (emu) was divided by the weight of the sample to yield mass magnetization, M (emu/g) which was plotted as a function of temperature.

3. Results and discussion

Phase Identification

Fig. (1) displays the X-ray powder diffractometry patterns of the pure $BiPbSr_2CaCu_2O_8$ and Ti-optimally -doped samples: having the general formula $Bi_{2-x}Ti_xSr_2CaCu_2O_8$ where x = 0, 0.4 mole respectively. Analysis of the corresponding 2θ values and the interplanar spacings d (A°) were carried out and indicated that, the X-ray crystalline structure is mainly belongs to a single tetragonal phase 2212-BPSCCO in major besides expected 2201,TiO_2 secondary phases in minor. The unit cell dimensions were calculated using the most intense X-ray reflection peaks to be $a = b = 3.8101$A° and $c = 30.7052$ A° for the pure 2212-BPSCCO phase which is in full agreement with those mentioned in literatures [23-25].

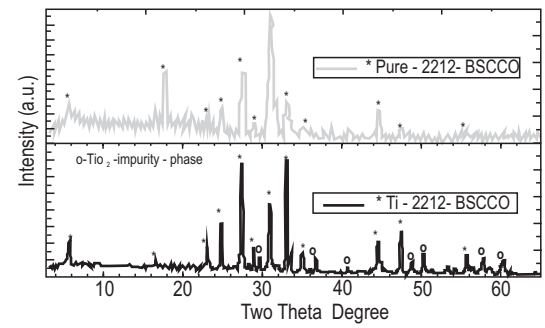


Figura 1. X-ray diffraction pattern recorded for pure-2212-BSCCO and optimally Ti-doped $Bi_{1.6}Ti_{0.4}Sr_2CaCu_1O_8$ superconductor.

It is obvious that doping with Ti(IV) x = 0.4 mole has a slight effect on the main crystalline structure 2212-phase confirming that Ti-ionic radius is fitted to substitute bismuth in the solid state solution at sintering process.

On the basis of ionic radius fitting Ti-ion is smaller than bismuth and expected deduce *c*-axis making a slight shrinkage in the crystalline structure. From this point of view Ti-ions substitute successfully in the superconductive lattice and correlated with atomic radius without damaging the superconductive lattice of bismuth-cuprates supercondicting materials whereas (Ti^{4+} = 60 pm, while Bi^{3+} is 103 pm). It is well known that the formation of 2212-phase comes from the step sequence reactions [23]:

$$2CaO + CuO \rightarrow Ca_2CuO_3 \quad [1]$$

$$Bi_2O_3 + CuO \rightarrow (Bi/Pb)_2CuO_4 \quad [2]$$

$$(BiTi)_2CuO_4 + 2SrO \rightarrow (BiTi)_2SrCuO_6 \ldots \text{2201-phase} \quad [3]$$

$$\tfrac{1}{2}(CuO + Ca_2CuO_3) + 2201 \rightarrow \text{2212 - phase} \quad [4]$$

In this respect, one can expect that additions Ti (IV)-dopings to the solid state solution will make as phase-stabilizer and substitute some extent of Bi(III) and as a result make a shift towards stabilization of 2212-phase because the amount of Bi(III) which will be oxidized to Bi(V) will be decreased as reported in [11].

Furthermore SE-microscopy and EDX-elemental analysis investigations see (Fig. 2a, b and tables 1, 2) are considered a good evidence for existance 2212-BPSCCO phase with very good fitting to

the actual molar ratios. The average grain size was estimated and found in between 0.48 and 1.4 µm which is considered relatively high to that reported in [21 and 23] due to Ti^{4+} makes as aggregator between grains and enhances the growth of grains.

Fig. 2a and b SE-micrograph recorded for pure and Ti-doped-2212-samples at different location (spots) on the surface of the sample. As clear the shiny zones were identified and found to be 2201-impurity phase and dark one the major phase 2212-phase respectively. These conclusive notifications of SEM sustain and reinforce our recorded XRD which assigned these phases as impurity phase beside the major 2212-phase.

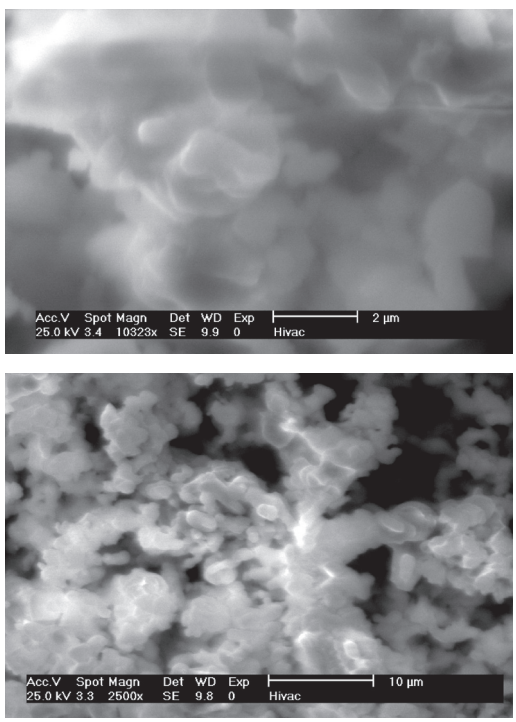


Figura 2. SE-Micrograph recorded for for pure-2212-BSCCO and optimally Ti-doped $Bi_{1.6}Ti_{0.4}Sr_2CaCu_1O_8$ superconductor with magnification factor a) = 2 µm and b) = 10 µm respectively.

These results confirm that, Ti(IV) has diffused regularly into material bulk of superconducting 2212-BSCCO-phase and Ti-ion induces in the crystalline structure through solid state reaction reflecting the quality of preparation by using sol-gel route.

Magnetic measurements

Fig. 3 exhibits magnetic susceptibility curve recorded as a function of absolute temperatures for tetragonal 2212-$Bi_{2-x}Ti_xSr_2CaCu_2O_8$ where x = 0, 0.4 mole respectively, samples which synthesized via sol-gel route. It is clear that the Tc-offset = 67.5 K for pure 2212-phase and 68.8 K for Ti-doped-2212.

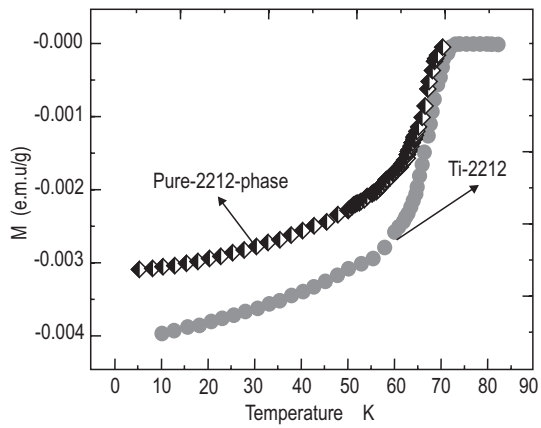


Figura 3. Magnetic susceptibility curves recorded for pure-2212-BSCCO and optimally Ti-doped $Bi_{1.6}Ti_{0.4}Sr_2CaCu_1O_8$ HTc-ceramic superconductors.

It is clear that Ti (+IV) hole dopant was detected in between grains making as pinning centers increasing flux pining and consequently sustains the supercurrent flow and promotes the Tc-offset by ΔT = 1.3 K which is typical to those reported in literatures [29-31] reflecting its induce in the crystal lattice of 2212-phase. Although the titanium dopant has semi-conducting behavior it enhances superconduction mechanism inside material bulk of 2212-BSCCO regime.

Generally it is well known that the conduction in the cuprates depend upon Cu_2O and CuO chains which are known as p-type semiconductors exhibiting narrow band gaps. For example, Cu_2O has a direct band gap (2.0 eV), which makes it a promising material for the conversion of solar energy into electrical and chemical energy.

From this point of view logically Ti-dopant as dopant element with metallic character expected to make a shift towards semi-conducting behavior which is not achieve in our investigations.

Tabela 1. EDX elemental data for pure Bi-2212 superconductor.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CaO	6.27	16.87	0.0270	1.1911	0.5049	1.0017
CuO	17.31	32.83	0.1388	1.0496	0.9128	1.0475
Bi_2O	55.01	19.12	0.4780	0.8747	1.0129	1.0184
SrO	21.41	31.17	0.1743	1.0067	0.9564	1.0000
Total	100.00	100.00				

Tabela 2. EDX elemental data for Bi1.6Ti 0.4Sr2CaCu1O8 superconductor.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CaO	5.82	16.40	0.0339	1.2433	0.4684	1.0017
CuO	14.50	25.77	0.1490	1.0916	0.8970	1.0493
Bi_2O	59.97	27.41	0.5611	0.9147	1.0047	1.0183
SrO	19.71	25.41	0.1974	1.0552	0.9489	1.0000
TiO	0.532	3.795	0.0238	0.3450	0.3750	0.1543

4. Conclusions

The conclusive remarkes inside this article can be summarized as the follow:

- Sol-gel technique exhibits structure quality as preparation technique.
- Titanium hole-dopant make a shift towards higher grain size.
- SE-micrograph confirmed that Ti-ions distribute regularly through out the lattice structure of 2212-BSCCO without destroying superconductive -phase.
- the ratio x = o.4 mole enhances and promotes transition temperature Tc by 1.3 K.

5. References

[1] R. M. Hazen, C.T.Prewitt, R.G. Angel, N. L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadidiacos, D. R.Veblen, P. H. Hor, R.L.Meng and C W. Chu, *Phys. Rev.* Lett. 60, p. 1174 (1988).

[2] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D.W.Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R.B.Van Dover, S. Nakahara, R.Farrow, P. Marsh, L. W. Rupp, and W. P. Peck, *Phys. Rev.B* 38, p. 898 (1988).

[3] B. W. Statt, Z. Wang, M. G. Lee, J. V. Yakhmi, P. C. De, J. F. Major, and J.W.Rutter, *Physica C* 15, p.156 (1988).

[4] G.Calestani, C. Rezzoli, G. D.Andreetti, E. Buluggiu, D. C. Giori, A. Valenti, and G.G.Ammoretti, *Physica C* 158,p.217(1988).

[5] M.Ueyama, T. Hikata, T. Kato, and K. Sato, *Jpn. J.Appl. Phys*. 30, L1384 (1991).

[6] Q.Li, K.Brodersen, H. A. Hjuler and T. Freltoft, *Physica C* 217, p. 360 (1993).

[7] D.C. Larbalesteir, X. Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A.Umezawa, G. N. Riley and W. L. Carter, *Physica C* 221, p. 299 (1994).

[8] C. Namgung, E. E. Lachowski, J. T. S. Irvine and A. R. West, *Powder Diff.* 7, p. 49 (1992).

[9] D. Shi, M. Tang, M. S. Boley, M. Hash, K. Vandervoort, H. claus and Y. N. Lwin, *Phys.Rev.B* 40, p. 2247 (1989).

[10] A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Endo, J. Tsuchiya, W. Kijima, M. Mizuno, and Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys*. 27, p. 542 (1988).

[11] P. V. S. Sastry, J. V. Yakhmi and R. M. Iyer, *Physica C* 161, p.665 (1989).

[12] D. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagan, S. sinha, and R. B. Poepppel, *Physica C* 212, p. 66 (1993).

[13] D. Pandey, R. Mahesh, A. K. Singh, V. S. Tiiwari, and S. K. Singh, *Solid State Commun.* 67, p.655 (1990).

[14] X. Zhengping, Z. Lian, and J. Chunlin, *Supercond.Sci. Technol*. 5, p. 240 (1992).

[15] M. G. Smith, J. O. Wills, D. E. Poterson, J. F. Bingert, D. S. Phillips, J. Y. Coulter, K. V. Salazar and W. L. Hults *Physica C* 231, p. 409 (1994).

[16] R. Cloots, H. Bougrine, M. Houssa, S. Stassen, L. D. Urzo, A. Rulmont and M. ausloos, *Physica C* 231, p.259 (1994).

[17] P. V. S. Sastry, and A. R. West, *J. Mater.Chem*. 4, p. 647 (1994).

[18] W. Wong-Ng, C. K. Chiang, S. W. Freiman L. P. Cook and M. D. Hiill, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, p. 1261 (1992).

[19] Y. T. Huang, W. N.Wang, S. F. Wu, C. Y. Shei, W. M. Hurang, W. H. Lee, and P. T. Wu, *J. Am. Ceram. Soc*., 73, p. 3507 (1990).

[20] Y. L. Chen and R. Stevens, *J.Am. Ceram. Soc*. 75, p. 1150 (1992).

[21] S. E. Dorris, B. C. Prorok, M. T. Lanagen, N. B. Browning, M. R. Hazen, J. A. Parell, Y. Feng A. Umezawa and D. C. Larbalester, *Physica C* 223, p. 163 (1993).

[22] K. T. Wu, A. K. Fisher and V. A. Maroni, *J. Mater. Res*., 12, p. 1195 (1997).

[23] M. M. A. Sekkina, M. Jansen, H. A. Eldally, Khaled M. El-sabawy, *Materials Science An Indian Journal*, 3, 1 (2007).

[24] M. Jansen, M. M. A. Sekkina, H. A. El- Dally, Khaled M. El-sabawy, Inorganic *Chemistry An Indian Journal,* 3 (1), (2007).

[25] Khaled M.Elsabawy, *Nano-Science & Technology J.*, 2, 1 (2008).

[26] Elsayed Kandyel and Khaled M.Elsabawy; *Physica C* 468, p. 2322 (2008).

[27] Khaled M. Elsabawy, Elsayed E. Kandyel and Morsy M. A. Sekkina; *Current Applied Physics*, 9, p. 238 (2009).

[28] X. Y. Lu, A. Nagata, K. Sugawara and S. Kamada, *Physica C*, 335, p. 51 (2000).

[29] V. Shelke, H. Tewari, N. Gaur and R. Singh, Physica C, 300, p. 217 (1998).

[30] F.Jordan and O.Pena ,*Physica C* ,231,p.311 (1994).

[31] F. Jordan and O. Pena and R. Horyn, *Physica C*, 235, p. 945 (1994).

MENS AGITAT | ARTIGO 5
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 31-33 ISSN 1809-4791

Tellurium (IV) – Dopings Effects on the Vibrational and Superconducting Properties of – 2212 BSCCO Regime

Morsy M.A. Sekkina[1]

Khaled M. Elsabawy[1,2]

M.El-Hofy[3]

Marwa M. Bediwy[1]

Abstract

Samples having general formula $Bi_{2-x}Te_xSr_2CaCu_2O_8$ where (x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 mole) were prepared by the conventional solid state reaction route and sintering procedures. Analysis of XRD structural measurements indicated that the samples are mainly belonging to the tetragonal crystal structure in major (2212 phase) beside $CaTeO_4$ and Bi-2201 as impurity phases. Furthermore, the best T_c-offset recorded was found to be 84 K for pure sample and sudden high T_c = 150 K for the proposed $Bi_{1.6}Te_{0.4}Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ phase for the first time in the world wide. Thus, our results of the present article are compatible and promising as they indicate maximum $T_{c\ onset}$ approaching 150 K.

Key-words: Bi-2212; Cerami, Solid state synthesis, XRD, Electrical Resistivity.

1. Materials Science Unit, Chemistry Department,Faculty of Science,Tanta University – Tanta-EGYPT.
2. Materials Science & Corrosion Unit ,Chemistry Department,Faculty of Science, Taif University,Taif, K.S.A.
3. Physics Department, Faculty of Science ,Monofia University – EGYPT

1. Introduction

Among the various high-T_c oxide systems discovered, the Bi-Sr-Ca-Cu-O system has been investigated extensively due to its potential for practical applications in the form of wires and taps fabricated by the "power-in-tube" process [1-3].

There are three homologous superconducting phases in this system with ideal compositions: $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (generally represented as 2201, 2212 and 2223 for n = 1, 2 and 3, respectively) [4], and their superconducting critical temperatures T_c are 20, 80 and 110 K, respectively [5-8]. All three phases are known to be solid-solution phases with variable Ca: Sr and Bi: (Ca + Sr) ratios [9-12].

Many parameters govern the temperature of the transitions and their quality. These include the ratios Sr/Ca [13, 14], the sintering and annealing temperatures, and consequently the oxygen stoichiomerty, cooling rates and pelletisation pressures.

Most of the syntheses are in air and it has been reported that annealing atmosphere affects the phase purity and superconducting properties of the Bi phases. Thus, for 2201 and 2212, annealing in inert atmosphere with low oxygen partial pressure (argon or nitrogen) is reported to enhance the superconducting transition temperature T_c [15-17].

The 2223 phase is reported to be stable only over a very narrow range of temperatures in air (close to its melting temperature) [18-20]. Under lower oxygen partial pressures (e.g. 8% oxygen in argon). It is stable over a wider temperature range [20]. It has been generally observed that both 2212 and 2223 decompose when heated under oxygen, presumably due to the oxidation of Bi (Ш) to Bi (V) which would lead to shorting of the Bi-O bond lengths and a loss in integrity of the crystal structures.

Extensive substitution studies have been performed on Bi-based superconductors with different elements having different ionic radii and bonding character has been studied by various investigators [21-37]. The superconducting properties are either enhanced or destroyed, depending on the characteristics of added or substituted elements. Several studies have shown that chemical substitution, such as Pb doping on Bi-O layer, can be used to improve conduction in the blocking layers, and so to a large decrease in the resistivity anisotropy. The reduced anisotropy leads to significant improvement of critical current in the heavily Pb-doped Bi-2212 [38-40]. By increasing the Pb doping, remarkable increases in J_c and irreversibility line were observed in heavily Pb-substituted Bi-2212 [41].

The effect of Pb on defect formation and intra-granular J_c was investigated by Crossley *et al*. [42] in bulk material.

The Pb solubility in Bi-2212 was found to increase with decreasing oxygen partial pressure. Pb levels of up to x=0.6 for $Bi_{2.2-x}Pb_xSr_{1.8}CaCu_2O_{8-y}$ were incorporated into the bulk samples.

The bulk samples showed nanosize precipitates of (Bi, Pb)-2212 embedded in the (Bi, Pb)-2212 matrix. For x=0.4, no significant improvement in the irreversibility line or J_c is observed at temperatures of less than 40 K.

It has been reported that Sn doping in Bi-system superconductors does not change T_c significantly [43,44]. Positron annihilation analysis suggested that Sn substitution for Bi can improve conduction in the blocking layers by increasing the carrier density.

Li *et al.* [45] have also noted that in $(Bi_{1.6}Pb_{0.4-x}Sn_x)Sr_2CaCu_2O_y$ (x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 mole), when doped with Pb and Sn, the T_c and the structural parameters change only slightly. Their critical temperatures (T_c) are close to 85 K.

Because Sn and Pb (Group VIA elements) have similar valence electron configurations, their Pb solubility in Bi-2212 can be rather high. It is accepted that Sn enters the Bi-2212 lattice to occupy Bi-site. However, the atomic radii of Pb and Bi are different from that of Sn. Therefore, simultaneous substitution of Sn and Pb is expected to influence the microstructure of the Bi-O layers, and to form (Sn, Pb)-O defects.

2. Exprimental

Samples preparation

The pure BSCCO ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) and doped samples with the general formula ($Bi_{2-x}Te_xSr_2CaCu_2O_8$) where (x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 mole) were prepared by the conventional solid state reaction route and sintering procedures [46-49]

using appropriate amounts of $Bi_2(CO_3)_3$, Te, $SrCO_3$, $CaCO_3$ and $CuCO_3$ each of purity > 99%. The mixture was ground in an agate mortar for 1h. Then the finely ground powder were subjected to firing at 800 °C under compressed O_2 atmosphere for 48 hrs and then regrinding for 1h and finally pressed into pellets (thick. 0.2 cm & diam.1.2 cm). Sintering process was carried out under oxygen stream at 830 °C for 60 hrs. The temperature was slowly cooled down (20 °C/hr) till 500 °C and annealed their for 20 hrs under oxygen stream, then the furnace is cooled slowly down to room temperature. Finally the materials are kept in vacuum desiccator over silica gel dryer.

A levitation test was thoroughly applied as a preliminary test for the achievement of superconductive phase and hence superconductivity.

Structural measurements

The X-ray diffraction measurements (XRD) were carried out at room temperature on the fine ground Bi-2212 samples on the range (2θ =20-60 °) using Cu-K_α radiation source and a computerized [Bruker Axs-D8 Advance] X-ray diffractometer with two theta scan technique.

Superconducting measurements

The DC-electrical resistivity of Bi-2212 superconductor was measured as a function of temperature using the modified four-probe technique. Current source 224-KEITHLEY and nano-voltmeter 182- KEITHLEY is used in these measurements. Cooling head model: CCS-100 EB-JAVS RESEARCH CO with suitable holder attached to vacuum pump model: RVB-EDWARDS and cryo-compressor model: 531-120 IBARA working with Helium were used for cooling the samples.

Temperature controller model: 321-LAKESHORE with silicon diode thermocouple and heating element were used for controlling and measuring the temperature down to 10 ± 0.1 K.

Solid infrared absorption spectra measurements

The IR absorption spectra were recorded using "Perkin Elmer" Infrared Spectrophotometer in the range 200-1500 cm^{-1} using pure KBr matrix.

3. Results and Discussion

Structural measurements

Fig. (1a,b) displays the X-ray diffraction pattern recorded for pure Bi-2212-BSCCO composite and maximum Te-content x = 0.8 mole respectively.

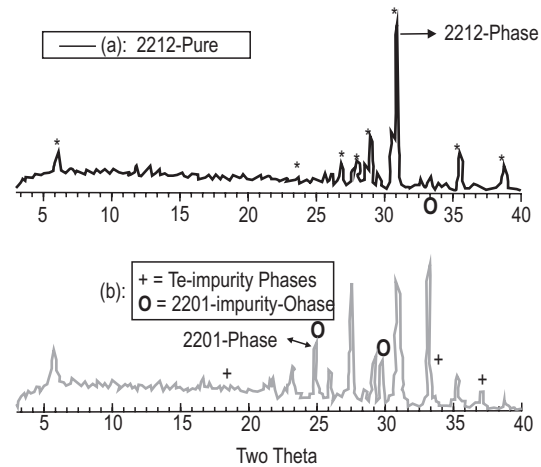


Figura 1. The obtained room temperature XRD patterns for the prepared pure Bi-2212 and Te-doped $Bi_{2-x}Te_xSr_2CaCu_2O_8$ superconductors, where (a) x = 0, (b) x = 0.8 mole.

The analysis of the corresponding 2θ values and the interplanar spacings d (A°) by using computerized programme proved that, the compound mainly belongs to tetragonal crystal structure, that expressed by the assigned peaks. The unit cell dimensions were calculated using parameters of the most intense X-ray reflection peaks and found to be $a = b$ =3.8197 A° and c = 30.6721 A˚ for the pure Bi-2212 phase which is fully consistent with literatures [46-49, 50-58]. They reported that, the basic unit cell of Bi-2212 compound has a pseudo-tetragonal symmetry with lattice parameters $a = b$ = 3.8 A° and c = 30.8 A °. But at the same time some authors [59-61] reported that the single phase of Bi-2212 with the chemical formula $Bi_{1.99}Sr_{1.51}CaCu_2O_{8.34}$ has orthorhombic crystal structure with a = 5.399 A˚, b = 5.405 A° and c = 30.88 A°.

Fig. 2 shows the variation of c-parameter with Te-content (x-values); it is clear that, c-parameter exhibits length compression with increasing Te-doped concentration from x = 0.05 till x = 0.2 mole. This is attributable to that the ionic radius of Te-ion which is smaller than that of Bi-ion such that, Te^{4+}

= 0.97 A° while Bi^{3+} = 1.17 A°. These results are in agreement with those reported before [61, 62].

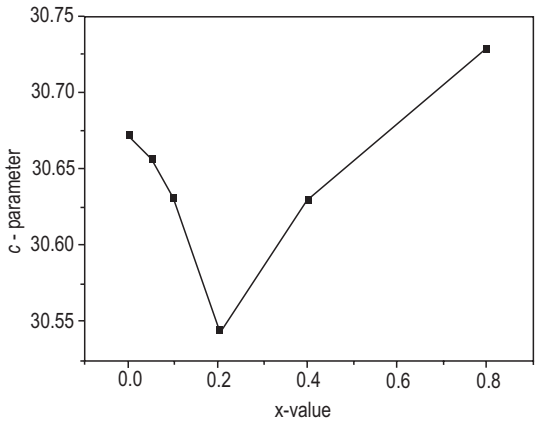


Figura 2. The variation of c-parameter versus x-values.

From Fig. 1, one can notifies that the amount of Bi-2212 pure phase with (T_c = 85 K) is in major, whereas (Bi-2201) phase (20 K) is in minor. We note the presence of peaks corresponding to 2201 phase at 2θ = 25.2 ° and 29.8 °, the presence of this phase may be due to the syntactic growth of various phases [63, 64] which is consistent with literatures [65,66] beside $CaTeO_4$ (calcium tellurate) as impurity phases.

Tabela 1. Molecular formula for expected phases that are detected by XRD analysis.

Ideal Molecular Formula	Phases detected
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (x = 0)	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
	$Bi_{10}Sr_{10}Cu_5O_{29}$
	$Bi_{1.94}Sr_{1.78}Ca_{0.72}Cu_{1.88}O_{8.4}$
$Bi_{1.95}Te_{0.05}Sr_2CaCu_2O_8$ (x = 0.05)	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
	$Bi_{1.94}Sr_{1.78}Ca_{0.72}Cu_{1.88}O_{8.4}$
	$Bi_{2.1}Sr_{1.9}CaCu_2O_{8.21}$
	$Bi_{10}Sr_{10}Cu_5O_{29}$
$Bi_{1.9}Te_{0.1}Sr_2CaCu_2O_8$ (x = 0.1)	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
	$Bi_{1.94}Sr_{1.78}Ca_{0.72}Cu_{1.88}O_{8.4}$
	$Bi_{1.84}Te_{0.06}Sr_{1.78}Ca_{0.72}Cu_{1.88}O_{8.4}$
	$Bi_{2.1}Sr_{1.9}CaCu_2O_{8.21}$
$Bi_{1.8}Te_{0.2}Sr_2CaCu_2O_8$ (x = 0.2)	$Bi_{1.94}Sr_{1.78}Ca_{0.72}Cu_{1.88}O_{8.4}$
	$Bi_{2.1}Sr_{1.9}CaCu_2O_{8.21}$
	$Bi_{1.84}Te_{0.12}Sr_{1.78}Ca_{0.72}Cu_{1.88}O_{8.4}$
	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
$Bi_{1.6}Te_{0.4}Sr_2CaCu_2O_8$ (x = 0.4)	$CaTeO_4$
	$Bi_{2.1}Sr_{1.9}Cu_{1.05}O_6$
	$Sr_{0.4}Ca_{0.6}CuO_2$
$Bi_{1.2}Te_{0.8}Sr_2CaCu_2O_8$ (x = 0.8)	$Bi_{2.3}Sr_{1.7}CuO_{6.23}$
	$CaTeO_4$
	$Bi_2Sr_3Cu_2O_8$

Table 1 shows the molecular formula for expected phases that are detected by XRD analysis. It was observed that, Te-ion can not be detected until the concentration of x = 0.1 mole while, 2201, $CaTeO_4$ and other impurities phases observed in high dopant concentration samples. The tetragonal Bi-2212 phase kept as is without change from x = 0.0 till x = 0.2 while the most intense reflection peaks in the range of doping ratio $0.2 \leq x < 0.8$ mole represent Bi-2212 phase which shift and disappear with x = 0.8 and another impurity peaks indicating that the successful range of Te-doped lies in between $0.0 \leq x < 0.2$ mole.

Solid infrared absorption spectra measurements

Fig. 3_{a-f} displays the solid infrared absorption spectra of pure and Te-doped Bi-2212 powders in the energy region from 200 to 1500 cm^{1-}. Values of wave number (cm^{1-}) corresponding to the IR absorption bands are listed in Table 2.

From the modes frequencies, one can indicate that 2212-BSCCO phase is the dominating phase present in our polycrystalline BSCCO beside traces of 2201-impurity phase.

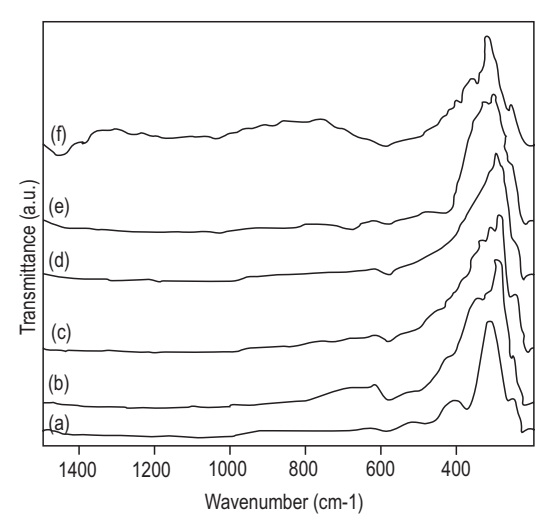


Figura 3. Solid infrared absorption spectra for the prepared pure Bi-2212 and Te-doped $Bi_{2-x}Te_xSr_2CaCu_2O_8$ superconductors, where: (a) x = 0, (b) x = 0.05, (c) x = 0.1, (d) x = 0.2 mole, (e) x = 0.4 and (f) x = 0.8 mole.

Tabela 2. IR absorption spectral bands recorded for the pure Bi-2212 and Te-doped superconductors.

Materials					Wave number (cm^{-1})					
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	222(m)	262(m)	–	378(s)	583(b)	708(w)	1028(w)	–	–	–
$Bi_{1.95}Te_{0.05}Sr_2CaCu_2O_8$	222(m)	–	331(w)		582(b)	–		1165(w)	–	–
$Bi_{1.9}Te_{0.1}Sr_2CaCu_2O_8$	223(m)	261(m)	334(w)	381(w)	585(b)	–	–	1195(w)	–	1481(w)
$Bi_{1.8}Te_{0.2}Sr_2CaCu_2O_8$	222(m)	–	–		585(b)	-	1034(w)	–	–	–
$Bi_{1.6}Te_{0.4}Sr_2CaCu_2O_8$	223(m)	–	–		584(w)	684(b)	1027(w)	–	–	–
$Bi_{1.2}Te_{0.8}Sr_2CaCu_2O_8$	223(w)	260(m)	333(w)	381(s)	585(b)	789(w)	1028(w)	1162(w)	1384(w)	1443(b)

w = weak; b = broad; s = strong

The bands characteristic for pure Bi-2212 phase can be classified into several ranges of spectra; (260 – 330 cm^{1-}), (460 – 500 cm^{1-}) and (620 – 640 cm^{1-}). These results are in agreement with those reported by [67-70] who reported that the most important frequency modes are the A_g mode of O_{Bi} atoms vibration along the *c*-axis (290 – 330 cm^{1-}), the A_g mode of O_{Sr} atoms vibration along the *c*-axis (460 – 470 cm^{1-}) and the A_g mode of O_{Bi} atoms vibration along the *a*-axis (620 – 640 cm^{1-}) which is induced by orthorhombic distortion.

Fig. 3_{a-f}, displays a band at ≈ 330 cm^{1-} which firstly appeared at x = 0.05 and ascribed to the 2201 phase as reported in [67]. The band appearing at ≈ 470 cm^{1-} belongs to our main phase 2212 as reported by Sapriel *et al.* [68] which appears in their Raman spectrogram for 2212 single crystal band at 497 cm^{1-} supporting our results.

Superconducting measurements

Figs. 4-8 show the correlation between the normalized resistance (R_T / R_{300}) versus temperature T (K) for pure and Te-doped superconductors.

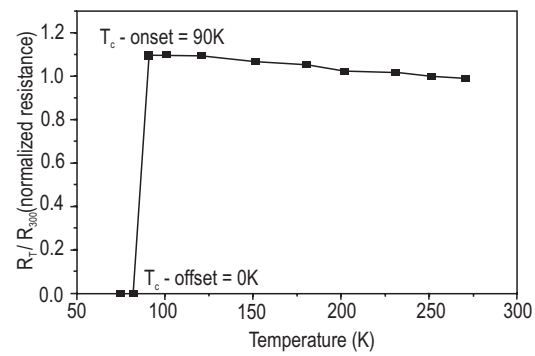


Figura 5. The variation of DC-electrical resistivity as a function of absolute temperature for $Bi_{1.95}Te_{0.05}Sr_2CaCu_2O_8$ superconductor.

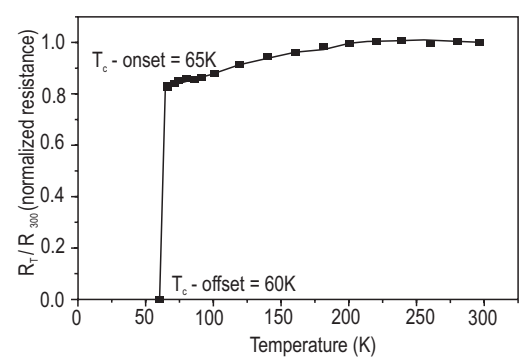


Figura 6. The variation of DC-electrical resistivity as a function of absolute temperature for $Bi_{1.9}Te_{0.1}Sr2CaCu_2O_8$ superconductor.

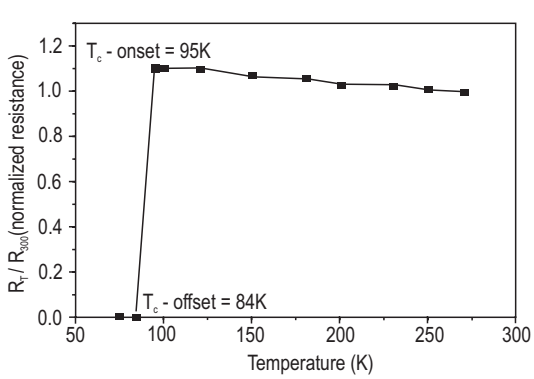


Figura 4. The variation of DC-electrical resistivity as a function of absolute temperature for undoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ superconductor.

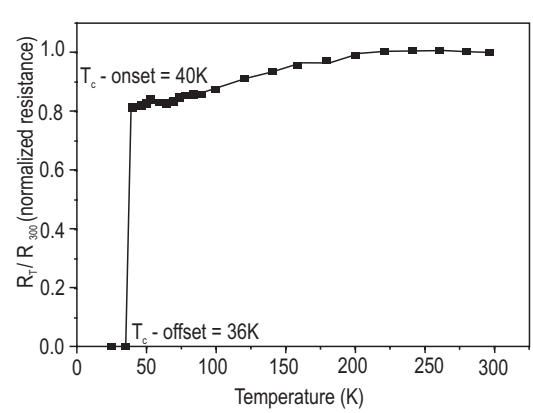


Figura 7. The variation of DC-electrical resistivity as a function of absolute temperature for $Bi_{1.8}Te_{0.2}Sr_2CaCu_2O_8$ superconductor.

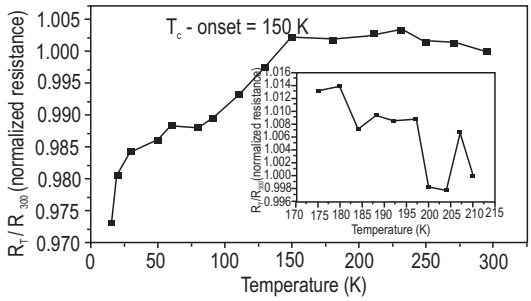


Figura 8. The variation of DC-electrical resistivity as a function of absolute temperature for $Bi_{1.6}Te_{0.4}Sr_2CaCu_2O_8$ superconductor.

For Te- free superconductor, the metallic behavior is observed until superconducting transition is occur at T_c onset 95 K and T_c offset 84 K which is well known for the superconducting 2212 phase [5-8].

For Te- doped samples, the T_c onsets are shifted to 90, 65 and 40 K and the offsets of the resistivity are 80, 60 and 36 K for x = 0.05, 0.1 and 0.2 mole respectively.

Fig. 9 displays the variation of T_c offset of samples as a function of dopant concentration (x- values).

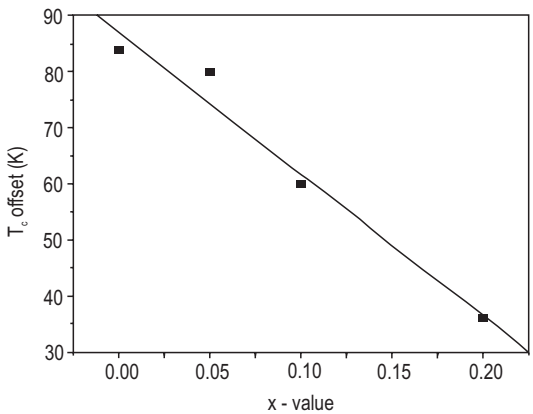


Figura 9. The variation of Tc offset as a function of x – value.

Figs. 4-8, show that with increasing Te concentration, T_c onset and offset decrease. This may be due to the presence of the Bi-2201 and $CaTeO_4$ as an impurity phases [71] which is confirmed by X-ray measurements.

From Fig. 9 one can indicate that impurity phases like 2201 and $CaTeO_4$ begin to represent a reasonable ratio inside the bulk of 2212-superconducting phase causing depression of T_c-offsets values. The same behavior was reported by Sekkina *et al*. [50] who studied the effect of Zr^{4+} in place of Bi^{3+} sites and they confirmed that Zr^{4+} high valence cation dopant has slight effect on the structural and micro-structure of 2212-system but it has strong interactions with Raman spectral modes.

In respect to low doping x ≤ 0.2, partial replacement of Bi by Te affect the interplay between the different layers in the 2212 crystal and destroyed the mechanical, spin and charge waves display in the crystal. The latter may be the reason behind the decrease in T_c onset.

In the higher doping, the appearance of multiphase on the account of superconducting Bi-2212 phase and the considerable shift to the stoichiometry of the 2212 phase may be the reason of damping T_c.

For Te-doping with x = 0.4, unknown phase with $T_c \approx 150$ K is observed, the structure of this interesting phase will be in focus in our future work.

From Fig. 8, we can see that around 200 – 230 K there is some change in the behavior of normalized resistance. We concentrate our attention on this range and fixed the temperature of the sample for along time about one hour to detect any significant changes in the resistivity of this sample with temperature.

This data are given with very interesting to notice as in Fig.8 displaying T_c onset = 150 K makes us to propose $[Bi_2TeSr_2CaCu_2O_{8-\delta}]$ as a new superconductive very high T_c phase for the first time and in the world wide.

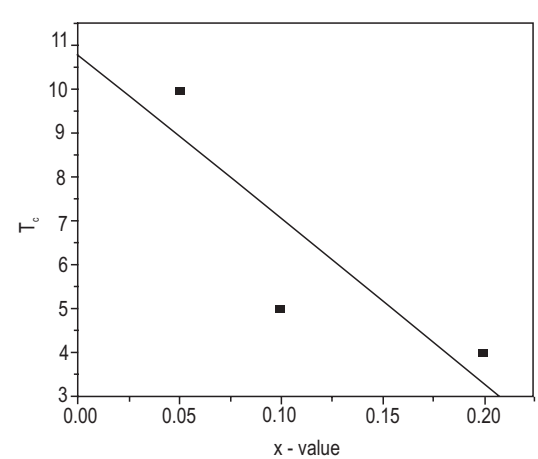


Figura 10. The variation of ΔTc as a function of x – values .

Fig. 10 displays the variation of ΔT_c as a function of x-value, whereas ΔT_c equals to $T_{c\,onset} - T_{c\,offset}$. It can easily be seen that values of ΔT_c decreases linearly with x-value this demonstration is interpreted on the basis that $T_{c\,offset}$ rapidly decreases than $T_{c\,onset}$.

Thus our results are compatible and promising as they indicate maximum $T_{c\ onset}$ approaching 150 K as depicted from Figure 8.

4. References

[1] M. Ueyama, T. Hikata, T. Kato, K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys*. 30, L1384 (1991).

[2] Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, T. Freltoft, *Physica C* 217, 360 (1993).

[3] D. C. Larbalestier, X. Y. Cai, Y. Feng, H. Edelman, A. Umezawa, G. N. Riley, W. L. Carter, *Physica C* 221, 299 (1994).

[4] J. M. Tarascon, W. R. Mekinnon, Y. Lepage, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B* 38, 8885 (1988).

[5] J. M. Tarascon, Y. Lepage, P. Barboux, G. B. Bagley, H. L. Greene, R. W. Mckinnon, W. G. Hull, M. Giroud, M. B. Hwang, *Phys. Rev. B* 37, 9382 (1988).

[6] H. Kamakura, K. Takahashi, R. D. Diederich, K. Togano, H. Maeda, *Appl. Phys. Lett*. 52, 2064 (1988).

[7] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslands, J. Provost, B. Ravenau, *Z. Phys. B* 68, 421 (1987).

[8] S. Horichi, E. Takayama - Muromachi, Bismuth-Based High Temperature Superconductors, *Marcel Dekker, New York*, 7-30, 130-151 (1996).

[9] D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine, A. R. West, *Jpn. J. Appl. Phys*. 29, L2002 (1990).

[10] G. S. Grader, F. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, D. W. Johnson Jr., S. Sunshine, S. M. Zahurak, S. Jin, R.C. Sherwood, *Phys. Rev. B* 38, 757 (1988).

[11] S. Nomura, H. Yoshino, K. Ando, *Physica C* 196, 323 (1992).

[12] P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, *Physica C* 232, 63 (1994).

[13] A. Ono, *Japan. J. Appl. Phys*. 28, L54 (1989).

[14] H. Niu, N. Fukushima, K. Ando, *Japan. J. Appl. Phys*. 27, L1442 (1988).

[15] P. V. P. S. S. Sastry, A. R. West, *Physica C* 225, 173 (1994).

[16] Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, T. Fukase, *Physica C* 159, 105 (1989).

[17] A. Q. Pham, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, *Physica C* 194, 243 (1992).

[18] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, *Japan. J. Appl. Phys*. 27, L1476 (1988).

[19] W. Zhu, P. S. Nicholson, *J. Mater-Res*. 7, 38 (1992).

[20] W. Zhu, P. S. Nicholson, *Appl. Phys. Lett. 61*, 717 (1992).

[21] S. WU, J. Schwartz, G. W. Raban JR., *Physica C* 246, 297 (1995).

[22] P. Sumana Prabhu, M. S. Ramachandra Rao, G. V. Subba Rao, *ibid.* 211, 279 (1993).

[23] S. Moehlecke, C. H. Westphal, M. S. Torikachvili, J. A. Davis, I. C. L. Torriani, *ibid.* 211, 113 (1993).

[24] P. L. Paulose, Sujata Patil, H. Frank, G. Güntherodt, *ibid.* 208, 11 (1993).

[25] J. S. Chakrabarty, S. C. Bhargava, *Solid State Communications* 83, 701 (1992).

[26] B. Lönnberg, T. Lundström, P. Norling, *Physica C* 191, 147 (1992).

[27] T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi, S. Kawai, *ibid.* 161, 561 (1989).

[28] A. K. Jha, R. G. Mendiratta, *J. of Mat. Sci*. 31, 1735 (1996).

[29] Y. F. Lu, X. L. Qiu, X. X. Chao, *Solid State Communications* 95, 259 (1995).

[30] J. –C. Grivel, A. Jeremie, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol*. 8, 41 (1995).

[31] R. K. Nkum, W. R. Datars, *ibid*. 8, 822 (1995).

[32] J. –C. Grivel, R. Flükiger, *ibid.* 8, 751 (1995).

[33] M. Zhiqiang, W. Haiqian, D. Yi, W. Yu, H. Zhiyi, F. Guobin, Z. Guien, Z. Yuheng, C. Zhaojia, *Physica C* 170, 35 (1990).

[34] T. Meada, K. Sakuyama, H. Yamauchi, S. Tanaka, *ibid.* 159, 784 (1989).

[35] S. X. Dou, H. K. Liu, N. X. Tan, Y. J. Sheng, W. K. Jones, *ibid*. 161, 97 (1989).

[36] T. W. Li, R. J. Drost, P. H. Kes, C. Trholt, H. W. Zandbergen, N. T. Hien, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, *ibid.* 274, 197 (1997).

[37] C. Trholt, H. W. Zandbergen, T. W. Li, R. J. Drost, P. H. Kes, A. A. Menovsky, N. T. Hien, J. J. M. Franse, *ibid*. 290, 239 (1997).

[38] T. Motohashi, Y. Nakayama, T. Fujita, K. Kitazawa, J. Shimoyama, K. Kishio, *Phys. Rev. B* 59, 1408 (1999).

[39] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hirio, I. Chong, M. Takano, *Physica C* 281, 69 (1997).

[40] W. D. Wu, A. Keren, L. P. Le, B. J. Sternlieb, G. M. Luke, Y. J. Uemura, *Phys. Rev. B* 47, 8172 (1993).

[41] I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, M. Takano, *Science* 276, 770 (1997).

[42] A. L. Crossley, Y. H. Li, A. D. Caplin, J. L. MacManus-Driscoll, *Physica C* 314, 12 (1999).

[43] Q. Z. Ma, G. H. Cao, Y. Li, N. Chen, *China J. Low. Temp. Phys*. 18, 246 (1996).

[44] Q. Z. Ma, X. Q. Huang, X. T. Xiong, Y. Li, G. H. Cao, T. B. Zhang, *China J. Low. Temp. Phys*. 19, 128 (1997).

[45] Y. Li, Q. Z. Ma, G. H. Cao, *Solid State Communication in press*.

[46] L. Mancic, O. Milosevic, B. Marinkovic, M. de F. daSilva Lopez, F. Rizzo, *Physica C Superconductivity*, 341, 503 (2000).

[47] S. Li Huang, M. R. Koblischka, K. Fossheim, T. W. Ebbesen, T. H. Johansen, *Physica C Superconductivity*, 311, 172 (1999).

[48] M. Schlichenmaier, S. Kemmler, Sack, *Physica C Superconductivity*, 198, 175 (1992).

[49] N. Knauf, J. Harnischmacher, R. Müller, R. Borowski, B. Roden, D. Wohlleben, *Physica C Superconductivity*, 173, 414 (1991).

[50] M. M. A. Sekkina, M. Jansen, H. A. El-Daly, K. M. El-sabawy, *J. Mat. Science*, 3, 1 (2007).

[51] M. M. A. Sekkina, K. M. Elsabawy, *Physica C* 377, 254 (2002).

[52] Y. Srinivasa Rao, C. S. Sunandana, *J. Materials Science Letters* 11 (1992).

[53] R. H. Tahar, N. H. Tahar, A. B. Salah, *J. Crystal Growth* 307 (2007).

[54] J. Onyszkiewicz, M. Koralewski, P. Czarecki, R. Micnas, S. Robaszkieicz, *Physica C* 147 B, 166-174 (1987).

[55] G. Liptay, in: Akade-miai Kiado (Ed.), *Atlas of Thermo dynamical Curves, Budapest,* (1976).

[56] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Ona-do, K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L 556 (1988).

[57] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, Jpn. *J. Appl. Phys.* 27, L 361 (1988).

[58] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. Ma, J. C. Davis, *Appl. Phys. Lett.* 73(1), 58 (1998).

[59] M. Babaei Pour, D. K. Ross, P. A. Gorgiev, B. Khoshnev-isan, A. Yazdani, *Physica C* 391, 289-297 (2003).

[60] M. Babaei Pour, D. K. Ross, *Physica C* 425, 130-134 (2005).

[61] A. Biju, P. M. Sarun, R. P. Aloysius, U. Syamaprasad, *J. Alloys and Compounds* 433, 68-72 (2007).

[62] N. A. Hamid, R. ABD- Shukor, *J. Materials Science* 35, 2325-2329 (2000).

[63] D. S. Ginley, B. Morosin, R. J. Baughman, E. L. Venturini, J. E. Schirber, J. F. Kwak, *J. Cryst. Growth* 91, 456 (1988).

[64] I. K. Schullerm, J. D. Jorgfnsen, *MRS Bull.* 14, 27 (1989).

[65] S. M. Khalil, A. Sedky, *Physica B* 357, 299-304 (2005).

[66] M. Mimouni, M. –F. Mosbah, A. Amira, F. Kezzoula, A. Haouam, A. Bouabellou, *Physica B* 321, 287-291 (2002).

[67] L. A. Farrow, L. H. Greene, J. M. Tarascon, P. A. Morris, W. A. Bonner, G. W. Hull, *Phys. Rev. B* 38, 752 (1988).

[68] J. Sapriel, L. Pierre, D. Morin, J. Toledano, J. Schneck, H. Savary, J. Chavignon, J. Primot, C. Daguet, J. Etrillard, *Phys. Rev. B* 39, 339 (1989).

[69] M. Holiastou, N. Poulakis, D. Palles, E. Liarokkapis, D. Niarchos, U. Frey, H. Adrian, *Physica C* 282-287, 583-584 (1997).

[70] C. Mejia-Garcia, E. Diaz-Valdés, G. Contreras-Puente, J. L. López- López, M. Jergel, A. Morales, *Physica C* 416, 11-16 (2004).

[71] P. V. P. S. S. Sastry, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, *Physica C* 161, 656 (1989).

MENS AGITAT | ARTIGO 6
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 39-50 ISSN 1809-4791

Perfil Lipídico de Funcionários da Base Naval de Natal

Adriana de Oliveria Fernandes[1]

Deyse de Souza Dantas[2]

Bruna Leal Lima Maciel[1]

Vilma Maria Bayma Montenegro[3]

Lúcia Dantas Leite[1]

Abstract

LIPIDIC PROFILE OF THE EMPLOYEES OF THE NAVY HOSPITAL IN NATAL (BRAZIL). The evaluation of the lipidic profile of the navy hospital in Natal City, Rio Grande do Norte State, Brazil, was performed. The study was carried out in july-october, 2008, and involved 504 persons with ages ranging form 18 to 56 years.

Key-words: Lipidic Profile. Navy Hospital.

1. Departamento de Nutrição da UFRN.
2. Hospital Naval de Natal, FATERN- Faculdade de Excelência Educacional do Rio Grande do Norte.
3. Hospital Naval de Natal.

1. Introdução

Mudanças demográficas, sócio-econômicas e epidemiológicas ocorridas no Brasil ao longo do tempo ocasionaram a transição nutricional. Essa se refere a modificações no perfil nutricional da população, caracterizada pelo declínio marcante na prevalência da desnutrição em crianças e adultos, associado ao aumento da prevalência de sobrepeso e obesidade na população brasileira [6]. Isso se torna um problema de saúde pública, uma vez que as conseqüências da obesidade para a saúde são muitas, e variam do risco aumentado de morte prematura ao surgimento das doenças crônicas não transmissíveis (DCNT), que embora não letais, são debilitantes e afetam diretamente a qualidade de vida destes indivíduos [36].

Uma dessas doenças debilitantes é a dislipidemia. A mesma está presente quando os lipídios séricos apresentam níveis alterados, promovendo aumento para o risco de doenças cardiovasculares (DCV) [17].

A causa principal da DCV é a obstrução do fluxo de sangue nos vasos sanguíneos em virtude da formação de placas gordurosas (ou ateromas). Á medida que elas aumentam de tamanho, reduzem o fluxo sanguíneo podendo obstruir o vaso por completo [17]. A placa se forma em resposta a lesões da parede endotelial. Tais lesões são resultado de diversos fatores como acúmulo de lipídeos e colesterol na matriz ao redor das células. Este acúmulo evidencia a importância do controle do perfil lipídico para a prevenção de DCV. A disfunção endotelial permite que as lipoproteínas se acumulem na camada íntima dos vasos. Após a lesão, as plaquetas aderem à parede arterial e liberam fatores de crescimento que promovem o desenvolvimento da lesão [23].

As dislipidemias são classificadas em primárias e secundárias, com base em sua etiologia: isolada ou em associação a outras patologias. Podem ser categorizadas de acordo com seu defeito metabólico, considerando os tipos: hipercolesterolemia, hipertrigliceridemia ou hiperlipidemia mista [35.

A Sociedade Brasileira de Cardiologia [48] diz que: “durante os últimos 30 anos presenciamos elevações relativamente rápidas e substanciais da mortalidade por causas cardiovasculares em países em desenvolvimento, como o Brasil”.

São raros os estudos sobre dislipidemias no Brasil e a maioria procede de casuísticas com doença ou suspeita de DCV. Os estudos populacionais são ainda mais restritos e baseados em pequenas amostras ou grupos específicos de trabalhadores. Em populações de outros países, a prevalência tende a ser elevada, com variações geográficas na sua magnitude [25].

Um estudo brasileiro, realizado por Forti, Fukushima e Gianninique [14], incluiu várias capitais e revelou diferenças regionais importantes nos níveis dos lipídeos séricos, particularmente do HDL-colesterol em pacientes com DCV. Os autores citam freqüências mais elevadas de hipercolesterolemia ou de outra dislipidemia nos grupos com melhor nível sócio-econômico.

O tratamento e as medidas de controle das dislipidemias podem ser feitos através do uso ou não de fármacos. A alimentação saudável e a atividade física estão entre as medidas não farmacológicas. O plano alimentar deverá contemplar questões culturais, regionais, sociais e econômicas, devendo ser agradável ao paladar e visualmente atraente. O uso de medicamentos como as estatinas e o ácido nicotínico estão entre as medidas farmacológicas [54].

A Marinha do Brasil tem como missão primordial garantir a defesa da Pátria juntamente com as demais Forças Armadas. Cabe ainda a esta, como missão secundária, cooperar com o desenvolvimento nacional e a defesa civil, na forma determinada pelo Presidente da República. Seus militares caracterizam-se como uma população representativa do povo brasileiro. Tal fato é justificado pela fundamentação democrática das formas de ingresso à instituição, sem restrições ou óbices de aspectos socioeconômicos, cultural, étnico ou religioso [29].

Silva e Santana [45] estudaram a ocupação e mortalidade na Marinha do Brasil, enquanto Silva, Santana e Loomis [46] estudaram a mortalidade por câncer em militares da Marinha do Brasil. Apesar de tais estudos com a população de militares da Marinha do Brasil, não foram encontrados estudos que relacionassem o perfil lipídico nesse grupo. Neves [32] estudou a prevalência de sobrepeso e obesidade em militares, porém do Exército Brasileiro.

Nas operações militares, a privação do sono e os desgastes psicológicos, ocasionados por um trabalho contínuo de planejamento e reveses em missões, aliado a um aporte hídrico e calórico muitas vezes deficiente ou desequilibrado, influenciam nas respostas fisiológicas do organismo, afetando diretamente o rendimento físico do militar. É importante, então, que se mantenha a saúde e o bom estado nutricional desses indivíduos, para que não haja comprometimento na qualidade de vida destes, nem no sucesso das missões a que são submetidos. Assim, fica evidenciada a importância de estudo com esta população, visando conscientizar as autoridades militares sobre os riscos admitidos quando da má alimentação durante a carreira militar, tanto do ponto de vista físico e mental, quanto pela responsabilidade individual e coletiva acerca do sucesso em operações militares. Salienta-se ainda a escassez de estudos sobre o perfil lipídico em amostras representativas. Assim, este trabalho tem como objetivo traçar o perfil lipídico de população de militares de Natal-RN.

2. Metodologia

Aprovação ética

Este estudo faz parte de um estudo maior intitulado "Avaliação do perfil lipídico dos militares e civis com obesidade e sobrepeso pertencentes a Marinha do Brasil na cidade do Natal" aprovado no comitê de ética da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, segundo parecer número 176/08. O estudo encontra-se em andamento desde julho de 2008, sendo parte dos dados utilizada para a elaboração do presente trabalho de conclusão de curso. Assim sendo, os dados a serem trabalhados e apresentados foram coletados, conforme metodologia descrita a seguir. Todos os participantes assinaram um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE), de acordo com a resolução 196/96 do Conselho Nacional de Saúde, onde consta a explicação pormenorizada da pesquisa, incluindo objetivos, metodologia, riscos potenciais e benefícios previstos, assim como o ressarcimento e idenização.

Tipo e período do estudo

Este é um estudo do tipo transversal no qual os dados foram coletados no período de julho a outubro de 2008, para avaliar o perfil lipídico de funcionários da Marinha do Brasil sediados em Natal/RN.

População estudada

Foram coletados dados de toda população da Base Naval de Natal, correspondendo a 504 indivíduos voluntários, militares e civis em serviço ativo, que não estavam de férias ou licença de suas atividades profissionais na organização militar.

Foram excluídos da pesquisa aqueles que não estiveram presentes nos dias das avaliações ou não realizaram jejum adequado para coleta de sangue.

A caracterização da população em estudo quanto ao gênero, faixa etária e tempo de serviço foi realizada por meio de formulário semi-estruturado (Apêncice 2) preenchido pelo próprio funcionário até o item 03. Os demais itens foram preenchidos pelo avaliador, à medida que os dados foram coletados.

Avaliação nutricional

Os voluntários foram submetidos à avaliação antropométrica com roupas leves (bermuda e camiseta padrão) e descalços. O IMC foi calculado dividindo a massa corporal em quilogramas pelo quadrado da estatura em metros (kg/m^2), sendo estratificado de acordo com as categorias propostas pela OMS (1997), conforme a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Classificação do estado nutricional de adultos segundo o IMC [22].

IMC (kg/m^2)	Classificação
< 16	Magreza grau III
16 a 16,9	Magreza grau II
17 a 18,4	Magreza grau I
18,5 a 24,9	Eutrofia
25 a 29,9	Pré-obeso
30 a 34,9	Obesidade grau I
35 a 39,9	Obesidade grau II
≥ 40	Obesidade grau III

A massa corporal, registrada em Kg, foi medida em balança digital da marca Balmak® modelo BK-FA com capacidade para 150 Kg e precisão de 100g (uma casa decimal). A estatura foi medida pela régua antropométrica em alumínio anodizado da balança do referido modelo medindo até 2m com graduação de 0,5 cm e cabeçote em plástico.

Na mesma oportunidade, foi mensurada a circunferência da cintura. Foi solicitado aos participantes que elevassem a vestimenta para que a medida fosse feita diretamente no corpo. Para tal, foi utilizada a fita métrica não-extensível, circundando o indivíduo no ponto médio entre a última costela e a crista ilíaca, conforme metodologia descrita e recomendada por Kamimura et al. [22]. Os pontos de corte utilizados para avaliar o risco de complicações metabólicas segundo a CC estão descritos na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2. Circunferência da cintura de acordo com o gênero [22].

	Risco de desenvolver doenças cardiovasculares	
	Elevado	Muito elevado
Homem	≥ 94 cm	≥ 102 cm
Mulher	≥ 80 cm	≥ 88 cm

Avaliação do perfil lipídico

Amostras de sangue venoso foram coletadas por auxiliares de enfermagem ente 08h00min e 10h00min após jejum de 12-14 horas. Os voluntários foram instruídos pelos avaliadores a não realizar atividade física intensa e não ingerir bebidas alcoólicas 24 horas antes da coleta. A análise das amostras sanguíneas foi realizada por espectrofotometria automática por reação calorimétrica enzimática, através de autoanalisador Wiener do laboratório Metrolab 2300. O nível de LDL-c foi calculado usando a fórmula de Friedewald (LDL-c = CT - HDL-c - TG/5). As análises foram realizadas no laboratório do Hospital Naval de Natal.

Para definição dos pontos de corte referentes ao perfil lipídico foi utilizada como padrão a IV diretriz brasileira sobre dislipidemias e prevenção da aterosclerose, segundo a Tabela 3:

Tabela 3. Valores normais do perfil lipídico e frações [48].

Colesterol total	Até 200 mg/dL
HDL-colesterol	> 50 mg/dL para mulheres
	> 40 mg/dL para homens
LDL-colesterol	Até 160 mg/dL
Triglicerídeos	Até 150 mg/dL

Foram considerados portadores de hiper-colesterolemia isolada os indivíduos que apresentaram elevação isolada do LDL-c (≥ 160 mg/dL); portadores de hipertrigliceridemia isolada, aqueles com elevação isolada dos TG (≥ 150 mg/dL); portadores de hiperlipidemia mista, aqueles com valores aumentados tanto de LDL-c (≥ 160 mg/dL) como de TG (≥ 150 mg/dL); e, finalmente, portadores de HDL-c baixo aqueles com redução do HDL-c (homens < 40 mg/dL e mulheres < 50 mg/dL) isolada ou em associação com aumento de LDL-c ou de TG [48].

Análise estatística

Os dados foram apresentados sob forma de média, desvio padrão, tabelas e gráficos. As variáveis categóricas foram testadas quanto à sua significância utilizando o teste do Chi-quadrado. As variáveis quantitativas foram testadas utilizando o *one-way* ANOVA ou teste não paramétrico correlato. Foram consideradas diferenças estatisticamente significativas valores de $p < 0,05$, sendo utilizados os programas SPSS versão 11.0 e *Graph Pad Prism* 5.0, para análise e construção dos gráficos, respectivamente.

3. Resultados e discussão

A população participante deste estudo foi composta por 471 homens (94%) e 33 mulheres (6%), totalizando 504 pessoas (Tabela 4).

A média de faixa etária encontrada foi de 26,96 ± 10,6 anos para o gênero masculino e 28,21 ± 11,7 para o feminino. Observou-se uma maior concentração na faixa etária menor que 20 anos, correspondendo a 39,5% da amostra (Tabela 4). Não houve diferença estatisticamente significativa entre os gêneros para esta variável (X^2, p = 0,515).

A média de tempo de serviço encontrada foi de 8,12 ± 10,6 anos para o gênero masculino e 7,88 ± 9,9 anos para o feminino. Observou-se uma maior concentração no tempo de serviço de 0 a 5 anos, correspondendo a 64,3% da amostra (Tabela 4). Para esta variável também não houve significância estatística (X^2, p = 0,900).

Tabela 4. Caracterização dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao gênero, faixa etária e tempo de serviço. Natal/RN, 2009.

Variáveis/Categorias	n	%
Gênero		
Masculino	471	94,0
Feminino	33	6,0
Total	**504**	**100**
Faixa etária (anos)		
< 20	199	39,5
21 - 30	146	29,0
31 - 40	54	10,7
41 - 50	101	20,0
51 - 60	4	0,8
Tempo de serviço (anos)		
0 - 5	324	64,3
6 - 10	19	3,8
11 - 20	50	9,9
21 - 30	109	21,6
31 - 40	2	0,4

A análise do estado nutricional dos funcionários demonstrou que a maioria deles, 60,5%, estava eutrófica (Figura 1). Apesar disso, 37,3% destes estavam acima do peso, com preponderância da classificação de sobrepeso (27,2%). Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os gêneros para o estado nutricional segundo o IMC (X^2, p = 0,745).

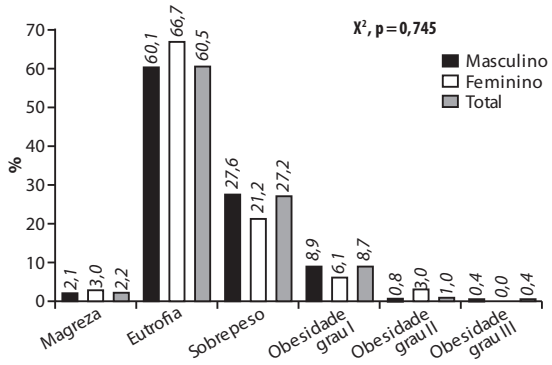


Figura 1. Distribuição percentual dos funcionários da Base Naval de Natal quanto ao estado nutricional. Natal/RN, 2009.

Araújo *et. al* [4], analisando 684 indivíduos entre 14 e 74 anos sem cardiopatias, encontraram maior prevalência de excesso de peso (56,1%), comparado ao presente estudo (37,3%). Os autores atribuem esse elevado índice à média de idade maior dos indivíduos envolvidos na pesquisa (40,6 anos).

Em contrapartida, o resultado apresentado neste estudo é semelhante ao encontrado por Burlandy e Anjos [7] que, em estudo sobre o estado nutricional de beneficiários do programa de saúde do trabalhador no nordeste e sudeste do Brasil, observaram, numa amostra de 19.409 indivíduos, que 38,5% estavam acima do peso.

Outro estudo que apresenta resultados semelhantes foi desenvolvido por Abrantes, Lamounier e Colosimo [1] que, estudando a prevalência de sobrepeso e obesidade nas regiões nordeste e sudeste do Brasil, encontraram 38% de excesso de peso, em uma amostra de 10.522 indivíduos adultos.

A elevada prevalência de excesso de peso encontrada nesse estudo é condizente com o processo de transição nutricional observado no país, em que, como afirmam Batista Filho e Rissin [6], há um declínio marcante na prevalência da desnutrição associada ao aumento da prevalência de sobrepeso e obesidade na população brasileira.

Quanto ao risco de desenvolvimento de DCV, verificou-se que a maioria dos indivíduos estudados não apresentou nenhum risco (83,1%) (Figura 2). Tal resultado está em consonância com o fato da maioria também estar eutrófica, segundo o IMC, como mostrado no Figura 1. Porém, a prevalência de homens sem risco é maior que a de mulheres (85,4% e 51,5%, respectivamente); enquanto que, dentre os que possuem algum risco, a prevalência das mulheres é maior que a dos homens (48,5% e 14,7%, respectivamente). Esta diferença entre os gêneros é estatisticamente significativa (X^2, p < 0,0005) e pode ser explicada pelo fato dos pontos de corte serem menores para as mulheres, fazendo com que um maior número delas seja categorizado dentro das classes de risco.

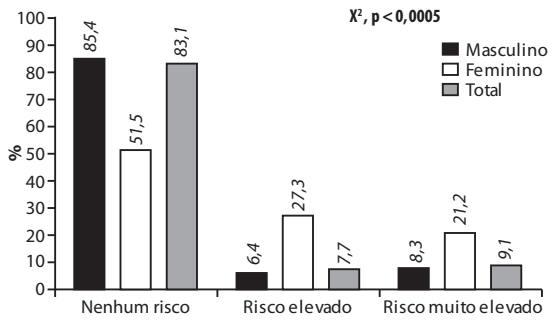


Figura 2. Distribuição percentual dos funcionários da Base Naval de Natal quanto ao risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares. Natal/RN, 2009.

O resultado apresentado para as mulheres é semelhante ao encontrado por Kac, Velásquez-Meléndez e Coelho [21] que, estudando os fatores associados à obesidade abdominal em 781 mulheres, encontrou CC maior que 80 cm em 45,2% destas.

França [15], ao estudar o risco de DCV em 200 mulheres no climatério, encontrou risco elevado em 31,0% da população; assemelhando-se também a este estudo, que encontrou 27,3%.

Quanto à ocorrência de dislipidemia nos indivíduos estudados, observou-se que a maioria deles não apresentou nenhum tipo de dislipidemia. Entretanto, dentre os dislipidêmicos, o tipo mais freqüente foi o HDL-c baixo e o menos freqüente foi a hiperlipidemia mista, atingindo 46,4% e 0,8% dos indivíduos, respectivamente (Tabela 5).

Alguns estudos publicados apresentam resultados diferentes dos nossos. Martinez *et. al* [27], em estudo para determinação do colesterol em 81.262 brasileiros, mostrou que 40% dos indivíduos apresentaram hipercolesterolemia isolada.

Siqueira *et. al* [43], estudando 1.330 nipo-brasileiros com idade maior que 30 anos, encontraram uma menor prevalência de HDL-c baixo (31,2%) e uma maior prevalência de hipercolesterolemia isolada (66%) e hipertrigliceridemia isolada (14,9%).

Coelho *et. al* [12], analisando 153 estudantes de medicina com idade entre 18 e 31 anos, encontraram uma prevalência bem distribuída entre os tipos de dislipidemias, atingindo valores para HDL-c baixo, hipercolesterolemia isolada e hipertrigliceridemia isolada de 12,4%, 9,8%, 8,5%, respectivamente.

As baixas prevalências encontradas neste estudo, comparadas aos estudos acima citados, principalmente para hipercolesterolemia isolada e hipertrigliceridemia isolada, pode ser explicada pelo fato da Base Naval de Natal oferecer atividade física aos funcionários (treinamento físico militar) e da população do presente estudo ser predominantemente jovem.

Contudo, os resultados apresentados para a prevalência de HDL-c baixo é semelhante ao encontrado por Seki [44] que, em estudo sobre o perfil lipídico de crianças e jovens até 19 anos em Londrina/PR, encontrou 49,7% para essa condição.

Tabela 5. Prevalência dos tipos de dislipidemias nos funcionários da Base Naval de Natal. Natal/RN, 2009.

Dislipidemia	Sim		Não		Total	
	N	%	N	%	N	%
Hipercolesterolemia isolada	14	2,8	480	97,2	494	100
Hipertrigliceridemia isolada	75	14,9	429	85,1	504	100
Hiperlipidemia mista	4	0,8	490	99,2	494	100
HDL-c baixo	234	46,4	270	53,6	504	100

Quanto à associação entre estado nutricional e hipercolesterolemia isolada, observou-se que a maioria dos pacientes que apresentavam LDL-c em concentrações normais eram eutróficos (62,5%). Em contrapartida, a maioria dos pacientes com valores de LDL-c elevados apresentavam sobrepeso e obesidade grau I, atingindo valores de 42,9% e 35,7%, respectivamente (Gráfico 3). Estes resultados indicam associação entre o estado nutricional e os valores séricos de LDL-c (X^2, p = 0,002).

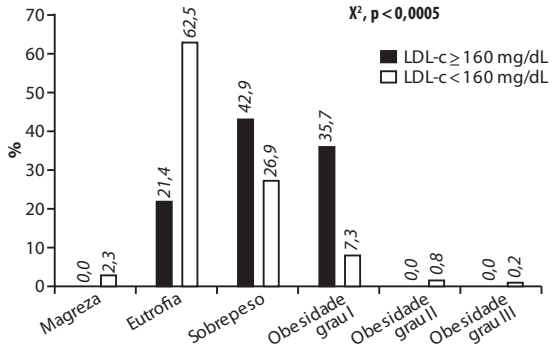


Figura 3. Distribuição percentual dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao estado nutricional e a ocorrência de hipercolesterolemia isolada. Natal/RN, 2009.

Resultados semelhantes foram encontrados por Carneiro *et. al* [9] que, estudando 499 pacientes com

sobrepeso e obesidade em São Paulo, observaram alta prevalência de hipercolesterolemia isolada (53%) em pacientes com sobrepeso. Também Carvalho *et. al* [10], estudando o perfil lipídico e o estado nutricional de 180 adolescentes de Campina Grande/PB, encontraram uma associação estatisticamente significativa entre o IMC e a fração LDL-c ($p < 0,0005$).

Confirmando o que foi apresentado no presente estudo, Vacanti [52] afirma que na obesidade verifica-se diversas alterações deletérias no metabolismo lipídico, incluindo níveis elevados LDL-c.

A associação do estado nutricional com a hipertrigliceridemia isolada foi semelhante àquela comentada quanto à hipercolesterolemia isolada (Figura 3). Observou-se que a maioria dos pacientes que apresentavam triglicerídios em concentrações normais eram eutróficos (67,4%). Em contrapartida, a maioria dos pacientes com hipertrigliceridemia apresentava sobrepeso e obesidade grau I, atingindo valores de 40,0% e 30,7%, respectivamente (Figura 4). Esses resultados indicam forte associação entre o estado nutricional e valores séricos de TG (X^2, $p < 0,0005$).

Araújo *et. al* [4], analisando 684 indivíduos entre 14 e 74 anos sem cardiopatias, encontraram esta associação entre estado nutricional e TG ($p < 0,001$) e complementam afirmando que, com o incremento do IMC, há discreto ou moderado aumento de triglicerídeos. França e Alves [16] também confirmaram essa associação ($p = 0,004$), quando estudaram 414 crianças e adolescentes de Recife/PE. Segundo Souza [49], a principal dislipidemia associada ao sobrepeso e à obesidade é caracterizada por elevações leves a moderadas nos triglicerídeos.

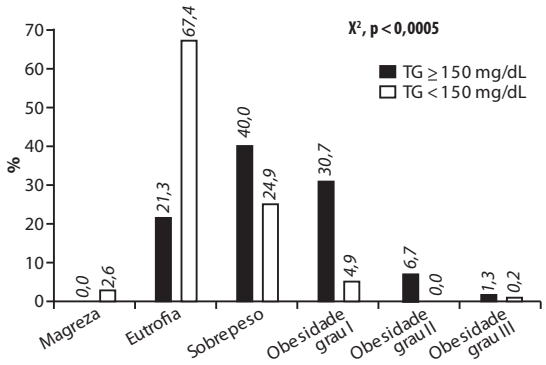


Figura 4. Distribuição percentual dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao estado nutricional e a ocorrência de hipertrigliceridemia isolada. Natal/RN, 2009.

Quanto à associação entre estado nutricional e HDL-c baixo, observou-se que a maioria dos indivíduos eutróficos tiveram níveis normais de HDL-c (68,4%), (Figura 5) quando comparados aos pacientes com sobrepeso e obesidade. Não houve diferença estatisticamente significativa entre as classificações do estado nutricional (X^2, $p = 0,111$).

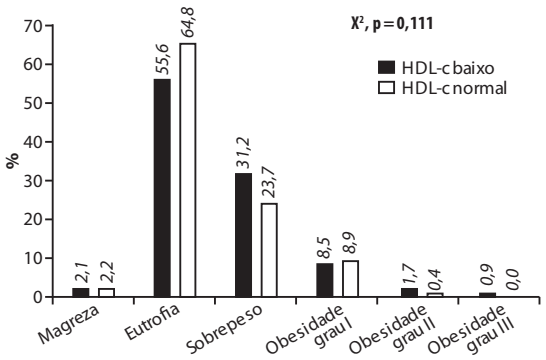


Figura 5. Distribuição percentual dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao estado nutricional e a ocorrência de HDL-c baixo. Natal/RN, 2009.

Quanto à associação entre risco de desenvolver DCV e hipercolesterolemia isolada, observou-se que a maioria dos indivíduos que apresentaram risco elevado e risco muito elevado para o desenvolvimento de DVC tinham hipercolesterolemia isolada, atingindo um percentual de 21,4% e 21,4%, respectivamente (Figura 6). Ademais, a maioria daqueles com nenhum risco apresentaram níveis normais de LDL-c (85,2%). Esses resultados permitem concluir que valores séricos elevados de LDL-c estão associados ao risco de desenvolver DCV (X^2, $p = 0,016$).

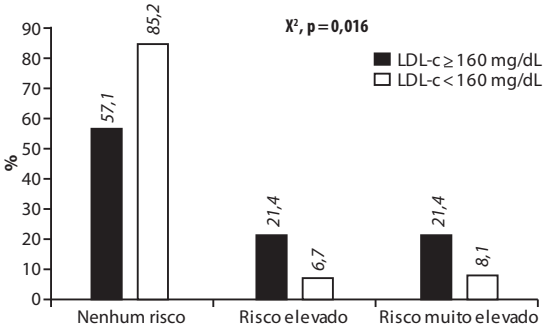


Figura 6. Distribuição percentual dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao risco de desenvolver doenças cardiovasculares e a ocorrência de hipercolesterolemia isolada. Natal/RN, 2009.

Segundo Lessa [24] já é bem estabelecida na literatura a relação entre o LDL-c e o risco de doenças cardiovasculares, de forma a serem parâmetros diretamente proporcionais.

Resultados semelhantes foram encontrados quando se associou o risco de desenvolver DCV e a hipertrigliceridemia isolada (Figura 7). Dessa forma, observou-se que os indivíduos que apresentaram risco elevado e risco muito elevado para o desenvolvimento de DCV tinham também níveis séricos elevados de TG, atingindo valores de 21,3% e 34,7%, respectivamente (Figura 7). Ademais, a maioria daqueles com nenhum risco apresentaram níveis normais de TG (90,0%). Esses resultados permitem concluir que, assim como o LDL-c, também os valores séricos de TG estão associados com a gordura abdominal e, consequentemente, com o risco de desenvolvimento de DCV (X^2, p < 0,0005).

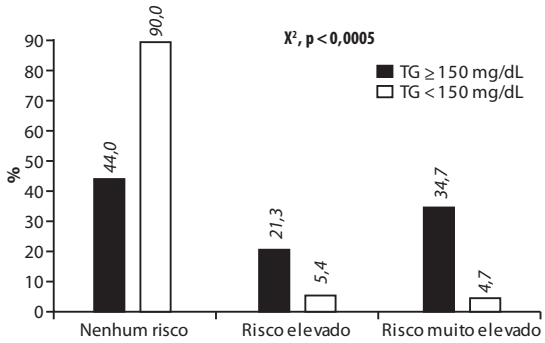


Figura 7. Distribuição percentual dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao risco de desenvolver doenças cardiovasculares e a ocorrência de hipertrigliceridemia isolada. Natal/RN, 2009.

Confirmando os resultados deste estudo, Halpern *et. al* [19] afirmam que o tecido adiposo localizado na região abdominal é metabolicamente ativo e, com isso, libera excessivamente ácidos graxos livres que, transportados até o fígado, levam a aumento de produção de triglicérides. Schiavo, Lunardelli e Oliveira [2003] complementam afirmando que elevados níveis de triglicerídeos no soro estão associados com condições patogênicas que aceleram a aterosclerose, além de existirem evidências de que a hipertrigliceridemia é um fator de risco independente para doenças coronarianas, pois contribui para as cardiopatias devido ao efeito aterogênico direto das lipoproteínas ricas em triglicerídeos.

Quanto à associação entre o risco de desenvolver DCV e o HDL-c baixo observou-se que o HDL-c não esteve associado com o acúmulo de gordura abdominal na população estudada (X^2, p = 0,792) (Figura 8).

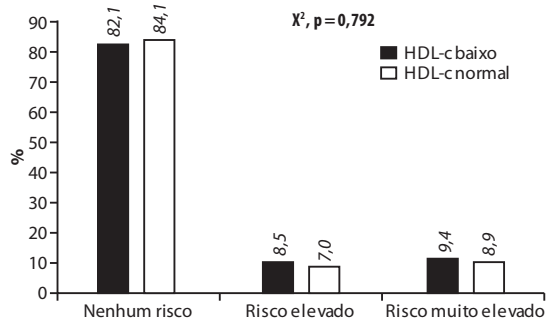


Figura 8. Distribuição percentual dos indivíduos da Base Naval de Natal quanto ao risco de desenvolver doenças cardiovasculares e a ocorrência de HDL-c baixo. Natal/RN, 2009.

Este resultado difere do que afirma Lessa [14], quando diz que quanto mais elevada a lipoproteína de alta densidade (HDL-c), tanto menor o risco para DCV. Esta discrepância pode ser explicada pelo fato do risco de desenvolver DCV ter sido avaliado, neste estudo, somente pela CC.

Correlacionando-se as frações lipídicas com o IMC e a CC através do teste de Pearson (r) (Tabela 6), observa-se que há uma correlação positiva entre o IMC e o LDL-c (r = 0,332, p = 0,002), bem como entre a CC e o LDL-c (r = 0,372, p = 0,016), indicando que, quanto maior o valor do IMC ou da CC, maiores serão os valores séricos do LDL-c. Essa correlação positiva também é encontrada entre o IMC e os TG (r = 0,542, p < 0,0005) e entre a CC e os TG (r = 0,569, p < 0,0005), indicando, também, que quanto maior o valor do IMC ou da CC, maiores serão os valores séricos dos TG.

No entanto, não se encontrou correlação significativa entre o IMC e o HDL-c (r = -0,151, p = 0,111) e entre a CC e o HDL-c (r = -0,150, p = 0,792). Esses dados confirmam os resultados dos Gráficos 5 e 8, demonstrando a não associação entre esses parâmetros.

Tabela 6. Correlação das frações lipídicas com o índice de massa corporal e a circunferência da cintura dos indivíduos da Base Naval de Natal. Natal/RN, 2009.

Frações lipídicas	IMC		CC	
	Coeficiente de Pearson (r)	p valor	Coeficiente de Pearson (r)	p valor
LDL-c	0,332	0,002	0,372	0,016
TG	0,542	< 0,0005	0,569	< 0,0005
HDL-c	-0,151	0,111	-0,150	0,792

Em consonância com os resultados encontrados, Krummel [23] afirma que a dislipidemia está diretamente relacionada ao IMC e que pequenas perdas de peso podem melhorar valores séricos de LDL-c, HDL-c, triglicerídeos e ainda outros fatores de risco para DCV, como hipertensão arterial e a intolerância à glicose. Segundo essa mesma autora, o aumento do IMC também está positivamente relacionado às DCV, devido provavelmente aos fatores de risco coexistentes vistos em indivíduos obesos, como a intolerância à glicose, diabetes, hipertensão arterial, dislipidemia e estado inflamatório crônico.

Vários autores, dentre eles França e Alves [16] e Coelho *et. al* [12], concordam que concentrações aumentadas de LDL-c e TG e concentrações diminuídas de HDL-c estão associadas a lesões avançadas de aterosclerose e maior risco de manifestações clínicas da doença aterosclerótica.

Assim, os resultados apresentados confirmam a importância do controle do peso e da composição corporal adequados, assim como, a incorporação de um estilo de vida saudável, visando perfil lipídico satisfatório, de forma a evitar o desenvolvimento de doenças crônicas como as DCV, diabetes, dislipidemia e síndrome metabólica.

4. Conclusões

Os dados obtidos neste estudo permitem concluir que:

- A maioria dos funcionários da Base Naval de Natal era do gênero masculino, pertencia a faixa etária menor que 20 anos, com tempo de serviço até 5 anos;
- A maior parte dos indivíduos apresentava estado nutricional adequado, embora tenha sido encontrada alta prevalência de excesso de peso;
- Parte significativa da população estudada não apresentou nenhum risco de desenvolvimento de DCV, segundo a CC. No entanto, foi alta a prevalência de mulheres com risco elevado e muito elevado para essa condição;
- Foram observadas baixas prevalências de dislipidemias na população estudada, contudo houve correlação positiva entre LDL-c e TG com o IMC e a CC. Este fato permite afirmar que quanto maior o excesso de peso e o acúmulo de gordura abdominal, maiores as concentrações de LDL-c e TG.

Diante de tais conclusões, sugere-se que haja uma modificação na qualidade da alimentação fornecida aos funcionários da Base Naval de Natal, de modo a evitar a continuidade do aumento das prevalências de sobrepeso e obesidade e, consequentemente, das dislipidemias. Com isso, melhorar-se-á a qualidade de vida de tais indivíduos.

5. Referências

[1] ABRANTES, Marcelo Militão; LAMOUNIER, Joel Alves; COLOSIMO, Enrico Antônio. Prevalência de sobrepeso e obesidade nas regiões Nordeste e Sudeste do Brasil. **Rev. Assoc. Med. Bras.**, São Paulo, v. 49, n. 2, June 2003.

[2] ACUÑA, Kátia; CRUZ, Thomaz. Avaliação do Estado Nutricional de Adultos e Idosos e Situação Nutricional da População Brasileira. **Arq Bras Endocrinol Metab**., Salvador, v. 48, n. 3, jun. 2004.

[3] ANJOS, Luiz A.. Índice de massa corporal (massa corporal.estatura-2) como indicador do estado nutricional de adultos: revisão da literatura. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 26, n. 6, dez. 1992.

[4] ARAUJO, Fernando et al . Perfil lipídico de indivíduos sem cardiopatia com sobrepeso e obesidade. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 84, n. 5, May 2005 .

[5] AUGUSTO, Ana Lúcia Pires. et. al. **Terapia Nutricional**. São Paulo: Atheneu, 2002, 293 p.;

[6] BATISTA FILHO, Malaquias; RISSIN, Anete. A transição nutricional no Brasil: tendências regionais e temporais. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 2003, 181-191p.

[7] BURLANDY, Luciene; ANJOS, Luiz Antonio dos. Acesso a vale-refeição e estado nutricional de adultos beneficiários do Programa de Alimentação do Trabalhador no Nordeste e Sudeste do Brasil, 1997. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, dez. 2001.

[8] CARDOSO-DEMARTINI, Adriane de André et al . Prevalência de obesidade em crianças e adolescentes com diabetes melito tipo 1. **Rev. Paul. Pediatr.**, São Paulo, v. 26, n. 2, jun. 2008.

[9] CARNEIRO, Gláucia et al . Influência da distribuição da gordura corporal sobre a prevalência de hipertensão arterial e outros fatores de risco cardiovascular em indivíduos obesos. **Rev. Assoc. Med. Bras.**, São Paulo, v. 49, n. 3, Sept. 2003.

[10] CARVALHO, Danielle Franklin de et al . Perfil lipídico e estado nutricional de adolescentes. **Rev. bras. epidemiol.**, São Paulo, v. 10, n. 4, dez. 2007.

[11] CHACRA, Antonio Roberto. **Diabetes Mellitus e Síndrome Metabólica**. In: GODOY-MATOS, Amélio F. Síndrome Metabólica. São Paulo: Editora Atheneu, 2005.

[12] COELHO, Vanessa Gregorin et al. Perfil lipídico e fatores de risco para doenças cardiovasculares em estudantes de medicina. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 85, n. 1, July 2005.

[13] ELIAS, Maria Cristina et al . Comparação do perfil lipídico, pressão arterial e aspectos nutricionais em adolescentes, filhos de hipertensos e de normotensos. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 82, n. 2, fev. 2004.

[14] FORTI N.; FUKUSHIMA J.; GIANNINI S.D. Perfil lipídico de indivíduos submetidos à cinecoronariografia em diferentes regiões do Brasil. **Arq Bras Cardiol** 1997; São Paulo, maio 1997.

[15] FRANÇA, Ana Paula. **Estado nutricional e risco de doença cardiovascular em mulheres no climatério atendidas em um ambulatório da cidade de São Paulo**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo.

[16] FRANCA, Everaldo de; ALVES, João Guilherme Bezerra. Dislipidemia entre crianças e adolescentes de Pernambuco. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 87, n. 6, dez. 2006.

[17] GOMES, A.P.F; CARMO, M.G.T. D. **Dislipidemia Pós-prandial e Doença Cardiovascular**. São Paulo. Rev. Brás. Nutr. Clin. 21(1), p. 60-70. 2006.

[18] GUIMARÃES, Isabel C.B; GUIMARÃES, Armênio C. Síndrome metabólica na infância e adolescência. Um fator maior de risco cardiovascular. **Revista Baiana de Saúde Pública**. V.30 N.2, p.349-362. jul./dez. 2006.

[19] HALPERN, Alfredo et al . Diretrizes para Cardiologistas sobre Excesso de Peso e Doença Cardiovascular dos Departamentos de Aterosclerose, Cardiologia Clínica e FUNCOR da Sociedade Brasileira de Cardiologia. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, 2009.

[20] ISHITANI, Lenice Harumi et al . Desigualdade social e mortalidade precoce por doenças cardiovasculares no Brasil. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 40, n. 4, ago. 2006.

[21] KAC, Gilberto; VELASQUEZ-MELENDEZ, Gustavo; COELHO, Maria Auxiliadora SC. Fatores associados à obesidade abdominal em mulheres em idade reprodutiva. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 35, n. 1, Feb. 2001.

[22] KAMIMURA, Maria Ayako; BAXMANN, Alessandra; SAMPAIO, Lílian Ramos; CUPPARI, Lílian. **Avaliação Nutricional**. In: CUPPARI, Lilian (coord). Guia de Nutrição: nutrição clínica no adulto. São Paulo: Manole, 2005.

[23] KRUMMEL, Debra A. **Terapia Nutricional na Doença Cardiovascular**. In: MAHAN, L. Kathleen; ESCOTT-STUMP, Sylvia. Krause: Alimentos, Nutrição e Dietoterapia. São Paulo: Roca, 2005. cap. 35, p. 820 - 858;

[24] LESSA, Ines et al . Prevalência de dislipidemias em adultos da demanda laboratorial de Salvador, Brasil. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 69, n. 6, dez. 1997 .

[25] LESSA, Ines et al . Prevalência de dislipidemias na demanda laboratorial de três diferentes prestadores de assistência. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 70, n. 5, maio 1998.

[26] LUNARDI, Cláudia Cruz; PETROSKI, Édio Luiz. Índice de massa corporal, circunferência da cintura e dobra cutânea triciptal na predição de alterações lipídicas em crianças com 11 anos de idade. **Arq Bras Endocrinol Metab**, São Paulo, v. 52, n. 6, ago. 2008.

[27] MARTINEZ, Tania L. Rocha et al . National alert campaign about increased cholesterol: determination of cholesterol levels in 81,262 Brazilians. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 80, n. 6, jun. 2003.

[28] MATHEUS, Alessandra S. de Mattos; COBAS, Roberta Arnoldi; GOMES, Marília B.. Dislipidemias no diabetes melito tipo 1: abordagem atual. **Arq Bras Endocrinol Metab**, São Paulo, v. 52, n. 2, mar. 2008.

[29] MARINHA DO BRASIL. Disponível em <www.mar.mil.br>. Acesso em: 20 out. 2009.

[30] MARINHO, Sheila Pita et al . Obesidade em adultos de segmentos pauperizados da sociedade. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 16, n. 2, jun. 2003.

[31] MCLELLAN, Kátia Cristina Portero et al . Diabetes mellitus do tipo 2, síndrome metabólica e modificação no estilo de vida. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 20, n. 5, out. 2007.

[32] NEVES, Eduardo Borba. Prevalência de sobrepeso e obesidade em militares do exército brasileiro: associação com a hipertensão arterial. **Ciênc. Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 5, out. 2008.

[33] OLIVEIRA, Ticihana Ribeiro de et al . Fatores associados à dislipidemia na pós-menopausa. **Rev. Bras. Ginecol. Obstet.**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 12, dez. 2008.

[34] ORSATTI, Fábio Lera et al . Indicadores antropométricos e as doenças crônicas não transmissíveis em mulheres na pós-menopausa da região Sudeste do Brasil. **Rev. Bras. Ginecol. Obstet.**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 4, abr. 2008.

[35] PASSARELI, Marisa; NAKANDAKARE, Edna R.; QUINTÃO, Eder C. R. **Dislipidemia e Síndrome Metabólica**. In: GODOY-MATOS, Amélio F. Síndrome Metabólica. São Paulo: Editora Atheneu, 2005. Cap 7. pág 75 – 92.

[36] PEREIRA, Luciana O.; FRANCISCHI, Rachel P. de; LANCHA JR., Antonio H.. Obesidade: hábitos nutricionais, sedentarismo e resistência à insulina. **Arq Bras Endocrinol Metab**, São Paulo, v. 47, n. 2, abr. 2003.

[37] POSNER, Bárbara Millen at al. Diet, Menopause, and Serum Cholesterol Levels in Women: The Framingham Study. **Amer. Heart Jour.** Boston. v. 125. n. 2, p. 483-489, fev. 1993.

[38] ROMERO, Carla Eduarda Machado; ZANESCO, Angelina. O papel dos hormônios leptina e grelina na gênese da obesidade. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 19, n. 1, fev. 2006.

[39] ROSA, Maria Luiza Garcia et al . Índice de massa corporal e circunferência da cintura como marcadores de hipertensão arterial em adolescentes. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 88, n. 5, maio 2007.

[40] SANT'ANNA, Mônica de Souza Lima et al . Avaliação de gordura corporal pela bioimpedância elétrica e sua correlação com diferentes pontos anatômicos de medida da circunferência da cintura em crianças. **J. Pediatr. (Rio J.)**, Porto Alegre, v. 85, n. 1, fev. 2009.

[41] SANTOS, Zélia Maria de Sousa Araújo; LIMA, Helder de Pádua. Tecnologia educativa em saúde na prevenção da hipertensão arterial em trabalhadores: análise das mudanças no estilo de vida. **Texto contexto - enferm.**, Florianópolis, v. 17, n. 1, mar. 2008.

[42] SCHIAVO, Marli; LUNARDELLI, Adroaldo; OLIVEIRA, Jarbas Rodrigues de. Influência da dieta na concentração sérica de triglicerídeos. **J. Bras. Patol. Med. Lab.**, Rio de Janeiro, v. 39, n. 4, 2003.

[43] SIQUEIRA, Antonela F. A. et al . Distúrbios no perfil lipídico são altamente prevalentes em população nipo-brasileira. **Arq Bras Endocrinol Metab**, São Paulo, v. 52, n. 1, Feb. 2008.

[44] SEKI, Mario et al . Estudo do perfil lipídico de crianças e jovens até 19 anos de idade. **J. Bras. Patol. Med. Lab.**, Rio de Janeiro, v. 37, n. 4, 2001 .

[45] SILVA, Marlene; SANTANA, Vilma Sousa. Ocupação e mortalidade na Marinha do Brasil. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 38, n. 5, out. 2004 .

[46] SILVA, Marlene; SANTANA, Vilma Sousa; LOOMIS, Dana. Mortalidade por câncer em militares da Marinha do Brasil. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 34, n. 4, ago. 2000.

[47] SOCIEDADE BRASILEIRA DE CARDIOLOGIA. III Diretriz Brasileira sobre Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose Departamento de Aterosclerose da Sociedade Brasileira de Cardiologia. **Arq Bras Cardiol**, 2001.

[48] SOCIEDADE BRASILEIRA DE CARDIOLOGIA. IV Diretriz Brasileira sobre Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose Departamento de Aterosclerose da Sociedade Brasileira de Cardiologia. **Arq Bras Cardiol**, 2007.

[49] SOUZA, Luiz J. de et al . Prevalência de obesidade e fatores de risco cardiovascular em Campos, Rio de Janeiro. **Arq Bras Endocrinol Metab**, São Paulo, v. 47, n. 6, dez. 2003.

[50] SPOSITO, Andrei C. et al . IV Diretriz Brasileira sobre Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose: Departamento de Aterosclerose da Sociedade Brasileira de Cardiologia. **Arq. Bras. Cardiol**., São Paulo, 2009.

[51] TAMBASCIA, Marcos Antônio; NETO, Bruno Geloneze. **Resistência à insulina**. In: GODOY-MATOS, Amélio F. Síndrome Metabólica. São Paulo: Editora Atheneu, 2005.

[52] VACANTI *et al.* Síndrome Metabólica Secundária. **Rev Soc Cardiol***. Estado de São Paulo* 2004; 4: 636 – 45.

[53] VACANTI *et al.* Síndrome Metabólica Secundária. **Rev Soc Cardiol***. Estado de São Paulo* 2004; 4: 636 – 45.

[54] VALENTE, O.; VALENTE, T. Dislipidemias. **Rev. Brás. Méd.São Paulo** 60. p. 121-128. dez. 2003;

[55] ZANELLA, Maria Teresa. **Hipertensão e Síndrome Metabólica**. In: GODOY-MATOS, Amélio F. Síndrome Metabólica. São Paulo: Editora Atheneu, 2005.

MENS AGITAT | ARTIGO 7
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 51-66 ISSN 1809-4791

Synthesis and Some Reactions of [(4-Arylphthalazine-1-yl) oxy]acetohydrazides

Mahmoud A. Amin[1,2]

Hassan K. Ibrahim[1]

El-Said A. Soliman[3]

Emad M. Gaad[1]

Abstract

Reaction of hydrazide (4a) with different reagents such as benzoic acid/phosphorusoxy chloride, diethyl malonate, 4-methylbenzenesulfonyl chloride, phthalic anhydride and HNO_2 afforded the compounds (5-9), respectively. Condensation of phthalic anhydride, acetylacetone and isatin with (4a) gave (17-19), respectively. Compound (10) was obtained by boiling of azide (9) in dry benzene. Treatment of azide (9) with leucine methylester gave (11). Treatment of (4a) with CS_2/ NaOH afforded the potassium salt (14), which cyclized by HCl to afford (15) and by NH_2NH_2 to give (16). The thiosemicarbazides (12) were prepared by reaction of thiocyanate derivatives with (4a). The hydrazide derivatives (4) condensed with aromatic aldehydes and ketones to give Schiff's bases (20-42).

Key-words: Heterocyclic. Phthalazine. Hydazide. Schiff's bases.

1. Chemistry Department, Faculty of Science, Suez Canal University, Ismailia, Egypt.
2. E-mail: aminmahmoud2000@yahoo.com. Current addresses of corresponding author: Chemistry Department, Faculty of Science, Taif University, Taif – Al-Haweiah, P.O. Box 888 Zip ode 21974, Kingdom of Saudi Arabia.
3. Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Sahms University, Abbsia, Egypt.

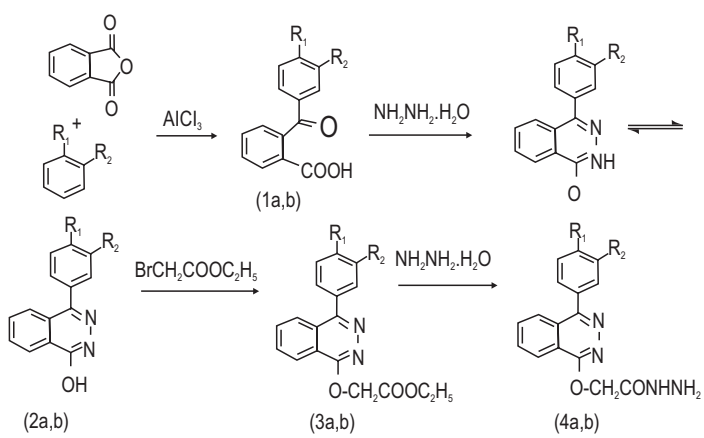
1. Introduction

In the past few decades, the synthesis of new heterocyclic compounds has been a subject of great interest due to their wide applicability. Among a large variety of heterocyclic compounds, heterocycles containing phthalazine moiety are of interest because they show some pharmacological and biological activities.[1-6] Phthalazine derivatives were reported to possess trypanosome, [7] anticonvulsant, [8] cardiotonic, [9] and vasorelaxant [10] activities and as phosphodiesterase [11-15] inhibitors. Therefore, a number of methods have been reported for synthesis of phthalazine derivatives. [16-23]

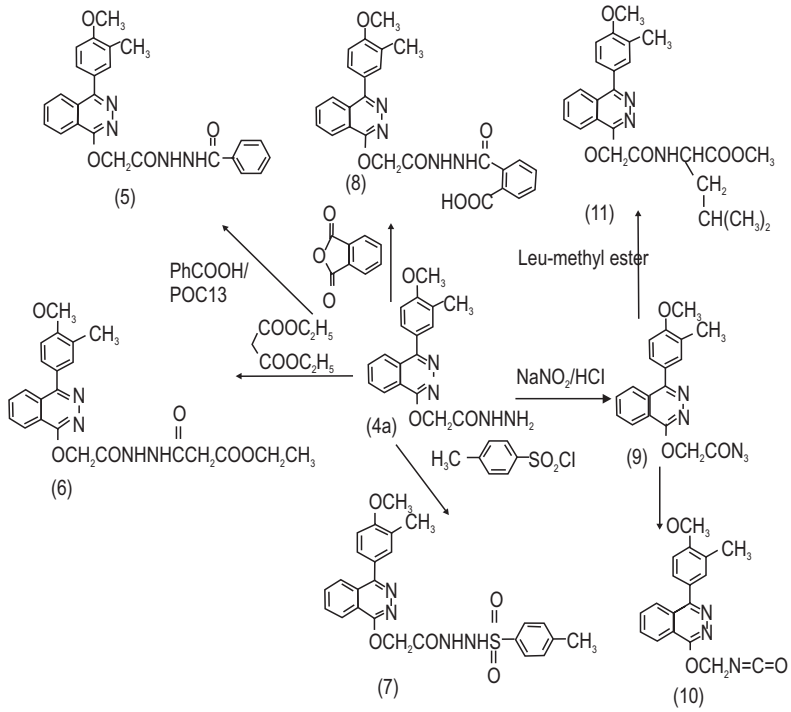
2. Results and Discussion

The starting materials (4a, b) were synthesized from phthalazinone derivatives (2a, b) which were prepared from the condensation of o-cresyl methyl ether and/or tert.butylbenzene with phthalic anhydride to give the 2-benzoylbenzoic acid derivatives (1a, b), followed by boiling with hydrazine monohydrate. Reaction of the phthalazinone derivatives (2a, b) with ethyl bromoacetate in the presence of anhydrous K_2CO_3 gave (3a, b). The ester compounds (3a, b) reacted with hydrazine monohydrate to give the corresponding hydrazides (4a, b), Scheme 1. The structures of the hydra zides were confirmed by spectroscopic measurements. The ^{1}H-NMR spectrum for (4a) revealed a singlet at 2.2 ppm (3H), 3.9 ppm (3H), 4.5 (2H) and 4.8 (2H), which were attributed to CH_3, OCH_3, NH_2 and OCH_2, respectively; in addition to the 7 aromatic protons at 6.9-8.0 ppm and NH at 9.2 ppm. In the ^{13}C-NMR of compound (4a) 18 signal was found, the one at 15.92, 56.30, 69.30 amd 166 ppm were attributed to the CH_3, OCH_3, OCH_2 and C=O groups, respectively.

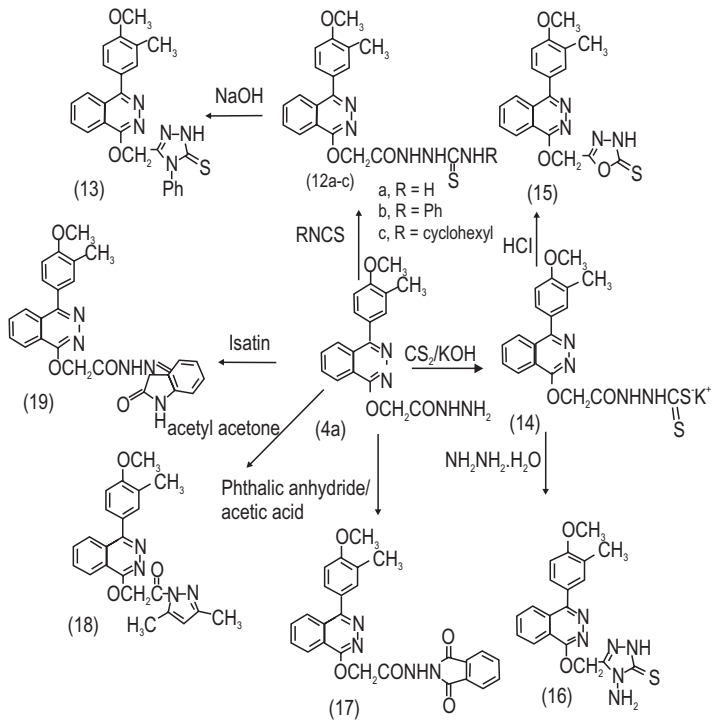
The hydrazide (4a) reacted with different reagents by displacement reactions into phthalazine derivatives. Treatment of the hydrazide (4a) with the benzoic acid in the presence of $POCl_3$ resulted in the formation of (5) and with diethyl malonate in boiling ethanol in the presence of acetic acid afforded compound (6). 4-Benzenesulfonyl chloride reacted easily with the hydrazide (4a) in dry pyridine to give (7) in good yield. Also, phthalic anhydride reacted with (4a) in absolute ethanol to afford (8). The azide compound (9) was obtained by treatment of the hydrazide [4a] with nitrous acid, which was generated in situ by the reaction of sodium nitrite with hydrochloric acid at 0 °C, as solid crystals. On heating the azide (9) in dry benzene, the isocyanatomethoxy derivative (10) was formed. On the other hand, treatment of the azide (9) with leucine methyl ester in ethyl acetate afforded the formation of (11) in a good yield, Scheme 2. The structures of the compounds (5-11) were confirmed by spectroscopic measurements (IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and elemental analysis).



Scheme 1



Scheme 2

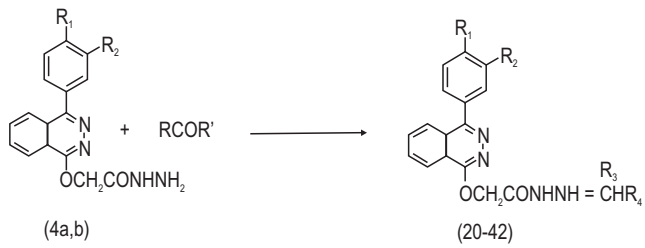


Scheme 3

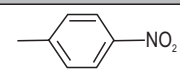
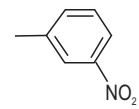
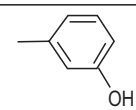
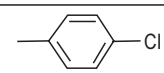
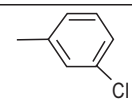
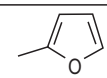
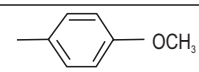
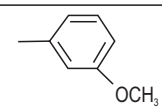
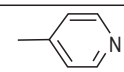
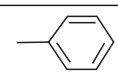
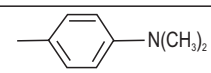
Treatment of the hydrazide (4a) with thiocyanate derivatives afforded the corresponding thiosemicarbazides (12a-c). Cyclization of thiosemicarbazide (12b) in aqueous sodium hydroxide solution gave the triazole derivative (13) in good yield. The potassium salt (14) was prepared according to Reid and Heindel method4 in quantitative yield. The salt (14) was cyclized by treatment with hydrochloric acid to give the oxadiazole

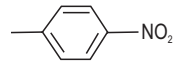
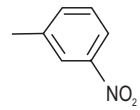
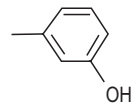
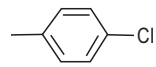
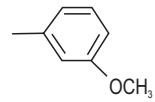
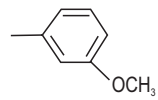
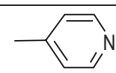
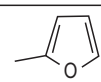
derivative (15), and with hydrazine monohydrate to give the triazole derivative (16). Treatment of hydrazide (4a) with, phthalic anhydride in acetic acid afforded (17), with acetyl acetone gave (18) and with isatin (19) Scheme 3. The structures of the compounds (6-19) were confirmed by spectroscopic measurements (IR, 1H-NMR, 13C-NMR and elemental analysis).

Refluxing of the hydrazides (4a, b) with aromatic aldehydes and ketones in ethanol and few drops of piperidine as catalyst afforded the corresponding Schift's bases (20-42) Scheme 4. The structures of the compounds (20-43) were confirmed by spectroscopic measurements (IR, 1H-NMR, 13C-NMR and elemental analysis).



Scheme 4

Comp. N°	R^1	R^2	R^3	R^4
20	OCH_3	CH_3	H	
21	OCH_3	CH_3	H	
22	OCH_3	CH_3	H	
23	OCH_3	CH_3	H	
24	OCH_3	CH_3	H	
25	OCH_3	CH_3	H	
26	OCH_3	CH_3	H	
27	OCH_3	CH_3	H	
28	OCH_3	CH_3	H	
29	OCH_3	CH_3	H	
30	OCH_3	CH_3	H	
31	OCH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2COCH_3$
32	OCH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2CH_3$
33	OCH_3	CH_3	C_6H_5	$-CH_2COCH_3$

34	$C(CH_3)_3$	H	H	
35	$C(CH_3)_3$	H	H	
36	$C(CH_3)_3$	H	H	
37	$C(CH_3)_3$	H	H	
38	$C(CH_3)_3$	H	H	
39	$C(CH_3)_3$	H	H	
40	$C(CH_3)_3$	H	H	
41	$C(CH_3)_3$	H	H	
42	$C(CH_3)_3$	H	CH_3	$-CH_2COCH_3$
43	$C(CH_3)_3$	H	CH_3	$-CH_2CH_3$

3. Experimental

All melting points (m.p.) reported for the compounds prepared are uncorrected and measured on a MEL-TEMP II melting point apparatus. IR spectra were recorded with a Perking Elmer 1430 ratio recording infrared spectrophotometer with CDS data station using KBr Wafer technique. Microanalyses were conducted using an elemental analyzer 1106. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR measurements were carried out on a Varian Gemini- 200 (^{1}H-NMR: 200.00 MHz)/300 (^{1}H-NMR: 300.13 MHz; ^{13}C-NMR: 75.47 MHz). The solvents are indicated in brackets and the chemical shifts (δ) are given downfield relative to tetramethylsilane (TMS), as internal standard. Mass spectra were obtained on a GC-MSQP 100 Ex Shimadzu.

4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthal-zin-1-ol (2a) and 4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-ol (2b)

A mixture of (1a) or (1b) (0.05, mole) and hydrazine hydrate (0.05 mole) in 40 mL ethanol was refluxed for 10 hrs. The reaction mixture was concentrated, cooled, the solid formed was filtered off and recrystallized from benzene/methanol to give (2a) (80 % yield, m.p. 260-261 °C) and DMF to give (2b) (75 % yield, m.p.266-268 °C). Anal. For (2a) $C_{16}H_{14}N_2O_2$ (266.29) Calcd: C,72.16; H, 5.3; N, 10.52; Found: C, 72.30; H, 5.20; N, 10.30; Anal. For (2b) $C_{18}H_{18}N_2O$ (278.35) Calcd: C, 77.67; H, 6.52; N, 10.06; Found: C, 77.50; H, 6.41; N, 10.30. The ^{1}H-NMR for (2a) ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 2.5 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 6.9 (d, J=8.4, 1H, Ar-H), 7.4 (d, J=8.4, 1H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, AR-H), and 10.7 (s, 1H, OH) ppm. The ^{1}H-NMR for (2b) ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.3 (s, 9H, CH_3), 7.5 (d, J=8, 2H, Ar-H), 7.7 (d, J=8, 1H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 6H, Ar-H) and 10.6 (s, NH) ppm. The ^{13}C-NMR for (2a) ($CDCl_3$, 75.46 MHz):_δ 21.22 (q, CH_3), 56.1 (q, OCH3), 116.60, 118.30, 128.24, 128.80, 129.60, 131.33, 133.20 (d, CH, Ar-C), 115.10, 129.77, 132.01, 135.10, 139.13, 148.17, (s, C, Ar) and 164 (s, C=O). The ^{13}C-NMR for (2b) ($CDCl_3$, 75.46 MHz):_δ 31.20 (q, C-$(CH_3)_3$), 34.30 (s, C-$(CH_3)_3$), 116.60, 126.10, 128.24, 128.83, 129.20 and 129.60 (d, CH, Ar-C), 130.50, 132.01, 147.50, 157.17 and 164.21 (s, CH, Ar). IR for (2a)

(KBr): 3290, 2990, 2890, 1635, 1610, 1510, 1480, 1425, 1385, 1315, 1270, 1220, 1120, 1015, 995, 975, 955, 910, 870, 790, 760, 710 cm^{-1}. IR for (2b) (KBr): 3520, 3440, 3235, 3153, 3096, 3001, 2943, 2899, 2630, 1661, 1604, 1552, 1517, 1490, 1473, 1450, 1358, 1473, 1450, 1406, 1358, 1337, 1209, 1181, 1155, 1110, 1080, 1026, 820, 787, 732 cm^{-1}.

Ethyl {[4-(4-methoxy-3-methylphenyl) phthalazin-1-yl]oxy}acetate [3a] and ethyl {[4-(4-tert-butylphenyl) phthalazin-1-yl]oxy}acetate (3b)

A mixture of (2a) or (2b) (0.01, mole), ethyl bromoacetate (0.1, mole) and anhydrous K_2CO_3 (0.01, mole) in dry acetone was refluxed for 30 hrs, filtered off and recrystallized from ethanol to give (3a) (78 % yield, m.p. 155-156 °C) and (3b) (81 % yield, m.p.166-168 °C). Anal. for (3a) $C_{20}H_{20}N_2O4$ (352.39) Calcd: C, 68.17; H, 5.72; N, 7.95; Found: C, 68.4; H, 5.5; N,8.2; Anal. for (3b) $C_{22}H_{24}N_2O_3$ (364.44) Calcd: C,72.50; H, 6.64; N,7.69; Found: C,72.65; H, 6.4; N, 7.90. ^{1}H-NMR of (3a) ($CDCl_3$, 300 MHz): δ1.29 (t, 3H, CH_3), 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.15 (q, 2H, CH_3), 5.0 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.3 (d, 1H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H) and 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H) ppm. The ^{1}H-NMR for (3b) ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.3 (t, 3H, CH_3), 1.4 (s, 9H, CH_3), 4.2 (q, 2H, CH_2), 4.9 (s, 2H, CH_3), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.7-7.9 (m, 6H, Ar-H) ppm. The IR for (3a) (KBr): 2970, 2970, 2880, 2820, 1735, 1650, 1610, 1570, 1500, 1465, 1435, 1395, 1370, 1345, 1330, 1290, 1240, 1205, 1130, 1025, 980, 860, 820, 780, 770, 725, 710, 680 cm^{-1}. The IR for (3b) (KBr): 2977, 2927, 1755, 1646, 1611,1582, 1536, 1518, 1481, 1466, 1445, 1394, 1375, 1355, 1343, 1320, 1305, 1279, 1201, 1123, 1025, 1001, 831, 785, 729, 711 cm^{-1}.

1-[2-(hydrazinooxy)-2-oxoethoxy]-4--(4-methoxy-3-methylphenyl) phthalazine (4a) and/1-(4-tert-butylphenyl)-4--[2-(hydrazinooxy)-2-oxoethoxy]phthalazine (4b)

A mixture of (3a) or (3b) (0.01, mole) in 25 mL ethanol was treated with (0.02, mole) of hydrazine hydrate, under reflux for 6 hrs., the solvent was evaporated and crystallized the crude product from ethanol to give (4a), 75% yield, 215-217 °C and (4b) 79 % yield, 220-221 °C. The ^{1}H-NMR For (4a) (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.5 (s, 2H, NH2), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H) 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H) and 9.2 (s, 1H, NH) ppm. The ^{1}H-NMR For (4b) (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 1.4 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 4.4 (s, 2H, NH_2) 4.7 (s, 2H, OCH_2), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.7 (d, 1H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H) and 9.1 (s, 1H, NH) ppm. The ^{13}C-NMR for (4a) ($CDCl_3$, 75.46 MHz): δ15.92 (q, CH_3), 56.30 (q, OCH3), 69.3 (t, OCH_2) 114.60, 120.64, 125.50, 126.10, 131.43, 132.31, 133.50 (d, CH, Ar-C), 119.10, 125.00, 125.30, 128.23, 144.01, 158.72, 166.33 and 178.87, (s, C, Ar-C) ppm. The ^{13}C-NMR for (4b) ($CDCl_3$, 75.46 MHz): δ 31.10 (q, C-$(CH_3)_3$), 34.30 (s, C-$(CH_3)_3$), 64.92 (t, OCH_2), 115.60, 122.10, 126.24, 127.83, 129.20 and 130.60 (d, CH, Ar-CH), 119.82, 129.67, 132.01, 149.50, 157.43, 158.65 and 164.11 (s, C, Ar-C). The IR for (4a) (KBr): 3310, 3290, 3190, 2915, 1675, 1610, 1515, 1465, 1390, 1350, 1305, 1260, 1240, 1190, 915, 825, 780 cm^{-1}. The IR for (4b) (KBr): 3562, 3472, 3211, 3050, 2950, 2923, 1677, 1659, 1580, 1517, 1483, 1449, 1394, 1340, 1308, 1278, 1237, 1211, 1183, 1168, 1147, 1125, 1069, 998, 828, 784, 730, 691 cm^{-1}.

Benzoic acid N-{2-[4-(4-Methoxy-3-methyl-phenyl)-phthalazine-1-yloxy]-acetyl}-hydrazide (5)

A mixture of (4a) (0.001 mole) was treated with benzoic acid (0.002 mole) and phosphorusoxy chloride (20 mL) under reflux for 2 hrs, cooled and the reaction mixture was poured into ammonium hydroxide solution. The precipitate was filtered off, washed with water, dried and crystallized with acetic acid gave (5), m.p. 252-253 °C, (68 %, yield). Anal. $C_{25}H_{22}N_4O_4$ (442.47) Calcd: C, 67.86; H, 5.01; N, 12.66. Found: C, 67.50; H, 5.20; N, 13.00. The ^{1}H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.9 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4-8.6 (m, 11H, Ar-H), 10.2 (s, 1H, NH) and 10.4 (s, 1H, NH) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): δ 15.88 (q, CH_3), 51.96 (q, OCH_3), 55.35 (t, OCH_2), 114.07, 118.10, 121.09, 127.27, 127.70, 128.32, 130.40, 132.14, 132.35, 137.80 (d, CH, Ar-H), 119.31, 129.55, 132.64, 135.90, 140.01, 157.20, 165.01 and 166.20 (s, C, Ar-C)

ppm. The IR (KBr): 3643, 3583, 3563, 3522, 3458, 3227, 3029, 3008, 2630, 1738, 1635, 1574, 1553, 1535, 1507, 1486, 1467, 1439, 1382, 1357, 1339, 1303, 1287, 1255, 1235, 1190, 1166, 1142, 1024, 995, 827, 731, 698 cm^{-1}.

Ethyl 3-[2-({[4-(4-methoxy-3-methylphenyl) phthalazin-1-yl]oxy}acetyl)hydrazino]-3-oxopropanoate (6)

Treatment of (4a) (0.01 mole), diethyl malonate (0.015 mole) in 30 ml absolute ethanol and drops of glacial acetic acid was refluxed for 6 hrs the solid formed after cooling was filtered off and crystallized from ethanol to gave (6) as colorless crystals, m.p 236-237 °C (74 %, Yield). Anal. $C_{21}H_{18}N_4O_5$, (406.398) Calcd: C, 62.30; H, 4.9, N, 15.04. Found: C, 62.90; H, 5.1; N, 14.80. The ^{1}H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ 1.3 (t, 3H, CH_3), 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.6 (s, 2H, CH_2), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.2 (q, 2H, CH_2), 4.9 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4-8.6 (m, 6H, Ar-H) and 10.2 (s, 2H, 2NH) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): δ 14.2 (q, CH_3), 15.88 (q, CH_3), 42.12 (t, CH_2), 55.41 (q, OCH_3), 61.36 (t, OCH_2), 64.36 (t, OCH_2), 114.67, 118.10, 121.09, 127.27, 127.70, 130.40, 132.14, 137.80 (d, CH, Ar-H), 119.31, 130.01, 135.90, 140.01, 153.21, 156.20, 160.10, 164.02, 167.40 and 169.80 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3447, 3006, 2958, 2920, 2833, 1734, 1674, 1648, 1611, 1585, 1505, 1482, 1438,1386, 1358, 1340, 320, 1300, 1280, 1249, 1214, 1184, 1162, 1136,1120, 1029, 968, 867, 817, 791, 729, 696 cm^{-1}.

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-[(4-methylphenyl)sulfonyl]acet-ohydrazide (7)

Mixtures of (4a) (0.01 mole) and 4-benzenesulphonyl chloride (0.01 mole) was refluxed in dry pyridine for 2 hrs. After cooling, the reaction mixture was poured into 20 ml of cold water and stirred. Filtered off and recrystallized from benzene gave (7) as white powder, m.p 130-131 °C (78 %, Yield). Anal for $C_{25}H_{24}N_4O_5S$ (492.55) Calcd: C, 60.96; H, 4.9; N, 11.37. Found: C, 60.60; H, 4.6; N, 11.50. The ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 2.0 (s, 3H, CH_3), 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.2 (d, 2H, Ar-H), 7.5 (s, 1H, Ar-H), 7.7-8.4 (m, 7H, Ar-H) and 11.2 (s, 2H, NH) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): δ 15.90 (q, CH_3), 21.23 (q, CH_3), 55.12 (q, OCH_3), 65.32 (t, OCH_2), 114.71, 118.06, 121.1 9, 126.98, 127.04, 127.72, 130.40, 132.35, 137.76 (d, CH, Ar-H), 117.63, 129.95, 135.64, 135.90, 140.21 141.80, 153.20, 155.61, 163.80 and 164.91 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3479, 3460, 3442, 3268, 3207, 3147, 2979, 2933, 2854, 1712, 1678, 1641, 1611, 1583, 1552, 1505, 1484, 1451, 1402, 1353, 1339, 1306, 1254, 1229, 1164, 1136, 1109, 1027, 989, 946, 900, 812, 782, 751, 730, 701, 679, 662 cm^{-1}.

2-(N-{2-[4-(4-methoxy-3-methyl-phenyl)-phthalazine-1-yloxy]acetyl}-hydrazinocarbonyl)-benzoic acid (8)

A mixture of (4a), (0.01 mole) and phthalic anhydride (0.01 mole) in absolute ethanol was refluxed for 4 hrs, after cooling the solid product was filtered off and crystallization from acetone gave (8) as colorless crystals, m.p. 189-190 °C (70 %, yield). Anal. $C_{26}H_{22}N_4O_6$ (486.48) Calcd. C, 64.19, H, 4.6, N, 11.52; Found: C, 63.80, H, 4.8, N, 11.70. The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6- 300 MHz): δ 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 2H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.9 -8.5 (m, 8H, Ar-H) and 10.1 (s, 2H, NH), 10.3 (s, 2H, NH), 12.9 (s, 2H, OH) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): δ 15.90 (q, CH_3), 56.12 (q, OCH_3), 64.32 (t, OCH_2), 114.71, 118.06, 121.19, 125.98, 127.04, 127.52, 127.72, 128.40, 132.35, 137.76 (d, CH, Ar-H), 119.13, 128.60, 129.95, 135.44, 135.90, 140.21 153.25, 155.81, 156.45, 160.10, 164.91 and 168.20 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3583, 3522 3498, 3460, 3210, 3048, 2957, 2920, 1734, 1682, 1649, 1610, 1587, 1570, 1553, 1506, 1484, 1466, 1449, 1412, 1395, 1371, 1355, 1340, 1303, 1280, 1250, 1215, 1181, 1164, 1138, 1032, 998, 820, 786, 692 cm^{-1}.

[4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yloxy]acetyl azide (9)

To the cold solution (4a) (0.8 mmol) in a mixture of acetic acid (6 ml), of 5 N HCl (3 mL), and water (25 mL), sodium nitrite (1 mmol) in water (3 mL) at 0 °C was added in one portion. The mixture was stirred for 20 min. at 0 °C, afterwards the azide (9) formed was filtered off, and washed

successively with cold water, 3 % $KHCO_3$ solution, then water again. The solid azide was crystallized from diethyl ether to give colorless crystals, m.p. 70 °C with decomposed (62 %, yield). $C_{18}H_{15}N_5O_3$, (349.34). Calcd: C, 61.89; H, 4.33; N, 20.05. Found: C, 61.50; H, 4.60; N, 20.30. The ^{1}H-NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.0 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 2H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar--H), 7.9 -8.0 and (m, 4H, Ar-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): δ 15.90 (q, CH_3), 55.32 (q, OCH_3), 63.32 (t, OCH_2), 114.61, 118.16, 121.01, 127.62, 130.40, 132.35, 137.76 (d, CH, Ar-H), 117.51, 129.85, 135.90, 140.10, 153.21, 160.10, 164.23 and 176.92 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3300, 3080, 2940, 2830, 2150, 1650, 1610, 1570, 1530, 1500, 1465, 1440, 1350, 1330, 1290, 1240, 1220, 1170, 1125, 1100, 1020, 980, 880, 860, 810, 770cm^{-1}.

1-Isocyanatomethoxy-4-(4-methyl-3-methylphenyl)phthalazine (10)

A solution of (9) was heated in ethyl acetate (10 ml) under reflux for 3 hrs. The solid product was formed by cooling the reaction mixture, filtered off, and recrystallized from ethanol gave (**10**), m.p. 220-221°C, (55 %, yield). Anal. $C_{18}H_{15}N_3O_3$, (321.33) Calcd: C, 67.28; H, 4.70; N, 13.07. Found: C, 67.10; H, 4.60; N, 12.80. The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.17 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.2 (d, 2H, OCH_2), 6.9 (d, CH, Ar-H), 7.36 (d, CH, Ar-H), 7.7 (s, CH, Ar-H) and 7.9-8.2 (m, 4H, Ar-H) ppm.

Methyl N-({[4-(4-methoxy-3-methylphenyl) phthalazin-1-yl]oxy}acetyl)leucinate (11)

Suspension of leucine methyl ester hydrochlorides (0.9 mmol) in ethyl acetate (20 ml) and triethyl amine (0.2 ml, 1 mmol) was stirred for 20 min. at -5 °C, followed by isolation of the triethyl amine hydrochlorides by filtration. The cold solution of azide compound (9) was added to the cold solution of amino acid methyl ester and the mixture was kept for 24 hrs. at 0 °C and 24 hrs. at room temperature. The mixture was washed with 0.5 N HCl, H_2O, 3% $KHCO_3$ and H_2O, then dried over anhydrous Na_2CO_3. The solvent was evaporated under vacuum and the residue was recrystallized from ethyl acetate/petroleum ether to give (11) as colorless crystals, m.p. 170-171 °C (51% yield). Anal. $C_{25}H_{29}N_3O_5$ (451.51). Calcd: C, 66.50; H, 6.47; N, 9.31. Found: C, 61.30; H, 6.60; N, 9.2. The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 0.8 (d, 6H, 2CH_3-isopropyl), 1.2 (t, 3H, CH_3), 1.5 (m, 1H, CH isopropyl), 1.9 (t, 2H, CH_2), 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3 ester), 4.2 (q, 2H, OCH_3), 4.5 (t, 1H, CH-N), 4.8 (s, 1H, OCH_2), 6.93 (d, 1H, Ar-CH), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H) and 8.5 (d, 1H, NH) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): δ 14.10 (q, CH_3), 15.91 (q, CH_3), 22.20 (q, 2 CH_3, $CH(CH_3)_2$), 24.53 (d, CH), 41.10 (t, CH_2), 48.92 (d, CH), 51.79 (q, CH_3), 55.42 (q, OCH_3), 60.40 (t, CH_2), 72.32 (t, CH_2), 114.55, 118.21, 121.10, 127.63, 130.25, 132.25, 137.75 (d, CH, Ar-CH), 121.15, 131.66, 135.92, 140.1, 153.21, 157.30, 164.00, 171.10 and 172.10 (s, C, Ar-C) ppm.

Reaction of (4a) with thiocyanate derivatives

A mixture of (4a) (0.01 mole), thiocyanate derivatives (0.012 mole), drops of conc. HCl and ethanol (30 mL) was refluxed for 6 hrs. After, cooling the solid product was filtered off and dried gave (12a-c).

2-({[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}acetyl)hydrazinecarbothioamide (12a)

Recrystallized from acetic acid, 62% yield, m.p. 310-312 °C, Anal: $C_{19}H_{19}N_5O_3S$ (397.45) Calcd: C (57.42), H (4.82), N (17.62); Found: C (57.8), H (4.5), N (17.10). The ^{1}H-NMR of (12a), (DMSO-d_6, 200 MHz):- δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.0 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.2 (s, 2H, NH_2), 7.5-8.4 (m, 6H, Ar-H), 9.6 (s, 1H, NHCS), and 9.9 (s, 1H, NHCO) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, MHz): δ 16.10 (q, CH_3), 55.12 (q, OCH_3), 65.01 (t, OCH_2), 114.67, 118.20, 121.10, 127.63, 130.40, 132.15, 137.66 (d, CH, Ar-CH), 119.25, 131.66, 135.92, 140.1, 153.21, 157.30, 159.32, 164.10 and 167.24 (s, C, Ar-C) ppm.

2-({[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}acetyl)-N-phenylhydrazine-carbothioamide (12b)

Recrystallized from ethanol, 73 % yield, m.p. 225-226 °C, Anal: $C_{25}H_{23}N_5O_3S$ (437.55) Calcd: C (63.41), H (4.89), N (14.79); Found: C (63.40), H (4.6), N (14.60). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz):- δ 2.2

(s, 3H, CH_3), 3.7 (s, 3H, OCH_3), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.2-8.4 (m, 11H, Ar-H), 9.6 (s, 1H, NH), and 11.9 (s, 1H, NH) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): δ 15.9 (q, CH_3), 55.32 (q, OCH_3), 65.11 (t, OCH_2), 114.65, 118.20, 121.10, 124.51 126.80, 127.63, 128.45, 130.40, 132.15, 137.66 (d, CH, Ar-CH), 119.25, 130.10, 135.92, 140.1, 147.40, 153.21, 157.30, 159.32, 164.10 and 178.24 (s, C, Ar-C) ppm. The IR for (KBr): 3520, 3459, 3440, 3323, 3259, 3214, 3034, 2935, 1728, 1710, 1683, 1662, 1626, 1586, 1571, 1537, 1518, 1502, 1467, 1449, 1388, 1358, 1331, 1300,1252, 1203, 1164, 1140, 1064, 1035, 997, 758, 733, 691 cm^{-1}.

N-cyclohexyl-2-({[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}acetyl) hydrazine-carbothioamide (12c)

Recrystallized from ethanol, 76 % yield, m.p. 231-233 °C, Anal: $C_{25}H_{29}N_5O_3S$ (497.54) Calcd: C (62.60), H (6.10), N (14.60); Found: C (62.60), H (5.9), N (14.70). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz):- δ 0.8 -1.8 (m, 10H, $5CH_2$), 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.7 (s, 3H, OCH_3), 4.1 (m, 1H, CH), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.8 -8.4 (m, 8H, Ar-H, NH), 9.6 (s, 1H, NH), and 11.9 (s, 1H, NH) ppm. The IR for (KBr): 3608, 3583, 3563, 3520, 3459, 3268, 3150, 2983, 2933, 2854, 2631, 1713, 1640, 1611, 1582, 1552, 1506, 1484, 1452, 1402, 1354, 1339, 1306, 1254, 1229, 1164, 1135, 1108, 1027, 989, 812, 781, 730, 700, 662 cm^{-1}.

5-[4(4-Methoxy-3-methyl-phenyl)-phthalazin-1-yloxymethyl-4-phenyl-2,4-dihydro-[1,2,4] triazole-3thione (13)

Compound (13) was obtained by the refluxing of (12b) (0.01 mole) in NaOH (10 %, 20 mL) for 2 hrs, cooled, filtered and acidified with dil. HCl. The formed precipitate after filtration was crystallized from aqueous ethanol give (13) as colorless crystals, m.p. 221-222 °C (87%, yield). Anal. $C_{25}H_{21}N_5O_2S$ (455.376) Calcd: C, 65.9; H, 4.64; N, 15.37. Found: C, 65.6; H, 4.70; N, 15.20. The IR (KBr): 3220, 3030, 2965, 2875, 1645, 1620, 1590, 1580, 1505, 1470, 1430, 1330, 1305, 1230, 1170, 1110, 1090, 1035, 1020, 975, 910, 830, 795, 780, 750, 730, 715 cm^{-1}. The ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): - δ 2.17 (s, 3H, CH_3), 3.7 (s, 3H, OCH_3), 5.09 (s, 2H, OCH_2), δ 6.8-8.4 (m, 11H,Ar-H), and 10.3 (s, 1H, NH) ppm.

5-[4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yloxy-methyl]-3H-[1,3,4]oxadiazole-2-thione (15)

Potassium salt of [14] was prepared by refluxing of (4a) (0.01 mole) and Carbon disulphide (0.015 mole) in absolute ethanol containing KOH (0.015 mole) on a water bath for 1 hr. The solvent was removed and the solid salt, which had been formed, dissolved in water (10 mL), cooled and acidified with HCl acid. The precipitate was filtered off, washed with water and crystallized with ethanol to give (15) as colorless crystals, m.p. 225 °C (82 %, yield). Anal. $C_{19}H_{16}N_4O_3S$ (380.262) Calcd: C, 60.0; H, 4.24; N, 14.70. Found: C, 60.0; H, 4.40; N, 15.00. The IR (KBr): 3498, 3441, 3135, 3098, 2948, 2837, 2752,1638, 1581, 1532, 1500, 1451, 1409, 1375, 1356, 1341, 1323, 1305, 1283, 1251, 1148, 1137, 1108, 1059, 1021, 992, 935, 822, 785, 752, 730, 693 cm^{-1}. The ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 2.16 (s, 3H, CH_3), 3.7 (s, 3H, OCH_3), 5.0 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, CH, Ar-H) 7.8-8.3 (m, 6H, Ar-H) and 10.3 (s, 1H, NH) ppm.

4-Amino-5-[4-(4-Methoxy-3-methyl-phenyl)-phthalazin-1-yloxymeth-yl]-2,4-dihydro-[1,2,4]triazole-3-thione (16)

Compound (4a) (0.01 mole) and carbon disulphide (0.015 mole) in ethanol (25 mL) containing KOH (0.15 mole) were refluxed on a water bath for 1 hr. The solvent was removed, the residue was dissolved in water (5 mL) and then treated with hydrazine hydrate (0.02 mole, 98 %). The mixture was refluxed for 4 hrs, cooled, acidified with HCl, filtrated off the solid product, washed with water, dried and crystallized with ethanol to give (16) as colorless crystals m.p. 225°C (82%, yield). Anal. $C_{19}H_{16}N_4O_3S$ (380.262) Calcd: C, 60.00; H, 4.24; N, 14.70 Found: C, 60.21; H, 4.40; N, 15.00. The ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 5.1 (s, 2H, OCH_2), 5.7 (s, 2H, NH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.5 (s, 1H, Ar-H), 7.7 (d, 1H, Ar-H), 7.8 -8.5 (m, 4H, Ar-H) and 9.2 (s, 1H, NH) ppm. The IR (KBr): 3667, 3643, 3626, 3609, 3583, 3564, 3543, 3522, 3459, 3414, 3308, 3281, 3144, 3098, 2993, 2837, 2631, 1694, 1638, 1585, 1573, 1554, 1534, 1502, 1491, 1450, 1411, 1378, 1356, 1338, 1322, 1302, 1251, 1152, 1137, 1061, 1028, 990, 942, 731, 694 cm^{-1}.

N-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-2-[4-(4-methoxy-3-methyl-Phenyl)-Phthalazine-1-yloxy]-acetamide (17)

A mixture of (4a) (0.01 mole) and phthalic anhydride in glacial acetic acid 25 mL is reflux for 4 hrs afforded on cooling a product, which filtered off, and crystallized from EtOH to give (17) as colorless needles crystals, m.p. 229-230 °C (73 %, yield). Anal. $C_{26}H_{20}N_4O_5$ (468.46) Calcd: C, 66.66; H, 4.30; N, 11.96. Found: C, 66.82; H, 4.60; N, 12.00. The ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 5.1 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, H, Ar-H), 7.4-8.5 (m, 10H,Ar-H) and 9.2 (s, 1H, NH) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 16.12 (q, CH_3), 54.62 (t, OCH_2), 55.38 (q, OCH_3), 113.75, 118.12, 121.02, 122.23, 127.62, 130.41, 132.30, 132.73, 137.81, (d, CH-Ar), 119.72, 130.04, 133.06, 133.28, 136.01, 140.12, 153.11, 159.71, 164.57 and 166.65 ppm. The IR (KBr): 3500, 3239, 3065, 3001, 2971, 1747, 1717, 1637, 1609, 1580, 1534, 1502, 1444, 1409, 1355, 1312, 1250, 1217, 1182, 1165, 1135, 1113, 1084, 1020, 965, 882, 817, 784, 734, 705 cm^{-1}.

1-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-2-[4-(4-methoxy-3-methyl-phenyl)-phthalazine-1-yloxy]ethanone (18)

Mixtures of (4a) (0.01 mole), acetyl acetone (0.01 mole) are boiling in ethanol for 6 hrs., after cooling the solid that formed was filtered off, and crystallized from ethanol to give (18) as colorless crystals, m.p. 195-197 °C (79 %, yield). Anal. $C_{23}H_{22}N_4O_3$ (402.45) Calcd: C, 68.64; H, 5.51; N, 13.90. Found: C, 68.60; H, 5.90; N, 14.00. The IR (KBr): 3280, 3216, 3038, 2968, 2942, 2915, 2842, 2634, 2546, 2306, 2044, 1998, 1973, 1942, 1900, 1856, 1797, 1775, 1757, 1654, 1609, 1581, 1511, 1483, 1448, 1372, 1337, 1317, 1301, 1285, 1249, 1210, 1181, 1136, 1025, 1010, 945, 900, 868, 819, 787, 762, 751, 730, 694 cm^{-1}. The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 2.2 (s, 3H, CH_3), 2.3 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.6 (s, 2H, OCH_2), 6.3(s, 1H, HC=C), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (s, 1H, Ar-H), 7.5 - 8.4 (m, 5H, Ar-H) ppm.

[4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)phthalazine-1-yloxy]acetic acid (2-oxo-1,2-dihydro-indol-3-ylidene)-hydrazide (19)

A mixture of (4a) (0.01 mole), isatin (0.01 mole) and ethanol (20 ml) was refluxed for 6 hrs, cooled filtered off and recrystallized from ethanol gave (19) as colorless crystals, m.p. 116-117 °C (67.8 %, yield). Anal. $C_{26}H_{21}N_5O_4$ (453.48) Calcd: C, 66.80; H, 4.53; N, 14.98. Found: C, 67.00; H, 4.80; N, 14.80. The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.4 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.3 (s, 2H, OCH_2), 8.4 (s, 1H, NHCO) 6.9-8.0 (m, 11H, Ar-H) and 11.6 (s, 1H, NH) ppm. The IR (KBr): 3562, 3502, 3213, 3008, 2954, 2920, 2840, 1750, 1711, 1694, 1656, 1611, 1578, 1554, 1534, 1513, 1482, 1465, 1449, 1440, 1395, 1355, 1341, 1302, 1216, 1183, 1167, 1138, 1094, 1028, 992, 973, 948, 925, 870, 826, 779, 737, 715, 668 cm^{-1}.

General procedure for preparation of (Schiff,s bases) (20-43)

A solution of (4a) or (4b) (0.01 mole) in 20 mL of absolute ethanol was treated with (0.025 mole) of aromatic aldehydes or ketones and three drops of piperidine. The reaction mixture was refluxed for 8 hrs, evaporate and recrystallize the solid products to give (20-43).

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-[(1E)-(4-nitrophenyl)methylene] acetohydrazide (20)

Recrystallized from DFM, 78% yield, m.p. 284-285 °C, Anal: $C_{25}H_{21}N_5O_5$ (471.473) Calcd: C (63.69), H (4.49), N (14.85); Found: C (63.8), H (4.49), N (15.10). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.9 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H),7.5 (s, 1H, Ar-H), 7.7 (d, 1H, Ar-H), 7.8-7,9 (m, 4H, Ar-H), 8.2-8.4 (m, 4H, Ar-H), 8.6 (s, 1H, N=CH), 11.4 (brs., N-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 16.1 (q, CH_3), 55.43 (t, OCH_2), 65.51 (q, OCH_3), 14.81, 118.22, 121.02, 124.15, 127.75, 127.82, 130.15, 132.54, 137.82, 148.86 (d, CH-Ar), 117.41, 130.01, 135.91, 140.00, 141.71, 147.81, 153.21, 156.41, 162.40, 164.10 (s, C-Ar) ppm. The IR (KBr): 3400, 3220, 2900, 2800, 1645, 1625, 1555, 1490, 1380, 1320, 1240, 1120, 1090, 1020, 930, 870, 770 cm^{-1}.

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-[(1E)-(3-nitrophenyl)methylene] acetohydrazide (21)

Recrystallized from $CHCl_3$, 79% yield, m.p. 251-252° C, Anal: $C_{25}H_{24}N_5O_5$ (471.47) Calcd: C (63.69), H (4.49), N (14.85); Found: C (63.4), H (4.6), N (14.9). The IR (KBr): 3320, 3160, 3000, 2940, 2880, 1660, 1610, 1560, 1520, 1490, 1410, 1360, 1330, 1255, 1205, 1150, 1110, 1030, 980, 890, 850, 820, 780 cm^{-1}. The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.3 (d, 1H, Ar-H), 7.6 (s, 1H, Ar-H), 7.8 -7.9 (m, 5H, Ar-H), 8.1-8.2 (m, 2H, Ar-H), 8.5 (s, 1H, N=CH) 11.03 (brs., N-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 15.91 (q, CH_3), 55.4 (q, OCH_3), 65.61 (t, OCH_2), 114.62, 118.30, 121.1, 122.74, 127.75, 127.82, 130.25, 132.12, 132.31, 137.73, 149.20 (d, CH-Ar), 117.51, 129.98, 136.01, 136.81, 140.01, 147.25, 153.01, 156.43, 162.39, 164.20 (s, C-Ar) ppm.

N'-[(1E)-(3-hydroxyphenyl)methylene]-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy} acetohydrazide (22)

Recrystallized from C_6H_6, 69% yield, m.p. 231-232 °C, Anal: $C_{25}H_{22}N_4O_4$ (471.473) Calcd: C (63.69), H (4.49), N (14.85); Found: C (63.4), H (4.6), N (14.9). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.6 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.0 (d, 1H, Ar-H), 7.3-7.9 (m, 9H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH) 10.9 (brs., N-H) ppm. The IR (KBr): 3320, 3160, 3000, 2940, 2880, 1660, 1610, 1560, 1520, 1490, 1410, 1360, 1330, 1255, 1205, 1150, 1110, 1030, 980, 890, 850, 820, 780 cm^{-1}.

N'-[(1E)-(4-chlorophenyl)methylene]-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy} acetohydrazide (23)

Recrystallized from ethanol, 66% yield, m.p. 199-201 °C, Anal: $C_{25}H_{22}N_4O_3Cl$ (461.929) Calcd: C (65.00), H (4.50), N (12.10); Found: C (65.4), H (4.4), N (12.00). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.6 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.5 (d, 2H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.7 (d, 2H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH) 10.9 (brs., N-H) ppm. The IR (KBr): 3521, 3459, 3208, 3119, 3037, 2949, 2923, 2858, 1693, 1677, 1655, 1581, 1552, 1518, 1482, 1393, 1341, 1167, 1125, 1002, 826, 783 cm^{-1}.

N'-(3-chlorobenzylidene)-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy} acetohydrazide (24)

Recrystallized from ethanol, 66% yield, m.p. 233-234 °C, Anal: $C_{25}H_{22}N_4O_3Cl$ (461.929) Calcd: C (65.00), H (4.50), N (12.10); Found: C (65.3), H (4.2), N (11.80). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4-8.0 (m, 10H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH) 10.8 (brs., N-H) ppm.

N'-(2-furylmethylene)-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy} acetohydrazide (25)

Recrystallized from methanol, 74 % yield, m.p. 188-189 °C, Anal: $C_{23}H_{20}N_4O_4$ (416.44) Calcd: C (66.3), H (4.8), N (13.5); Found: C (66.3), H (4.6), N (11.7). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.6 (s, 2H, OCH_2), 6.5 (t, 1H, Ar-H), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.5 – 8.0 (m, 9H, Ar-H, N=CH), 10.6 (brs., N-H) ppm. The IR (KBr): 3475, 3211, 3050, 2952, 2923, 1679, 1659, 1610, 1581, 1554, 1535, 1518, 1488, 1392, 1341, 1305, 1248, 1125, 1089, 1003, 990, 825, cm^{-1}.

N'-(4-methoxybenzylidene)-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}aceto-hydrazide (26)

From methanol, 68 % yield, m.p. 220-222 °C, Anal: $C_{25}H_{24}N_4O_3$ (456.50) Calcd: C (68.4), H (5.3), N (12.2); Found: C (68.1), H (5.6), N (12.5). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.0 (q, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.1 (d, 2H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.6 (s, 1H, Ar-H), 7.8 -7.8 (m, 6H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH) 10.9 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 15.81 (q, CH_3), 55.8 (q, OCH_3), 56.10 (q, OCH_3), 66.61 (t, OCH_2), 114.62, 114.30, 118.30, 121.1,

127.61, 128.23, 130.25, 132.12, 137.73 (d, CH-Ar), 146.20 (d, CH, N=CH), 117.51, 127.8, 129.98, 136.01, 140.01, 153.01, 156.43, 160.60, 162.24, 164.20 (s, C-Ar) ppm. The IR (KBr): 3521, 3412, 3012, 1690, 1664, 1634, 1579, 1535, 1518, 1491, 1450, 1397, 11356, 1308, 1282, 1246, 1182, 1170, 1126, 1004, 784 cm^{-1}.

N'-(3-methoxybenzylidene)-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy} acetohydrazide (27)

Recrystallized from ethanol, 70% yield, m.p. 239-241 °C, Anal: $C_{25}H_{24}N_4O_3$ (456.50) Calcd: C (68.4), H (5.3), N (12.2); Found: C (68.5), H (5.5), N (12.4). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.0 (q, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.0 -8.0 (m, 9H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH), 10.8 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3438, 3205, 3033, 2949, 2920, 2851, 1694, 1695, 1655, 1610, 1580, 1535, 1517, 1438, 1449, 1411, 1394, 1378, 1354, 1342, 1306, 1246, 1184, 1167, 1125, 1080, 1003, 828, 804, 785, 731 cm^{-1}.

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(pyridin-4-ylmethylene)aceto-hydrazide (28)

Recrystallized from methanol, 60% yield, m.p. 227-228 °C, Anal: $C_{24}H_{21}N_5O_3$ (427.46) Calcd: C (67.43), H (4.95), N (16.38); Found: C (67.7), H (5.3), N (16.1). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.2 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.8 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.8 -8.0 (m, 6H, Ar-H), 8.3 (s, 1H, N=CH), 8.5 (d, 2H, Ar-H), 10.7 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 15.73 (q, CH_3), 56.1 (q, OCH_3), 66.61 (t, OCH_2), 114.67, 114.30, 118.10, 119.42, 121.0, 127.61, 130.25, 132.12, 137.73, 147.30 (d, CH-Ar), 148.20 (d, CH, N=CH), 117.53, 129.98, 136.01, 140.01, 145.23, 153.01, 156.43, 162.24, 164.20 (s, C-Ar) ppm. The IR (KBr): 3478, 3210, 3046, 2952, 2927, 2836, 1659, 1608, 1580, 1535, 1514, 1466, 1450, 1394, 1379, 1354, 1341, 1308, 1254, 1171, 1125, 1026, 1003, 829, 785 cm^{-1}.

N'-benzylidene-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy} acetohydrazide (29)

Recrystallized from methanol, 68 % yield, m.p. 222-224 °C, Anal: $C_{25}H_{22}N_4O_3$ (426.48) Calcd: C (70.4), H (5.19), N (13.13); Found: C (70.2), H (5.4), N (13.4). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4-7.9 (m, 10H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH), 11.0 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3440, 3190, 3010, 2920, 2890, 1675, 1635, 1560, 1490, 1445, 1380, 1325, 1280, 1230, 1160, 1125, 1070, 1020, 950, 870, 800, 770, 740 cm^{-1}.

N'-[4-(dimethylamino)benzylidene]-2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-acetohydrazide (30)

Recrystallized from methanol, 86 % yield, m.p. 223-224 °C, Anal: $C_{27}H_{27}N_5O_3$ (469.54) Calcd: C (69.07), H (5.8), N (14.92); Found: C (68.8), H (5.5), N (14.7). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 200 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.1 (s, 6H, $2CH_3$), 3.7 (s, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.7 (d, 2H, Ar-H), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.5 (d, 2H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H), 8.2 (s, 1H, N=CH), 11.0 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3420, 3160, 3020, 2900, 1655, 1625, 1580, 1530, 1505, 1480, 1420, 1340, 1320, 1230, 1145, 1125, 1040, 1020, 970, 930, 865, 800, 710 cm^{-1}.

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(1-methyl-3-oxobutylidene) acetohydrazide (31)

Recrystallized from ethanol, 72 % yield, m.p. 205-206 °C, Anal: $C_{23}H_{24}N_4O_4$ (420.46) Calcd: C (65.7), H (5.7), N (13.3); Found: C (65.5), H (5.5), N (13.4). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 1.8 (s, 3H, CH_3), 2.2 (s, 3H, CH_3), 2.4 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.5 -8.4 (m, 5H, Ar-H) and 10.5 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 15.80 (q, CH_3), 16.30 (q, CH_3), 30.13 (q, CH_3), 55.40 (q, OCH_3), 50.20 (t,CH_2), 64.83 (t, OCH_2), 114.75, 118.20, 119.99, 127.51, 130.31, 132.42, 137.73 (d, CH-Ar), 117.61, 129.98, 135.95, 140.01, 153.01, 156.80, 162.34, 164.20, 165.30 and 201.93

(s, C-Ar) ppm. The IR (KBr): 3280, 3010, 2900, 2880, 2800, 1710, 1645, 1610, 1560, 1480, 1450, 1415, 1315, 1270, 1220, 1185, 1150, 1110, 975, 935, 840, 790 cm^{-1}.

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(1-methylpropylidene) acetohydrazide (32)

Recrystallized from ethanol, 69 % yield, m.p. 223-224 °C, Anal: $C_{22}H_{24}N_4O_3$ (392.46) Calcd: C (67.3), H (6.1), N (14.2); Found: C (67.6), H (6.4), N (14.3). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 1.1 (t, 3H, CH_3), 1.9 (s, 3H, CH_3), 2.2 (s, 3H, CH_3), 2.4 (q, 2H, CH_2), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.8 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H) and 10.2 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3320, 2900, 1650, 1630, 1540, 1490, 1435, 1325, 1280, 1230, 1190, 1120, 1020, 880, 800, 765 cm^{-1}.

2-{[4-(4-methoxy-3-methylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(3-oxo-1-phenylbutylidene) acetohydrazide (33)

Recrystallized from ethanol, 71 % yield, m.p. 202-203°C, Anal: $C_{28}H_{26}N_4O_4$ (482.54) Calcd: C (69.6), H (5.4), N (11.6); Found: C (69.4), H (5.3), N (11.5). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ 2.1 (t, 3H, CH_3), 2.3 (s, 3H, CH_3), 2.5 (q, 2H, CH_2), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 (d, 1H, Ar-H), 7.5 -8.0 (m, 10H, Ar-H) and 10.2 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3490, 3110, 3001, 2990, 2800, 1660, 1620, 1580, 1560, 1480, 1430, 1330, 1270, 1220, 1180, 1120, 1060, 1000, 930, 860, 810, 770 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(4-nitrobenzylidene)acetohydrazide (34)

Recrystallized from 1,3-dioxane, 83% yield, m.p. 270-271 °C, Anal: $C_{27}H_{25}N_5O_4$ (483.53) Calcd: C (67.06), H (5.21), N (14.48); Found: C (67.2), H (5.2), N (14.2). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 4.6 (s, 2H, OCH_2), 7.5 -8.3 (m, 13H, Ar-H, N=CH), and 11.3 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75.46 MHz): 31.10 (q, $C(CH_3)_3$), 34.30 (s, C-$(CH_3)_3$), 56.53 (t, OCH_2), 115.60, 121.40, 124.41, 126.10, 126.70, 128.31, 129.10 and 130.40 (d, CH, Ar-CH), 138.3 (d, N=CH), 122.88, 131.12, 134.34, 141.10, 147.21, 151.41, 157.11, 158.65 and 169.71 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3460, 3027, 2920, 1692, 1678, 1659, 1610, 1579, 1390, 1351, 1245, 1125, 1003, 784 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl] oxy}-N'-(3-nitrobenzylidene)acetohydrazide (35)

Recrystallized from methanol, 74 % yield, m.p. 188-189 °C, Anal: $C_{23}H_{20}N_4O_4$ (416.44) Calcd: C (66.30), H (4.80), N (13.50); Found: C (66.2), H (4.6), N (13.70). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.4 (s, 9H, $3CH_3$), 4.6 (s, 2H, OCH_2), 7.5 -8.3 (m, 13H, Ar-H, N=CH), and 11.3 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3460, 3027, 2920, 2849, 1692, 1678, 1659, 1614, 1579, 1552, 1533, 1483, 1447, 1390, 1351, 1309, 1275, 1245, 1125, 828, 735 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(3-hydroxybenzylidene)acetohydrazide (36)

Recrystallized from ethanol, 68 % yield, m.p. 208-209 °C, Anal: $C_{27}H_{26}N_4O_3$ (454.52) Calcd: C (71.35), H (5.77), N (12.33); Found: C (71.50), H (5.6), N (12.1). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.2 (s, 9H, $3CH_3$), 4.9 (s, 2H, OCH_2), 6.8 -8.4 (m, 13H, Ar-H, N=CH), and 10.6 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): 31.10 (q, $C(CH_3)_3$), 34.30 (s, C-$(CH_3)_3$), 64.53 (t, OCH_2), 113.00, 114.60, 116.34, 120.44, 126.10, 127.70, 128.31, 129.10 and 130.40 (d, CH, Ar-CH), 151.60 (d, N=CH), 119.21, 129.14, 131.16, 133.74, 150.65, 158.65 and 162.31 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3440, 3230, 3020, 2910, 1675, 1635, 1560, 1480, 1370, 1320, 1265, 1230, 1140, 1110, 1040, 980, 960, 910, 870, 800, 760 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(4-chlorobenzylidene)acetohydrazide (37)

Recrystallized from ethanol, 74 % yield, m.p. 211-212 °C, Anal: $C_{27}H_{25}N_4O_2Cl$ (472.98) Calcd: C (68.56), H (5.30), N (11.80); Found: C (68.70), H (5.50), N (11.90). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 7.4 -8.0 (m, 12H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, N=CH) and 11.1 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): 31.10 (q, $C(CH_3)_3$), 34.30 (s, C-$(CH_3)_3$), 58.76 (t, OCH_2), 120.40, 125.31, 125.60 126.10, 129.23, 130.81, 132.32, and 133,40 (d, CH, Ar-CH), 143.23 (d, N=CH), 120.02, 128.02, 130.12, 132.21, 136.94,

144.21, 151.41, 169.78 and 176.71 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3461, 3442, 3200, 3152, 3096, 3046, 3002, 2944, 1659, 1606, 1577, 1552, 1536, 1508, 1491, 1469, 1441, 1414, 1304, 1288, 1250, 1173, 1159, 1137, 1109, 1030, 818, 790, 731 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(3-chlorobenzylidene)acetohydrazide (38)

Recrystallized from ethanol, 73 % yield, m.p. 202-203 °C, Anal: $C_{27}H_{25}N_4O_2Cl$ (472.98) Calcd: C (68.56), H (5.30), N (11.80); Found: C (68.50), H (5.20), N (12.10). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 7.4 -8.0 (m, 12H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, N=CH) and 11.1 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3160, 3020, 2900, 2800, 1650, 1615, 1550, 1510, 1470, 1410, 1365, 1320, 1280, 1225, 1115, 1040, 1010, 990, 970, 890, 790 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(3-methoxybenzylidene)acetohydrazide (39)

Recrystallized from ethanol, 65 % yield, m.p. 224-225 °C, Anal: $C_{28}H_{28}N_4O_3$ (468.56) Calcd: C (71.77), H (6.02), N (11.96); Found: C (72.00), H (5.90), N (12.10). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.4 (s, 9H, $3CH_3$), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 4.6 (s, 2H, OCH_2), 7.0 -8.0 (m, 12H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, N=CH) and 11.1 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3280, 3035, 2980, 2910, 2890, 2700, 1650, 1645, 1620, 1610, 1480, 1390, 1325, 1280, 1145, 1115, 1010, 990, 960, 950, 915, 790, 760 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(pyridin-4-ylmethylene)acetohydrazide (40)

Recrystallized from ethanol, 71 % yield, m.p. 251-252 °C, Anal: $C_{26}H_{25}N_5O_2$ (439.49) Calcd: C (71.05), H (5.73), N (15.93); Found: C (71.30), H (5.90), N (16.10). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 7.4 -8.0 (m, 12H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, N=CH) and 11.1 (brs, 1H, N-H) ppm. The ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.46 MHz): 31.10 (q, $C(CH_3)_3$), 34.30 (s, C-$(CH_3)_3$), 58.76 (t, OCH_2), 120.40, 125.31, 125.60 126.10, 129.23, 130.81, 132.32, and 133,40 (d, CH, Ar-CH), 143.23 (d, N=CH), 120.02, 128.02, 130.12, 132.21, 136.94, 144.21, 151.41, 169.78 and 176.71 (s, C, Ar-C) ppm. The IR (KBr): 3459, 3440, 3199, 3030, 2919, 2850, 1693, 1660, 1608, 1580, 1535, 1518, 1486, 1467, 1450, 1430, 1392, 1372, 1355, 1341, 1319, 1274, 1243, 1186, 1158, 1126, 1080, 1042, 1004, 990, 953, 787 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(2-furylmethylene)acetohydrazide (41)

Recrystallized from ethanol, 77 % yield, m.p. 252-253 °C, Anal: $C_{25}H_{24}N_4O_3$ (428.49) Calcd: C (70.07), H (5.64), N (13.07); Found: C (69.80), H (5.31), N (13.20). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 6.6 (dd, 1H, Ar-H), 6.9 (d, 1H, Ar-H), 7.4 -8.0 (m, 9H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, N=CH) and 10.7 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3260, 3020, 2920, 2880, 1640, 1610, 1480, 1430, 1380, 1320, 1280, 1230, 1140, 1115, 1010, 990, 960, 950, 800, 760 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(1-methyl-2-oxobutylidene)acetohydrazide (42)

Recrystallized from ethanol, 77 % yield, m.p. 220-221 °C, Anal: $C_{25}H_{28}N_4O_3$ (432.52) Calcd: C (69.42), H (6.50), N (12.95); Found: C (69.15), H (6.31), N (13.20). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 2.3 (s, 3H, CH_3), 4.4 (s, 2H, CH_2), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 7.4 -8.3 (m, 13H, Ar-H) and 11.1 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3481, 3210, 3048, 2956, 2922, 1727, 1695, 1657, 1582, 1552, 1518, 1484, 1449, 1403, 1396, 1379, 1342, 1305, 1275, 1224, 1182, 1125, 1036, 1002, 829, 786 cm^{-1}.

2-{[4-(4-tert-butylphenyl)phthalazin-1-yl]oxy}-N'-(1-methylpropylidene)acetohydrazide (43)

Recrystallized from ethanol, 66 % yield, m.p. 202-203 °C, Anal: $C_{24}H_{28}N_4O_2$ (404.51) Calcd: C (71.26), H (6.90), N (13.90); Found: C (70.80), H (6.60), N (14.20). The ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ1.3 (s, 9H, $3CH_3$), 1.9 (s, 3H, CH_3), 2.3 (s, 3H, CH_3), 4.2 (s, 2H, CH_2), 4.7 (s, 2H, OCH_2), 7.5 -8.4 (m, 8H, Ar-H) and 11.1 (brs, 1H, N-H) ppm. The IR (KBr): 3583, 3483, 3215, 3049, 2949, 2937, 2924, 1679, 1659, 1582, 1569, 1554, 1518, 1484, 1467, 1450, 1429, 1355, 1341, 1350, 1248, 1216, 1125, 1002, 829, 785 cm^{-1}.

4. References

[1] Gerencser, J.; Dormon, G.; Darvas, F. QSAR Comb. Sci. 2006, 439.

[2] Ramon, D. J.; Yus, M. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 1602.

[3] Hulme, C.; Gore, V. Curr. Med. Chem. 2003, 10, 51.

[4] Al´-Assar, F.; Zelenin, K. N.; Lesiovskaya, E. E.; Bezhan, I. P.; Chakchir, B. A. Pharm. Chem. J. 2002, 36, 598.

[5] Jain, R. P.; Vederas, J. C. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004, 14, 3655.

[6] Carling, R. W.; Moore, K. W.; Street, L. J.; Wild, D.; Isted, C.; Leeson, P. D.; Thomas, S.; O'Conner, D.; McKernan, R. M.; Quirk, K.; Cook, S. M.; Atack, J. R.; Waftord, K. A.; Thompson, S. A.; Dawson, G. R.; Ferris, P.; Castro, J. L. J. Med. Chem. 2004, 47, 1807.

[7] Olmo, E.; Armas M. G.; Lopez-Perez, J. L; Ruiz G.; Vargas, F.; Gimenez, A.; Deharo, E; Feliciano, A. S.; Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters; 2001,11(20), 2755-2757

[8] Grasso, S.; DeSarro G.; Micale, N.; Zappala, M.; Puia, G.; Baraldi, M.;Demicheli, C. J. Med. Chem. 2000, 43, 2851.

[9] Nomoto, Y.; Obase, H.; Takai, H.; Teranishi, M.; Nakamura, J.; Kubo, K. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 1990, 38, 2179.

[10] Watanabe, N.; Kabasawa, Y.; Takase, Y.; Matsukura, M.; Miyazaki, K.; Ishihara, H.; Kodama, K.; Adachi, H. J. Med. Chem. 1998, 41, 3367.

[11] Von der Mey, M.; Kirsten, M.; Boss, H.; Hatzelmann, A.; Von Slingerland, M.; Sterk, G. J.; and Timmermann, H.; J. Med. Chem, 2003, 46, 2008-2016.

[12] Von der Mey, M.; Boss, H.; Couwenberg, D.; Hatzelmann, A.; Sterk, G. J.; Goubltz, K.; Schenk, H. and Timmermann, H.; J. Med. Chem, 2002, 45, 2526-2533.

[13] Von der Mey, M.; Hatzelmann, A.; Van Klink, G. P. M.; Von der Laan, I. J.; Sterk, G.J.; Thlbaut, U.; Ulrich, W. R.; and Timmermann, H.; J. Med .Chem. 2001, 44, 2523-2535.

[14] Von der Mey, M.; Hatzelmann, A.; Von der Laan, I. J.; Sterk, G.J.; Thlbaut, U.; and Timmermann, H.; J. Med. Chem, 2001, 44, 2511-2522.

[15] Sterk, G. J.; and Von der Mey, M.; Patent, 6, 255,303, 2001.

[16] Sheradsky, T.; Moshenberg, R. J. Org. Chem., 1986, 51, 3123.

[17] Heine, H. W.; Baclawski, L. M.; Bonser, S. M.; Wachob, G. D. J. Org. Chem. 1976, 41, 3229.

[18] Ramtohup, Y. K.; James, M. N. G.; Vederas, J. C. J. Org. Chem., 2002, 67, 3169.

[19] Liu, L. P.; Lu, J. M.; Shi, M. Org. Lett. 2007, 9, 1303.

[20] Csampai, A.; Kormendy, K.; Ruff, F. Tetrahedron, 1991, 47, 4457.

[21] Amarasekara, A. S.; Chandrasekara, S. Org. Lett., 2002, 4, 773.

[22] Hwang, J. Y.; Choi, H. S.; Gong, Y. D. Tetrahedron Lett. 2005, 46, 3107.

[23] Ibrahim H. K.; Amin M. A.; Soliman E. A.; Gad E. M.; Egypt. J. Chem; 2002, 45(3) 599- 607.

MENS AGITAT | ARTIGO 8
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 67-80 ISSN 1809-4791

Synthesis, Mass Spectra and Antimicrobial Activity of Thiosemicarbazone and Imidazolidinone Derivatives

S. Z .A. Sowellim[1]

M. H. Soliman[1]

M. S. Refat[2,3]

E. M. Saeed[1]

Abstract

Cyclohexanone thiosemicarbazone (1) was prepared from the condensation of cyclohexanone with thio semicarbazide treatment of 1 with acetic anhydride and salicylaldehyde afforded the corresponding diacetyl thiosemicarbazone (2) and salicylaldehyde thiosemicarbazone (3). 3-(Cyclohexylidene) amino-2-thioxo--imidazolidin-4-one (4) was synthesized via the reaction of 1 with ethyl chloroacetate in presence of sodium acetate. Actylation of 4 with acetic anhydride gave monoacetyl derivative (5), while the acetylation of 4 with acetic anhydride in presence of sodium acetate gave the corresponding diacetyl derivative (6). Alkylation of 4 with ethyl chloroacetate and chloroacetatic acid to give 1-substituted- imidazolidinones (8, 9). Condensation of 4 and 9 with salicyladehyde yielded the corresponding 5-(o-hydroxybenzylidene)-2-thioxo-imidazlolidin--4-one (7) and 1-[2-(o-hydroxyphenyl) vinyl]-2-thioxo–imidazolidinone (10). 5-(Benzoimidazol-2-carbonyl)--2-thioxo-imidazolidinone (12) was prepared via the reaction of 4 with diethyl oxalate in presence of sodium metal to give ester derivative (11), followed by cyclization of 11 with o–phenylene diamine. The mass spectral fragmentation patterns of some prepared compounds are investigated. Some synthesized compounds also exhibited antimicrobial activities.

1. Chemistry Department, Faculty of Science, Suez Canal University, Ismailia, Egypt.
2. Chemistry Department, Faculty of Science, Taif University, Taif 888, Kingdom Saudi Arabia.
3. Department of Chemistry, Faculty of Science, Port Said, Suez-Canal University, Egypt.

1. Introduction

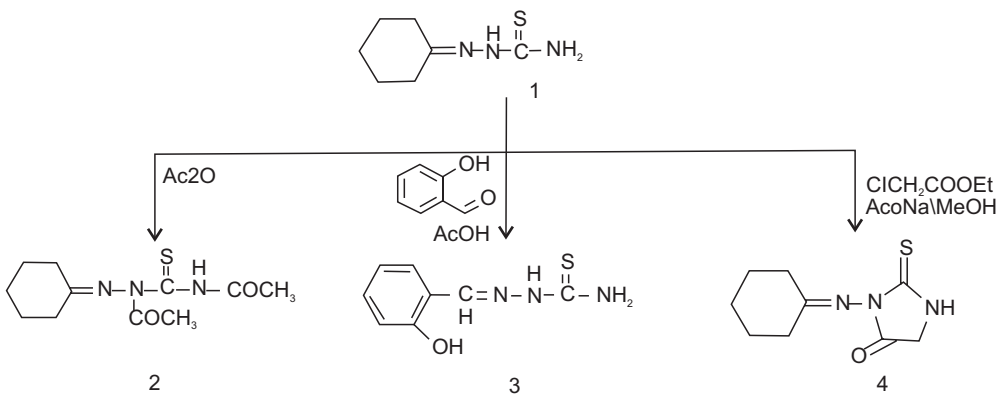
Imidazolidine derivatives constitute an important class of heterocycles in medicinal chemistry because many derivations have been identified as molecules which may interact with a wide range of applications as therapeutics [1-3] as well as fungicides and herbicides [4].

The 1-aminohydantoin [5, 6] is an antimicrobial drug for the treatment of urinary tract infections, while its analog dantrolene [5, 6] represents a well known skeletal muscle relaxant. Phenylhydantoin [7] and 5,5-diphenyl-imidazlidin-2,4-dione is an anticonvulsant used for the treatment of epilepsy. This paper now reports the synthesis of thiosemicarbazone and imidazolidinone derivatives from cyclohexanone as key starting material. The electron impact (EI) ionization mass spectral fragmentation of thiosemicarbazone and imidazolidine derivatives are described.

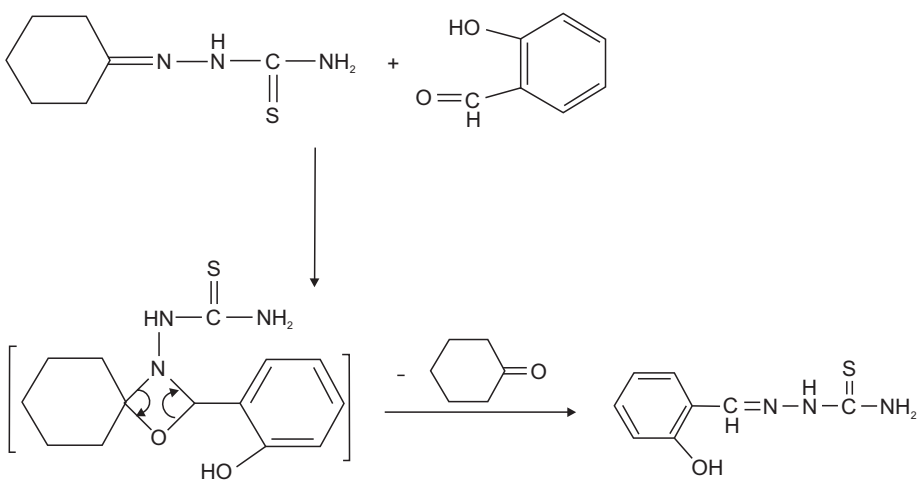
2. Results and discussions

Chemistry

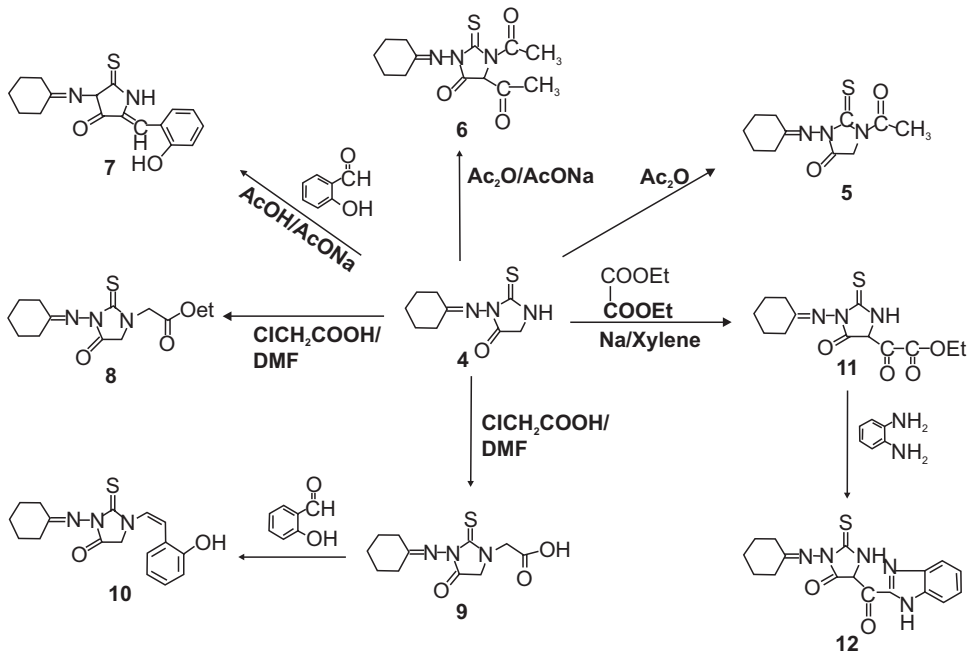
Condensation of cyclohexanone with thio semicarbazide under reflux led to the formation of cyclohexanone thiosemicarbazone (1). Acylation [8] of compound 1 with acetic anhydride under reflux yielded the corresponding cyclohexanone 2,4 – diacetyl--thiosemicabazone (2). The reaction of thiosemicarbazone derivative (1) with 2-hydroxybenzaldehyde afforded the corresponding salicylaldehyde thiosemi-carbazone (3). Compound 3 may be formed by the cycloaddition of double bond in compound 1 with carbonyl group in salicylaldehyde with removal of cyclohexanone as shown in scheme 2. Treatment [9] of cyclohexanone thiosemicarbazone (1) with ethyl chloroacetate in presence of fused sodium acetate in methanol under reflux, yielded the corresponding 3-(cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-one (4, scheme 1).



Scheme 1



Scheme 3



Scheme 3

Acylation [8] of compound 4 with acetic anhydride under reflux led to the formation of 1-acetyl-3, while the acylation of compound 4 with acetic anhydride in presence of fused sodium acetate under reflux led to the formation of 1,5-diacetyl-3-(cyclohexylidene) amino – 2-thioxo-imidazolidin-4-one (6, scheme 3). Condensation [10] of 2-thiohydantoin (4) with o-hydroxybenzaldehyde in presence of fused sodium acetate in acetic acid under reflux yielded the corresponding 3-(cyclohexylidene)-amino-5-(o--hydroxy-benzylidene)-2-thioxo-imidazolidin-4- one (7). Alkyaltion of compound 4 with ethyl chloroactate and chloroactreic acid in dimethyl formamide under reflux resulted in the formation of 1-substituted-3--(cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin--4-ones (8 and 9). Condensation of compound 9 with 2-hydroxybenzaldehyde in the presence of piperidine under fusion led to the formation of 1-[2-(o-hydroxyphenyl) vinyl]-3-(cycolhexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-one (10).

Heating [11] 2-thiohydantoin (4) with diethyl oxalate in xylene in the presence of sodium metal under reflux gave the corresponding 5-(ethoxalyl)-3--(cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazlolidin--4-one (11). Fusion of compound 11 with o-phenylenediamine in the presence of few drops of glacial acetic acid as catalyst resulted in the formation of 5-(benzoimidazol-2-ylcarbonyl)-3--(cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4--one (12, scheme 3).

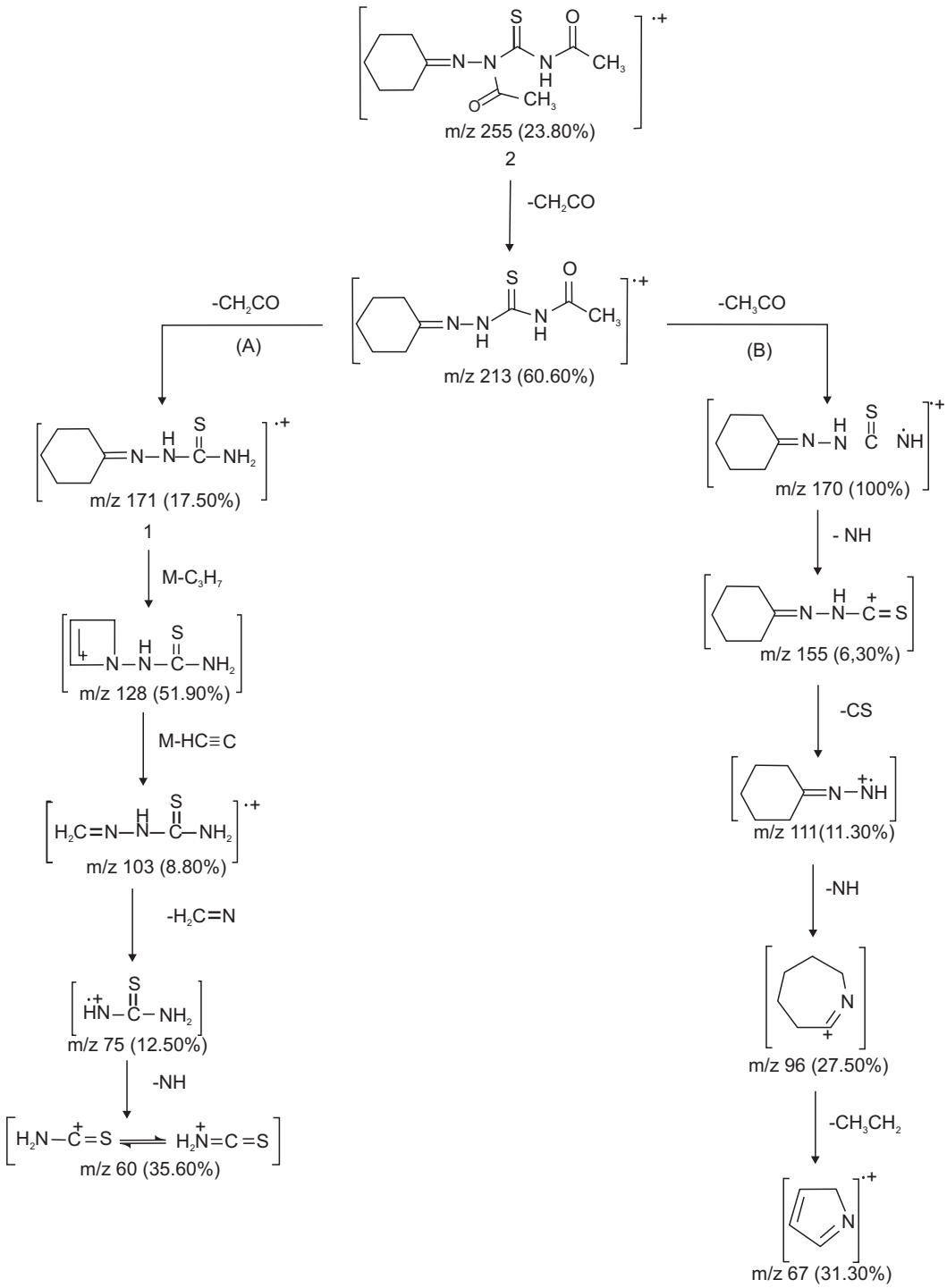
3. Mass spectrometry

The mass spectral decomposition modes of various thiosemicarbazone and 2-thiohydantoin derivatives have been investigated and fragmentation pathways have been suggested.

Thiosemicarbazon derivatives (1, 2 and 3)

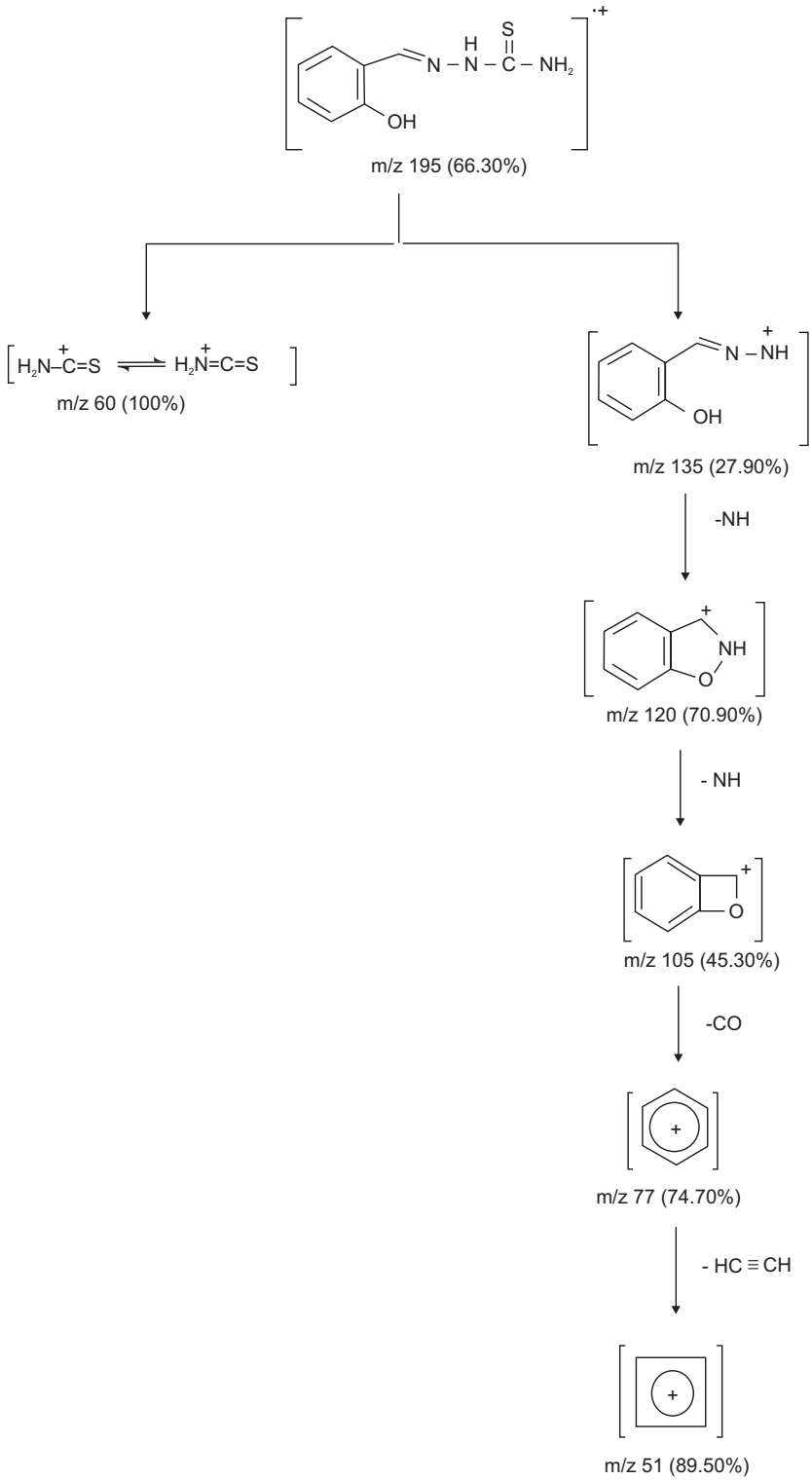
The mass spectra of the synthesized compounds 1–3 showed intense molecular ion peaks at m/z 171, 255 and 195, consistent with the molecular formula $C_7H_{13}N_3S$, $C_{11}H_{17}N_3O_2S$ and $C_8H_9N_3OS$, respectively. From the study of the mass spectra of compound 2 (Fig.2), it was found that the molecular ion of these compound had fragmented to ion m/z 213. This ion of m/z 213 fragmented further and involved two various pathways as illustrated in scheme 4. The ion of m/z 213 fragmented via the pathway A and gave a peak at m/z 171, corresponding to the molecular ion peak of compound 1 (Fig. 1), by losing

ketene molecule (CH_2=C=O). The ion of m/z 171 underwent fragmentation produce ions of m/z 128, m/z 103, m/z 75 and m/z 60 by losing propyl group (C_3H_7), acetyenic molecule (CH≡C), methylamino (CH_2=N) and NH group. Subsequently, the fragmented ion of m/z 213 fragmented via the pathway B to give a stable ion of m/z 170 by losing acetyl group (CH_2=CO). Ion m/z 170 fragmented to give an ion of m/z 155 which lost thiocarbonyl group (C=S) to give a fragmented ion of m/z 111. This fragmentation led to the ion of m/z 96 and ion of m/z 67, respectively.



Scheme 4. Main fragmentation pathway of compound 1 and 2.

The mass spectra of compound 3 (Fig. 3) is fully consistent with the assigned structure.The molecular ion of compound (Scheme 5) underwent fragmentation to produce base peak at m/z 60 and another ion of m/z 135. The loss of two NH groups from the ion with m/z 135 resulted in ion at m/z 105. The ion at m/z 105 underwent loss of C=O and acetylene molecule to give peaks at m/z 77 and m/z 51, respectively.

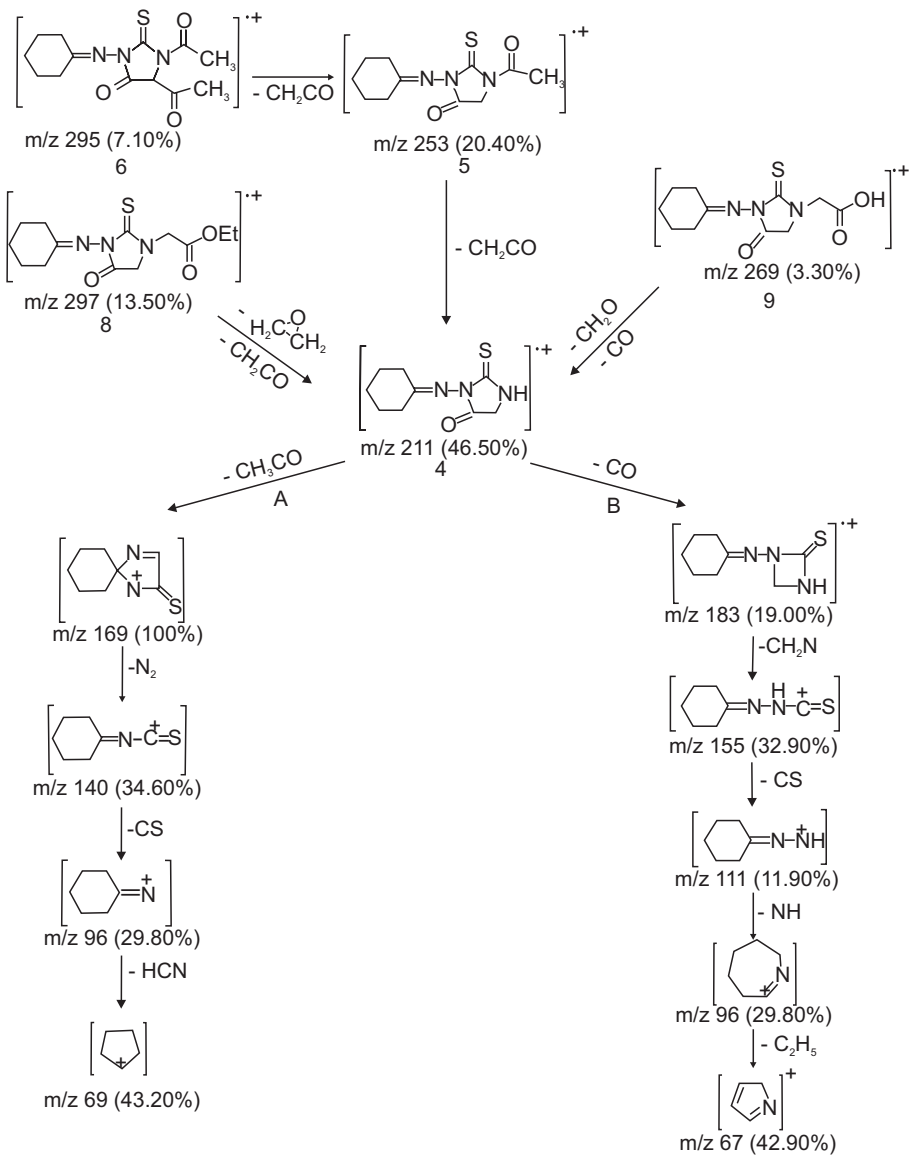


Scheme 5. Main fragmentation pathway of compound 3

The mass spectra of compounds 1 and 3 show a base peak at m/z 60, while the base peak of compound 2 is m/z 170.

Imidazolidinone derivatives (4, 5, 6, 8 and 9)

The mass spectra of the imidazolidinone derivatives (4, 5, 6, 8 and 9) illustrated in scheme 6 showed intense molecular in peaks at m/z 211, m/z 253, m/z 295, m/z 297 and m/z 269, consistent with the molecular formula $C_9H_{13}N_3OS$, $C_{11}H_{15}N_3O_2S$, $C_{13}H_{19}N_3O_3S$ and $C_{11}H_{15}N_3O_3S$, respectively. The molecular ion of compound 4 (Fig. 4) m/z 211 fragment via the pathway A give peak at m/z 168 by losing acetyl group (CH_3-CO). The ion of m/z 168 underwent fragmentation produce ions of m/z 140, m/z 96 and m/z 69 by losing nitrogen molecule (N_2), carbon monosulfide (C=S) and hydrogen cyanide (HCN). Accordingly, the same molecular ion of m/z 211 fragmented via the pathway B by cleavage carbon monoxide (CO) to give peak at m/z 183 which loss methylene amino (CH_2 = N) to give the peak at m/z 155. The loss of carbon monosulfide (C=S) molecule from the ion with 155 resulted in an ion at m/z 111. The ion at m/z 111 underwent loss of NH and C_2H_5 to give peaks at m/z 96 and m/z 67, respectively. The loss of CH_2=C=O ketene molecule from the molecular ion peak at m/z 253 of compound 5 (Fig. 5) gave a peak at m/z 211, corresponding to



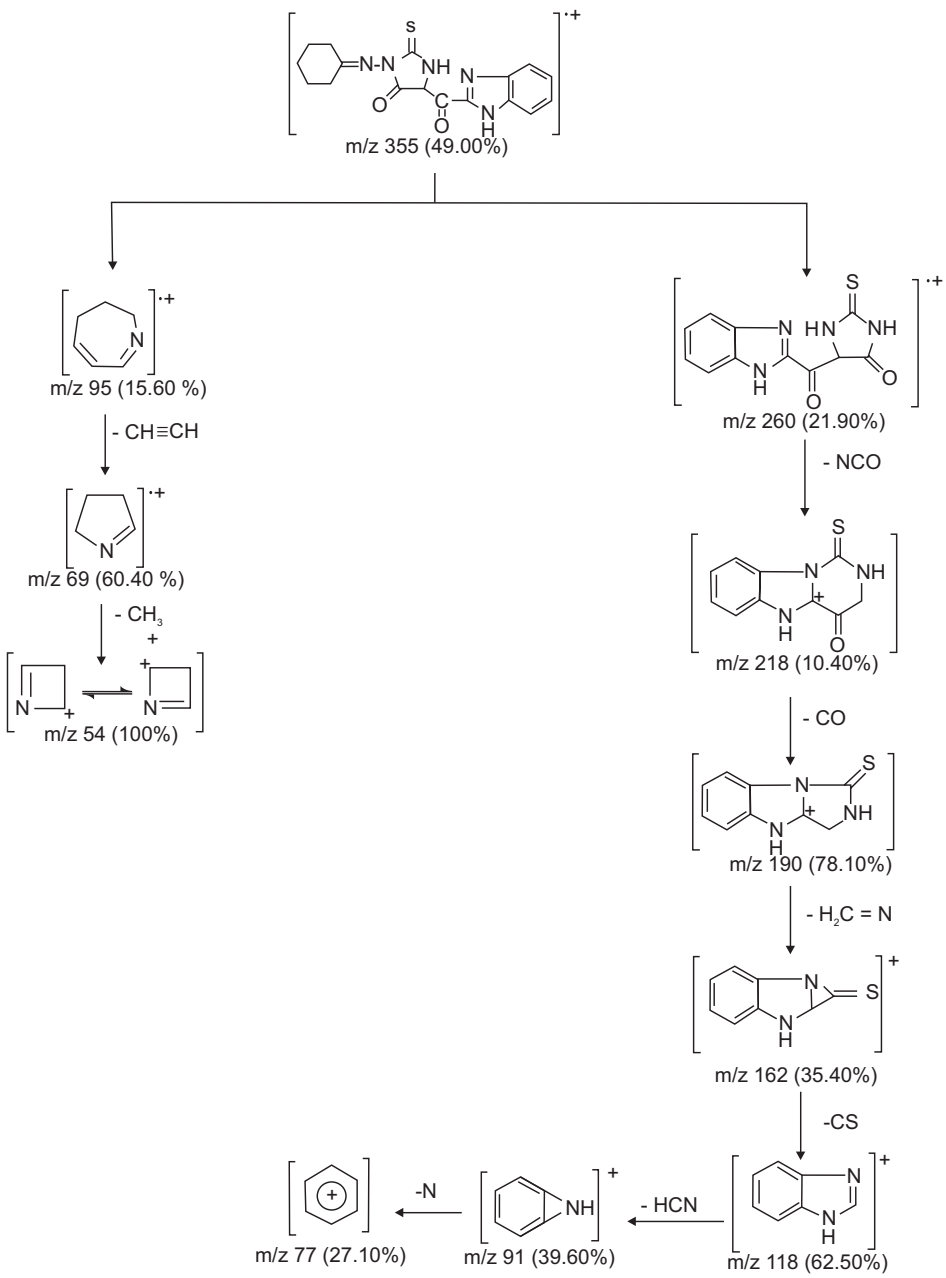
Scheme 6. Main fragmentation pathway of compound 4, 5, 6, 8 and 9.

the molecular ion peak of compound 4. The molecular ion peak of diacetyl at m/z 295 had fragmented to give the fragment of m/z 253, corresponding to the molecular ion of compound 5 by losing CH_2=CO. The loss of CH_2=CO from the fragment of m/z 253 gave a peak at m/z 211, corresponding to the molecular ion of compound 4. The fragment of m/z 211 was broken via pathway in the same fragmented processes which was observed for compound 4.

The molecular ion of compound 8 (m/z 297) and 9 (m/z 269) had formed fragmented to give the fragment of m/z 211, corresponding to the molecular ion of compound 4 by losing methylene carbonyl, ethy lene epoxide and carbon monoxide and formaldehyde molecules (scheme 6).

Compound 12

The mass spectrum of compound 12 (Fig. 7) showed an intense molecular ion peak at m/z 355 corresponding to the molecular formula $C_{17}H_{17}N_5O_2S$. The molecular ion of compound 12 (Scheme 7) underwent fragmentation with



Scheme 7. Main fragmentation pathway of compout 12.

rearrangement to produce peak at m/z 260, corresponding to the molecular ion of 5-(benzoimidazol-2-ylcarbonyl)-2-thioxo-imidazolidin-4-one. It further underwent loss of NCO, CO, CH_2=N, C=S and hydrogen cyanide (HCN) to give peaks at m/z 218, m/z 190, m/z 162, m/z 118 and m/z 91 respectively. The molecular ion of compound 12 was also found to undergo fragmentation to produce the ion of m/z 95. The ion of m/z 95 fragmented and gave fragmented ion m/z 69 which further fragmented and gave a stable fragmented ion of m/z 54 by losing methyl group (CH_3).

The electron impact ionization mass spectra of compounds 4, 9 and 12 show a base peak at m/z 54, while the base peak of compound 5 and 6 is m/z 168.

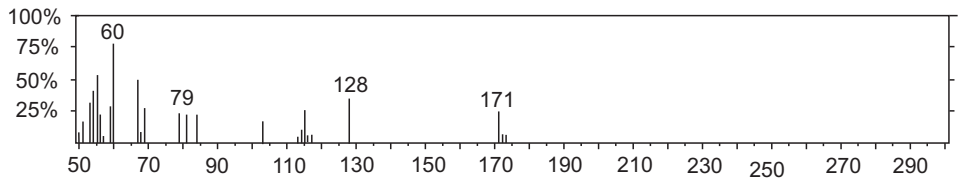


Figure 1. 70 eV mass spectrum of compound 1.

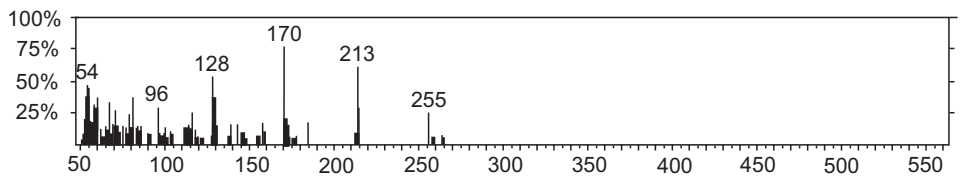


Figure 2. 70 ev mass spectrum of compound 2.

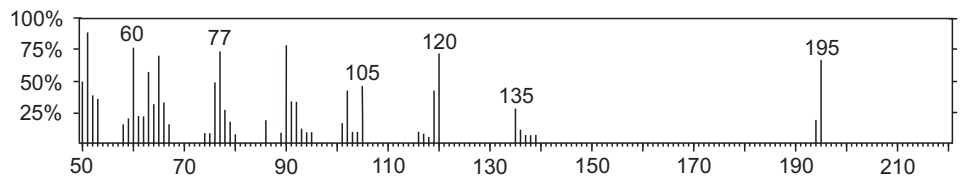


Figure 3. 70 ev mass spectrum of compound 3.

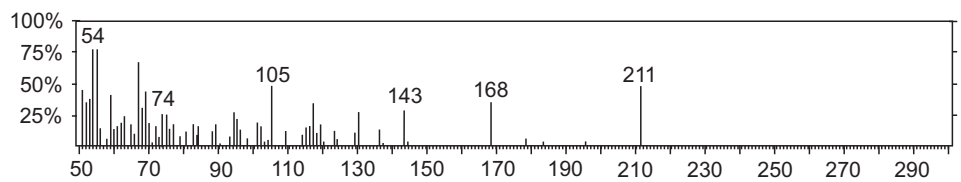


Figure 4. 70 ev mass spectrum of compound 4.

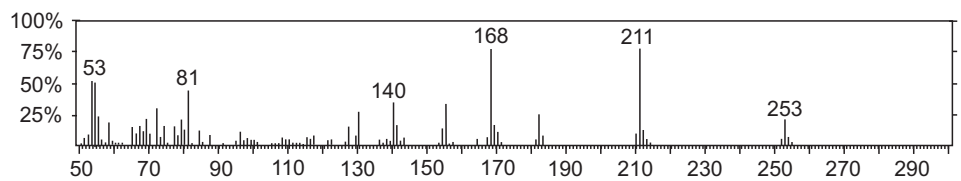


Figure 5. 70 ev mass spectrum of compound 5.

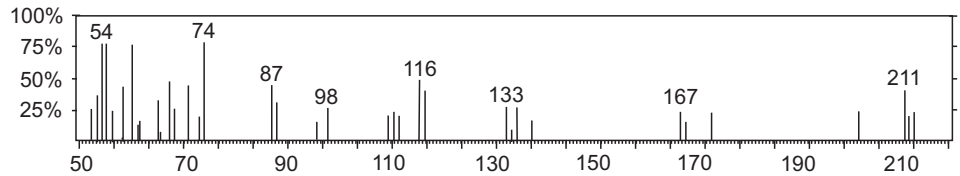


Figure 6. 70 ev mass spectrum of compound 8.

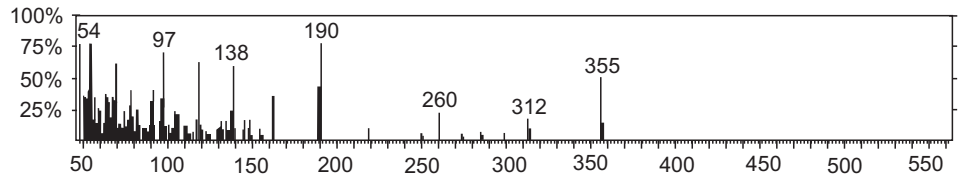


Figure 7. 70 ev mass spectrum of compound 12.

4. Microbiology

Synthesized compounds were assayed against gram positive bacteria (such as bacillu subtilis, streptococcus pneumonia and staphylococcus aureas), gram negative bacteria (such as E-Coli and Pseudomonas) and fungi (such as Aspergillus niger and penicillium) following Vincent and Vincent filter paper disc method [14,15] The compounds were tested at 100 µg/ml concentration and the activity was determined by measuring the zone of inhibition. The screening results given in table 1 indicated that all the compounds exhibited antimicrobial activities against one or the other type of bacteria and fungi. Compounds 6 and 8 showed higher activity against three types of microbial, while compounds 3, 5 and 11 showed higher activity against two types of microbials. Also, compounds 2 and 7 were showed higher activity against one type of microbials.

5. Experimental

Melting points were measured on a MEL-TEMP II apparatus and uncorrected. Infared spectra were measured with Perkin – Elmer FT IR 410 spectrometer in KBr. The ^{1}H – NMR spectra were performed on a VARIAN MERCURY 300 MHZ spectrometer in DMSO – d_6 or $CDCl_3$ using TMS as an internal standard. Mass spectra were obtained on a Jeol JMS D – 300 spectrometer operating at 70 eV. The elemental analyses were conducted using an elemental analyzer Heneaas CHN – OSRAPID 1106.

Cyclohexanone thiosemicarbazone (1)

A mixture of cyclohexanone (0.01 mol) and thiosemicarbazide (0.01 mol) in methanol (50 mL) was heated under reflux for 4 hr, and then cooled. The resulting solid was filtered off, washed with methanol, dried and recrystallized from methanol to give 1 as

Table 1. Antimicrobial Activities.

		1	2	3	4	5	6	7	8	11	12
Grame positive bacteria	Bacillus Subtitles	-	-	++	-	+++	+++	+++	+	+	+
	Streptococcus Pneumonia	+	-	+++	+	+	-	+	+++	+++	-
	Staphylococcus Aureas	+	+++	-	+	++	+	-	+++	+	+
Grame Negative Bacteria	E. Coli	+	+	+	++	+	++	+	+	++	+
	Pseudomona Sp.	.	-	-	-	+++	+	+	-	+	-
Antifungal Activity	Aspergillus Niger	.	++	++	-	-	+++	-	+	+++	++
	Penicillium Sp.	.	+	+	+	++	+++	++	+++	+	-

(–) No antimicrobial activity; (+) Mild activity; (++) Moderate activity; (+++) Marked activity.

colorless, yield 86%, mp 160 °C, IR (KBr), 3378, 3142 (NH_2), 3216 (NH), 1638 (C=N), 1351 (C=S) cm^{-1}. ^1H–NMR ($CDCl_3$): δ 1.62- 1.81 (br. s, 6H, 3 × CH_2), 2.24- 2.30 (br. s, 4H, 2 × CH_2), 6.41 (br. s, 2H, NH_2), 8.76 (s, 1H, NH) ppm. MS (m/z, %): 172 (M^++1, 6.00), 171 (M^+, 23.80), 128 (34.50), 117 (6.00), 116 (4.80), 115 (25.00), 114 (9.50), 113 (4.80), 103 (15.50), 84 (21.40) ,81 (20.20), 79 (22.60), 69 (26.20), 68 (7.10), 67 (47.60), 60 (100), 59 (27.40), 56 (21.40), 55 (52.40), 54 (40.50), 53 (29.80), 51 (15.50). Anal. Calcd for $C_7H_{13}N_3S$: C, 49.12; H, 7.60; N, 24.56; S, 18.71. Found: C, 49.02; H, 7.49; N, 24.42; S, 18.48.

Salicyladehyde thiosemicarbazine (3)

A mixture of 1 (0.01 mol) and salicyladehyde (0.01 mol) in acetic acid (30 mL) was heated under reflux for 2-3 hr. and then cooled. The resulting solid was filtered off, washed with ethanol, dried and re-crystallized from ethanol to give 3 as yellow crystals, yield 83%, m.p: 235 °C, IR (KBr): 3435 (br. OH), 3329, 3181 (NH_2), 3229 (NH), 1635 (C=N), 1608, 1589 (C=C), 1352 (C=S), 1095 (C–O) cm^{-1}, ^1H–NMR (DMSO-d_6); δ 6.81 (br. S, 2H, NH_2), 7.23-7.27 (d, 1H, Ar – H), 7.94-7.96 (t, 2H, Ar-H), 8.14–8.17 (d, 1H, Ar- H), 8.42 (s, 1H, CH=N), 9.94 (s, 1 H, NH), 11.44 (s, 1H, OH) ppm. MS (m/z, %) ; 195 (M^+, 66.30), 194 (M^+–1, 18.60), 139 (5.80), 136 (10.50), 135 (27.90), 120 (70.90), 119 (41.90), 117 (7.00), 116 (8.10), 105 (45.30), 104 (8.10), 103 (8.10), 102 (41.90), 101 (15.10), 93 (11.60), 92 (33.70), 91 (32.60), 90 (15.10), 86 (18.60), 79 (16.30), 78 (26.70), 77 (74.40), 76 (47.70), 67 (15.10), 66 (33.70), 65 (70.90), 64 (30.20), 63 (55.80), 62 (22.10), 61 (19.80), 60 (100), 59 (20.90), 53 (36.00), 52 (38.40), 51 (89.50), 50 (51.20). Anal Calcd for $C_8H_9N_3OS$; C, 49.23; H, 4.62; N, 21.54; S, 16.41. Found: C, 49.07; H, 4.46; N, 21.35; S, 16.22.

Cyclohexanone-2,4-diacetyl thiosemicarbazone (2)

A solution of 1 (0.01 mol) in acetic anhydride (20 ml) was refluxed for 2hr, then cooled and poured onto ice-water. The solid obtained was filtered off, washed with water, dried and purified by crystallization from ethanol to give 2 as colorless crystal, yield 87%, mp: 242 °C, IR (KBr); 3225 (NH), 1699 (C = O), 1632 (C = N), 1358 (C = S) cm^{-1}. ^1H–NMR (DMSO – d_6): δ 1.60–1.81 (m, 6H, 3 × CH_2), 1.98–2.00 (br. s, 6H, 2 × $COCH_3$), 2.42–2.5 (m, 4H, 2 × CH_2), 11.51 (s, 1H, NH) ppm. MS (m/z, %): 255 (M^+, 23.80), 214 (28.10), 213 (60.60), 212 (7.50), 184 (15.00), 177 (3.80), 172 (11.90), 171 (17.50), 170 (100), 158 (8.10), 157 (15.00), 145 (6.90), 142 (13.80), 138 (14.40), 130 (13.10), 129 (35.60), 128 (51.90), 127 (3.80), 117 (10.00), 115 (23.10), 114 (10.00), 113 (14.40), 112 (10.60), 111 (11.30), 103 (8.80), 100 (10.60), 97 (7.50), 96 (27.50), 90 (6.90), 86 (11.90), 85 (8.10), 84 (11.90), 83 (10.60), 81 (35.60), 80 (11.30), 79 (22.50), 77 (11.30), 75 (12.50), 72 (13.10), 71 (25.00), 69(14.40), 67 (31.30), 65 (12.50), 60 (35.60), 59 (25.60), 58 (30.60), 57 (15.00), 56 (16.30), 55 (44.40), 54 (45.00), 53 (35.60), 52 (18.10). Anal. Calcd for $C_{11}H_{17}N_3O_2S$: C, 51.76; H, 6.67; N, 16.47; S, 12.55. Found; C, 51.56; H, 6.48; N, 16.28; S, 12.33.

3-(Cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-one (4)

A mixture of 1 (0.01 mol) and ethyl chloro-acetate (0.01 mol) in methanol (50 mL) in presence of fused sodium acetate (0.03 mol) was heated under reflux for 5hr. The reaction mixture was cooled and poured into water. The resulting solid was filtered off, washed with hot water, dried and re-crystallized from ethanol to give 4 as colorless crystals, yield 72%, mp: 178 °C, IR (KBr): 3271 (NH), 1724 (C=O), 1629 (C = N), 1359 (C = S) cm^{-1}. ^1H – NMR ($CDCl_3$): δ 1.64 - 1.99 (m, 6H, 3 × CH_2), 2.41 - 2.48 (t, 4H, 2×CH_2), 4.13 (s, 2H, NCH_2CO), 10.35 (s, 1H, NH) ppm. MS (m/z, %): 212 (M^++1, 0.90), 211 (M^+, 46.50), 195 (3.50), 183 (3.50), 178 (5.30), 168 (34.20), 144 (2.60), 143 (28.10), 136 (13.20), 130 (26.30), 129 (9.60), 123 (11.40), 119 (16.70), 118 (9.60), 117 (32.50), 116 (15.80), 115 (14.00), 109 (11.40), 105 (46.50), 102 (14.90), 101 (17.50), 96 (13.20), 95 (20.20), 94 (26.30), 89 (16.70), 88 (10.50), 84 (14.90), 82 (16.70), 80 (11.40), 77 (16.70), 76 (13.20), 75 (24.60), 74 (25.40), 72 (14.90), 69 (43.00), 68 (30.70), 67 (66.70), 65 (17.50), 63 (23.70), 62 (17.50), 61 (14.90), 60 (12.30), 59 (39.50), 56 (14.00), 55 (100), 54 (100),

53 (37.70), 52 (34.20), 51 (43.90). Anal Calcd for $C_9H_{13}N_3OS$: C, 51.18; H, 6.16; N, 19.90; S, 15.16. Found; C, 50.99; H, 6.02; N, 19.81; S, 15.03.

Acetyl-3-(Cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazoldin-4-one (5)

A solution of 4 (0.01 mol) in acetic anhydride (25 mL) was heated under reflux for 2hr., then cooled and poured onto ice - water. The resulting product was filtered off, washed with water, dried and purified by benzene to give 5 as colorless crystals, yield 56%; mp 105 °C, IR (KBr); 1724, 1695 (C=O), 1622 (C=N), 1359 (C=S) cm^{-1}, ^1H – NMR ($CDCl_3$): δ 1.68–2.01 (m, 6H, 3 × CH_3), 2.21 (s, 3H, $COCH_3$), 2.41–2.46 (m, 4H, 2 × CH_2), 4.14 (s, 2H, NCH_2CO) ppm. MS (m/z, %); 254 (M^++1, 7.10), 253 (M+, 20.40), 252 (5.40), 213 (6.10), 212 (13.20) 211 (85.40), 210 (9.60), 183 (8.90), 182 (25.00), 171 (2.50), 170 (11.80), 169 (16.80), 168 (100), 167 (7.10), 155 (32.90), 154 (13.90), 143 (6.80), 141 (16.10), 140 (34.60), 129 (7.90), 127 (14.60), 117 (8.90), 116 (5.70), 115 (7.50), 101 (2.50), 100 (5.00), 97 (3.90), 96 (11.40), 95 (3.90), 87 (7.90), 84 (13.20), 82 (43.90), 80 (13.20), 79 (20.70), 77 (15.40), 74 (14.60), 72 (30.70), 69 (20.40), 68 (11.80), 67 (15.70), 65 (14.60), 58 (20.00), 55 (23.90), 54 (47.10), 53 (52.50), 52 (10.00), 51 (7.10). Anal Calcd for $C_{11}H_{15}N_3O_2S$: C, 52.17; H, 5.93; N, 16.60; S, 12.65. Found: C, 52.07; H, 5.76; N, 16.46; S, 12.52.

1,5-Diacetyl-3-(Cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-one (6)

A mixture of 4 (0.01 mol) and fused sodium acetate (0.02 mol) in acetic anhydride (30 mL) was heated under reflux for 2hr., then cooled and poured into ice–diluted hydrochloric acid. The resulting product was filtered off, washed with water, dried and purified by re-crystallization with benzene to give 6 as pale yellow crystals, yield 58%, mp 125 °C, IR (KBr): 1725, 1695 (C=O), 1624 (C=N), 1361 (C=S) cm^{-1}, ^1H-NMR ($CDCl_3$); δ 1.46–1.89 (m, 6H, 3×CH_2), 2.01 (s, 3H, $COCH_3$), 2.21 (s, 3H, $COCH_3$), 2.40 - 2.53 (m, 4H, 2×CH_2), 6.04 (s, 1H, NCH $(CO)_2$) ppm. MS (m/z, %): 296 (M^++1, 3.60), 295 (M^+, 7.10), 254 (6.00), 253 (15.50), 212 (19.00), 211 (64.30), 183 (19.00), 182 (7.10), 169 (34.50), 168 (100), 167 (11.90), 155 (15.50), 153 (8.30), 142 (9.50), 140 (28.60), 139 (14.30), 138 (9.50), 131 (16.70), 129 (7.10), 128 (13.10), 127 (21.40), 117 (14.30), 111 (11.90), 97 (10.70), 96 (29.80), 94 (16.70), 85 (10.70), 81 (33.30), 80 (11.90), 79 (20.20), 77 (10.70), 73 (11.90), 72 (41.70), 70 (14.30), 69 (19.00), 59 (31.00), 58 (27.40), 57 (16.70), 56 (17.90), 55 (54.80), 54 (45.20), 53 (63.10), 51 (23.80). Anal Calcd for $C_{13}H_{17}N_3O_3S$: C, 52.88 ; H, 5.76; N, 14.24; S, 10.85. Found: C, 52.72; H, 5.56; N, 14.13; S, 10.69.

(Cyclohexylidene) amino-5-(O-hydroxybenzylidene)-2-thioxo-imidazolidin-4-one (7)

A mixture of 4 (0.01 mol), salicylaldehyde (0.01 mol) and fused sodium acetate (0.02 mol) in acetic acid (50 mL) was heated under reflux for 3hr. The reaction mixture was cooled and poured into water. The resulting product was filtered off, washed with hot water, dried and re-crystallized from methanol to give 7 as yellow crystals, yield 76%, mp: 315 °C, IR (KBr); 3420 (br. OH), 3225 (NH), 1685 (C=O), 1625 (C=N), 1612, 1582 (C=C), 1358 (C=S), 1096 (C–O) cm^{-1}. MS (m/z, %): 315 (M^+, 8.60), 314 (M^+-1, 14.30), 313 (20.00), 150 (14.30), 149 (17.10), 103 (31.40), 91 (77.10), 76 (31.40), 75 (28.60), 72 (17.10), 71 (22.90), 70 (40.00), 69 (11.40), 66 (51.40), 65 (37.10), 64 (100), 60 (31.40), 57 (42.90), 56 (51.40), 55 (31.40), 52 (14.30), 51 (31.40), 50 (25.70). Anal. Calcd for $C_{16}H_{17}N_3O_2S$: C, 60.95; H, 5.39; N, 13.33; S, 10.16. Found: C, 60.79; H, 5.17; N, 13.11; S, 10.01.

1-Substituted-3-(cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-ones (8 and 9)

A mixture of 4 (0.01 mol) and alkyl halides (such as ethyl chloroacetate and chloroacetic acid (0.01 mol) in dimethyl formamide (30 mL) was heated under reflux for 4hr. The reaction mixture was cooled and poured into water. The crude product obtained was filtered off, washed with water dried and purified by re-crystallization from suitable solvent to give 8 or 9.

1-(Ethoxycarbonylmethyl)-3-(cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-one (8)

Yield 63%, mp: 215 °C, IR (KBr): 1761, 1692 (C=O), 1630 (C=N), 1352 (C=S), 1120, 1035 (C–O) cm^{-1}. MS (m/z, %): 297 (M^+, 13.50), 295 (100),

213 (21.40), 212 (7.90), 211 (39.30), 201 (21.40), 173 (21.40), 168 (14.30),l 167 (21.40), 138 (14.30), 135 (25.00), 133 (25.00), 117 (39.30), 116 (46.40), 112 (17.90), 111 (21.40), 110 (17.90), 98 (25.00), 96 (14.30), 88 (28.60), 87 (42.90), 74 (100), 68 (25.00), 67 (46.40), 65 (32.10), 61 (10.70), 60 (75.00), 58 (42.90), 56 (28.60), 55 (78.60), 54 (78.60), 53 (35.70), 52 (25.00). Anal Calcd for $C_{13}H_{19}N_3O_3S$: C, 52.53; H, 6.40; N, 14.14; S, 10.77. Found: C, 52.33; H, 6.22; N, 13.98; S, 10.55.

1-(Hydroxycarbanylmethyl)-3-(Cyclohexylidene) amino-2-thioxo-imidazolidin-4-one (9)

Yield 67%, mp: 255 °C; IR (KBr): 3380–2890 (br. OH), 1710, 1693 (C=O) 1625 (C=N), 1356 (C=S), 1120, 1085 (C–O) cm^{-1}. ^{1}H-NMR (DMSO – d_6): δ 1.60–1.93 (m, 6H, 3×CH_3), 2.20–2.40 (m, 4H, 2 × CH_2), 3.39 (S, 2H, NCH_2CO), 3.85 (S, 2H, NCH_2CO), 11.79 (S, 1H, OH) ppm. MS (m/z, %): 271 (M^++2, 2.90), 269 (M^+, 3.30), 247 (4.30), 232 (23.80), 231 (16.20), 230 (84.80), 212 (7.60), 211 (32.90), 210 (7.10), 183 (50.00), 182 (6.70), 169 (4.30), 168 (15.70), 164 (8.10), 158 (13.30), 157 (30.50), 156 (13.80), 155 (13.30), 144 (12.40), 143 (65.20), 142 (11.90), 130 (17.10), 129 (14.80), 128 (5.20), 117 (37.60), 116 (55.20), 115 (20.50), 102 (15.70), 101 (32.90), 100 (10.10), 97 (11.90), 96 (25.20), 95 (37.10), 94 (13.30), 91 (17.60), 89 (15.20), 88 (13.30), 87 (81.40), 78 (12.90), 77 (14.30), 74 (30.00), 73 (28.10), 72 (30.50), 71 (16.70), 70 (14.80), 69 (49.50), 68 (34.80), 67 (49.00), 61 (14.30), 60 (27.10), 59 (81.40), 58 (24.30), 57 (17.10), 56 (31.40), 55 (69.00), 54 (100), 53 (33.30), 52 (20.00), 51 (25.20). Anal Calcd for $C_{11}H_{15}N_3O_3S$: C, 49.07; H, 5.58; N, 15.61; S, 11.89. Found: C, 48.89; H, 5.39; N, 15.44; S, 11.73.

1-[2-(Hydroxyphenyl)vinyl]-3-(cyclohexylidene)amino-2-thioxo-imidazolicin-4-one (10)

A mixture of 9 (0.01 mol), 2–hydroxybenzaldhyde (0.01 mol) and piperidine (1 ml) was fused on a hot plate at 120 – 125 °C for 1 hr. The reaction mixture was cooled and acidified with dilute hydrochloric acid (2%). The crude product was filtered off, washed with water, dried and purified by re-crystallization from ethanol to give 10 as yellow crystals yield 71%, mp: 298 °C, IR (KBr): 3450 (br. OH), 1705 (C=O), 1629 (C=N), 1605, 1583 (C=C), 1356 (C=S), 1065 (C–O) cm^{-1}. ^{1}H – NMR (DMSO – d_6): δ 1.4-2.20 (m, 10 H, cyclohexyl), 3.98 (s, 2H, NCH_2CO), 6.81–7.60 (m, 6H, Ar-H and H–olefinic), 10.89 (s, 1H, OH) ppm. Ms (m/z, %): 330 (M^++1, 12.20), 329 (22.40), 240 (22.40), 219 (10.20), 218 (10.20), 183 (10.20), 182 (10.20), 170 (14.30), 169 (10.20), 163 (12.20), 138 (18.40), 130 (12.20), 129 (10.20), 125 (10.20), 122 (32.70), 121 (28.60), 112 (10.20), 111 (30.60), 110 (22.40), 105 (16.30), 104 (14.30), 102 (40.80), 98 (10.20), 97 (36.70), 96 (12.20), 95 (40.80), 85 (12.20), 83 (49.00), 81 (24.50), 79 (14.30), 78 (26.50), 77 (36.70), 76 (14.30), 71 (55.10), 70 (22.40), 69 (61.20), 67 (24.50), 66 (22.40), 65 (42.90), 64 (40.80), 63 (16.30), 60 (18.40), 59 (14.30), 58 (16.30), 57 (87.80), 56 (42.90), 55 (100), 53 (26.50), 51 (51.00), 50 (28.60). Anal. Calcd for $C_{17}H_{19}N_3O_2S$: C, 62.01; H, 5.78; N, 12.76; S, 9.73. Found; C, 61.89; H, 5.58; N, 12.61; S, 9.59.

5- (Ethoxalyl)–3–(cyclohexylidene) amino–2–thioxo imidazolidin–4– one (11)

A mixture of 4 (0.01 mol), diethyloxalate (0.01 mol) and sodium metal (0.02 mol) in xylene (50 mL) was heated under reflux for 2hr. The reaction mixture was cooled and poured into ice – dilute hydrochloric acid. The organic layer was extracted and evaporated. The solid obtained was crystallized from benzene to give 11 as yellow crystals, yield 63%, mp: 78 °C, IR (KBr): 3225 (NH), 1755, 1715 (CO), 1625 (C=N), 1358 (C=S), 1125, 1087 (C–O) cm^{-1}. Anal. Calcd for $C_{13}H_{17}N_3O_4S$; C, 50.16; H, 5.47; N, 13.50; S, 10.29. Found: C, 50.03; H, 5.28; N, 13.33; S, 10.08.

5-(Benzoimidazol-2-ylcarbonyl)-3-(cyclohexylidene)-amino-2-thioxo-imidazolidin–4–one (12)

A mixture of 11 (0.01 mol), o-phenylenediamine (0.01 mol) and acetic acid (1 mL) was fused on a hot

plate at 110–120 °C for 1 hr. The reaction mixture was cooled and poured into ice -water. The solid obtained was filtered off, washed with water, dried and purified by re-crystallization with acetic acid to give 12 as red crystals, yield 71%, mp: 321 °C, IR (KBr): 3225 (NH), 1701 (C=O), 1630 (C=N), 1603, 1558 (C=C), 1387 (C=S) cm^{-1}. ^{1}H–NMR (DMSO–d_6): δ 1.61- 2.40 (m, 10 H, cyclohexyl ring), 6.81–7.83 (m, 4H, Ar–H), 6.41 (s, 1H, NCHCO), 11.42 (s, 1H, NH), 11.85 (s, 1H, NH) ppm. MS (m/z, %): 356 (M^++1, 14.60), 355 (M^+, 49.00), 313 (10.40), 312 (16.70), 298 (5.20), 284 (7.30), 274 (3.10), 273 (6.30), 260 (21.90), 249 (6.30), 218 (10.40), 191 (26.00), 190 (78.10), 189 (42.70), 162 (35.40), 161 (34.40), 154 (9.40), 148 (16.70), 147 (9.40), 148 (16.70), 147 (9.40), 145 (16.70), 144 (8.30), 139 (10.40), 138 (59.40), 137 (22.90), 135 (8.30), 134 (15.60), 132 (8.30), 131 (15.60), 130 (10.40), 119 (12.50), 118 (62.50), 116 (16.70), 110 (11.50), 109 (11.50), 105 (20.80), 104 (20.80), 103 (24.00), 100 (12.50), 98 (11.50), 97 (69.80), 96 (33.30), 91 (39.60), 90 (31.30), 87 (11.50), 86 (10.40), 82 (25.00), 81 (25.00), 79 (18.80), 78 (39.60), 77 (27.10), 76 (16.70), 71 (14.60), 70 (10.40), 69 (60.40), 68 (32.30), 65 (30.20), 64 (34.40), 55 (75.00), 54 (100), 53 (39.60), 50 (35.40). Anal. Calcd for $C_{17}H_{17}N_5O_2S$: C, 57.46; H, 4.79; N, 19.72; S, 9.01. Found: C, 57.25; H, 4.64 ; N, 19.59; S, 8.96.

6. References

[1] Mehat, N.; Risinger, C. and Soroko, F.F., *J. Med. Chem.*, 24, 465, 1981.

[2] Wessels, F.L., Schwan, J.J. and Pong, S.F., *J. Pharm. Sci,*, 69, 1102, 1980.

[3] Cadwell, A.G., Harris, C.J., Stepeny, R. and Wittaker, N., *J. Chem. Soc.*, *Perkin. Trans.*, 1, 495, 1980.

[4] Chern, J.H., Chang C.S., Tai, C.L., Lee, Y.C., Lee, C.C., Kang, I.J., Lee, C.Y., Shih, S.R., *J. Bioorg: Med. Chem. Lett.*, 15, 4206, 2005.

[5] Wilson, L.J., Min, L. and Portlock, D.E., *Tetrahedron Lett.*, 39, 5135, 1998.

[6] Behai. I., *Tetrahedron Lett.*, 44, 7475, 2003.

[7] Brouilette, W.J., Jestkov, V.P., Brown, M.L., Akhtar, M.S., Deloney, T.M. and Brown, G.M., *J. Med. Chem*., 37, 3289, 1994.

[8] Mohamed, S.M., *Egypt J. Chem.*, 49, 85, 2006.

[9] Hasanen, J.A. and El Deen, I.M., *Oriental J. Chem.*, 22, 481, 2006.

[10] Kiec–Kononowiez, K. and Szymanska, E., *Farmacoil*, 57, 909, 2002.

[11] Hasanen, J.A., *Egypt J. Chem.*, 50, 203, 2007.

[12] El Deen, I.M., Abd El-Fattah, M., Ibrahim, H.K. and El Gohary, A., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 1463, 2003.

[13] El-Deen, I.M. and Ibrahim, H.K., *Chem., Pap*., 58, 200, 2004.

[14] Cooper, K.E., Kavanagh, E.E., *Analytical microbiology*, Vol. 2 (Academic Press, New York), pp. 13, 1972.

[15] Betina, V., *The chemistry and biology of antibiotics* (Ed1) with nature RF Rekker, Czechoslovakia (Elsevier Scientific Publishing, New York, 1983).

MENS AGITAT | ARTIGO 9
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 81-88 ISSN 1809-4791

New Azo Disperse Dyes with 1,3-Diphenyl-4-Hydroxymethyl- 4- Arylazo -2- Pyrazolin -5-Ones for Dyeing Polyester Fabrics

M.A.Metwally[1]

M.E.Khalifa[2,3]

F.A.Amer[1]

Abstract

Dealing with our previous successful work on the 4-hydroxymethyl –2-pyrazolin –5-ones, it was the intention to exploit the characteristic features of 1,3-diphenyl-4-hydroxymethyl 4- arylazo –2- pyrazolin –5- one towards the synthesis of novel azo pyrazolone derivatives. Thus, on one hand, the 4- arylazo-pyrazoline derivative underwent "Riemer-Tiemann reaction" followed by condensation with malononitrile to yield new arylazo derivatives. The structures of the newly synthesized dyes were established by their analytical and spectral data. Evaluation of the technical properties and color assessment of the dyes on polyester fabrics were considered.

Key-words: Pyrazolin-5-one. Diazonium salts. Azo coupling. Disperse dyes. Polyester fabric. Fastness properties.

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Mansoura. Mansoura, Egypt.
2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Taif University, Taif, Kingdom of Saudi Arabia.
3. Higher Institute for Engineering and Technology, New Damiatta, Egypt.

1. Introduction

Dealing with our previous successful work on the synthesis of disperse dyes for dyeing polyester fabrics [1-4], the present paper describes the characteristic features of 1, 3-diphenyl-4--hydroxymethyl 4- arylazo -2- pyrazolin -5- one towards the synthesis of novel azo pyrazolone derivatives and their application as diperse dyes for dyeing polyester fabrics.These dyes provide a range of bright colour shades varies from yellow through orange to brown.

Experimental

Microanalysis of the elements: carbon and hydrogen were determined at Microanalytical Laboratories, Faculty of Science, Mansoura and Cairo Universities. All melting points are in degree centigrade and are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Pye Unicam SP 2000 spectrophotometer using potassium bromide Waffer technique. Fastness to washing was carried out using the automatic launder Rotadyer (sponsored by the British Standard Institute – Society of Dyers and Colourists, fastness to perspiration was assessed according to the test sponsored by the (BSS), fastness to rubbing was carried out according to the standard method of testing (BSS) using Crockmeter of Electric Hungarian FD-17 type, fastness to sublimation was carried out using the Electric Japanese Thermotester T-10 type and fastness to light was carried out using the "Weather-o-meter" (Atlas Electric Devices Co. USA), AATCC standard test method.

Preparation of 1,3-diphenyl-4-hydroxy-methyl -4- arylazo-2-pyrazolin-5-ones (1a,b)

To a cold ethanolic solution of 1, 3-dipheny--4-hydroxymethyl-2-pyrazolin-5-one (0.01 mole) containing sodium acetate (3.8 g), an aqueous solution from the corresponding diazonium salt (0.01 mol) was added dropwise with stirring. The obtained products were filtered off, washed with water, dried and recrystallised from ethanol to give **(1a, b)**.

Preparation of salicylaldehyde derivative (2)

A solution of sodium hydroxide (40 gm in 80 mL water) was added to a solution of (1a), (0.14 mole) in (60 mL) of (95%) ethanol with stirring. Chloroform (0.02 mole) was added dropwise to reaction mixture at 70-80 °C and stirring was continued for 1 hour after all chloroform has been added. Water and ethanol were removed under reduced pressure. The residue was acidified with (0.1 N) hydrochloric acid and crystallized from ethanol to give brown crystals of 2. (Yield 70%, m.p. < 255 °C).

Elemental analysis of $C_{23}H_{18}N_4O_4$ (414.40): C 66.89 (found 66.70), H 4.30 (4.5), N 13.50 (13.6).

Preparation of (3)

A mixture of (2) (0.05 mole), and malononitrile (0.05 mole) in (100 ml) ethanol, (5 gm) ammonium acetate was added. The reaction mixture was refluxed for 1 hour. The solid product that separated was filtered off and crystallized from dilute ethanol to give brown crystals of 3. (Yield 60%, m.p. < 255 °C).

Elemental analysis of $C_{26}H_{18}N_6O_3$ (462.45):
C 67.52 (found 67.69), H 3.92 (3.8), N 18.17 (18.44).

Preparation of (4)

A mixture of (1a), (0.02 mole) and (12 mL) of 33% sodium hydroxide solution, (0.02 mole) monochloroacetic acid was added, followed by addition of water (5.0 mL). The reaction mixture was refluxed for 2 hours, diluted with water and acidified with hydrochloric acid. The solid product that separated was filtered off, and crystallized from ethanol to give red crystals of 4. (Yield 60%, m.p. < 255 °C).

Elemental analysis of $C_{24}H_{20}N_4O_5$ (444.43):
C 64.85 (found 64.62), H 4.53 (4.61), N 12.6 (12.79).

Preparation of (5)

To a mixture of (1a), (0.02 mole) and (12 mL) of 33% sodium hydroxide solution, (0.02 mole) trichloroacetic acid was added, followed by addition of water (5.0 mL). The reaction mixture was refluxed for 4 hours, diluted with water and acidified with

hydrochloric acid. The solid product that separated was filtered off, and crystallized from ethanol to give brown crystals of **5**. (Yield 66%, m.p. < 255 °C).

Elemental analysis of $C_{68}H_{52}N_{12}O_{11}$ (1213.196): C 67.31 (found 67.0), H 4.32 (4.5), N 13.85 (13.6).

Preparation of hydrazide derivative (6)

A mixture of (1b), (0.01mole) and hydrazine hydrate (0.02 mole) in ethanol (5.0 mL) was refluxed for 6 hours. The solid product that separated was filtered off, and crystallized from ethanol to give red crystals of **6**. (Yield 80%, m.p.145 °C).

Elemental analysis of $C_{23}H_{20}N_6O_3$ (428.44): C 64.47 (found 64.65), H 4.70 (4.57), N 19.61 (19.49).

Preparation of (7)

To a solution of (6) (0.001 mole) in ethanol (10 mL) and 2N sodium hydroxide (20 mL), phenylisothiocyanate (0.001 mole) was added, The reaction mixture was refluxed for 4 hours, cooled, and acidified with hydrochloric acid. The solid product that separated was filtered off, crystallized from ethanol to give red crystals of **7**. (Yield 76%, m.p. < 255 °C).

Elemental analysis of $C_{24}H_{23}N_7O_2$ (473.541): C 60.86 (found 60.66), H 4.89 (4.7), N 20.7 (21.2).

Preparation of (8)

A mixture of (6), (0.001 mole) and p-chlorobenzaldehyde (0.001 mole) in glacial acetic acid (25 mL) was refluxed for 6 hours. The reaction mixture was cooled and diluted with water. The solid product that separated was filtered off, and crystallized from acetone to give red crystals of 8. (Yield 65%, m.p. 156 °C).

Elemental analysis of $C_{30}H_{23}N_6O_3$ (550.98): C 65.39 (found 65.57), H 4.20 (4.3), N 15.25 (15.5).

Dyeing and fastness determinations

Dyeing of polyester fabrics

Preparation of dye dispersion: The required amount of the dye (2% shade) was dissolved in DMF and added dropwise with stirring to a solution of Setamol WS (0.5 – 1.5), an anionic dispersing agent of BASF (sodium salt of a condensation product of naphthalene sulphonic acid and formaldehyde).The dye was precipitated in a fine dispersion ready for use in dyeing after evaporation of the solvent by warming.

Dyeing procedure: The dye bath (1: 20, good to dye liquor ratio) containing 2-4g/l Remol HT-ET (carrier of Hoechst), 4% ammonium sulfate and acetic acid at pH=5.5, was brought to 60 °C. The fabric was entered at this degree and run for 15 minutes. 2% Dye in the fine dispersion was added, temperature was raised to the boil within 45 minutes, dyeing was continued at the boil for about 90 minutes, then dyed fibers was rinsed and soaped with 2% nonionic detergent and ammonia (pH 8.5) at 50 °C for 30 minutes to improve washing fastness.

Fastness to washing

A specimen of dyed polyester Fabric was stitched between two pieces of undyed cotton and polyester fabrics (10 cm × 4 cm), all approximately of equal weight and then washed at 50 °C. The staining on the white adjacent fabrics was assessed according to the international Grey scale [3] where 1 = poor, 2 = fair, 3 = moderate, 4 = good, 5 = excellent.

Fastness to acid and alkaline perspiration

The AATCC standared test method 15–1960 was used. The acid solution (pH = 3.5) contained sodium chloride (10 g/l), lactic acid U.S.P 85% (1 g/l), disodium orthophosphate anhydrous (1 g/l) and histidine monohydrochloride (0.25 g/l). The alkaline solution contained sodium chloride (10 g/l), ammonium carbonate (4 g/l), disodium orthophosphate anhydrous (1 g/l) and histidine monohydrochloride (0.25 g/l).

A composite specimen was made from the dyed sample as a layer between undyed cotton and polyester fabrics as the same weight as the dyed sample, composite specimen was immersed in the perspiration solution for 30 minutes with occasional agitation and squeezing to insure complete wetting, then squeezed to about 200 – 300% regain, stitched between the plastic in such a way that the fabric will be in a vertical position when placed in the oven. The loaded sample was kept in an oven at 37 °C for 6 – 8 hours, after which fabrics were dried by conventional

means. The change in colour of the dyed material and staining on the undyed adjacent fabrics was assessed according to the international Grey scale [3].

Fastness to rubbing

The dyed polyester Fabric was placed on the base of crockmeter, so that it rested flat on the abrasive cloth with its long dimension in the direction of rubbing. A square of white testing cloth was mount over the end of the finger which protects downward on the wetted specimen sliding back and forth twenty times by making ten complete turns of the crank at the rate of one turn per second. For wet rubbing test, the testing squares were thoroughly wet in distilled water and squeezed between filter papers through hand wringer under standard conditions. The rest of the procedure is the same as the dry crocking test. The staining on the white cloth was assessed according to the international Grey scale [3].

Fastness to sublimation

The fastness to sublimation was assessed according to ISO/R 10S/IV – Part 2. The dyed polyester fabric was stitched between two pieces of white polyester and cotton fabrics, all of equal length. The samples were treated at 185 and 210 °C for 30 seconds. After conditioning the sample for 16 hours, the change in colour of the dyed sample and the staining of white ones were assessed according to the Grey scale [3].

Fastness to light

The tested samples and standard blue scales were exposed to the "Weather-o-meter" (Atlas Electric Devices Co, USA) [5]. The exposure of both was discontinued at one of the time indicated in AATCC standard of 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 and 640 hours, at which it shows just appreciable fading. In the present work the dyed fabrics were exposed to light for 160 hours, after which the fabrics were allowed to lie in the dark at room temperature for about two hours in order to cool-off and regain normal moisture from air. The samples were viewed in the daylight fluorescent lamp. The changes in color were assessed according to the following scale ratings; (1-poor, 3-moderate, 5-good, and 8-very good) standard of AATCC.

The fastness properties of the dyes are given in Table 1,2.

Table 1. Fastness properties of dyes 1a, 2-5 on polyester fabrics.

Dye	Washing	Perspiration		Rubbing		Sublimation				Light
	(staining)	Acidic	Alkaline	Dry	Wet	Cotton		Polyester		(80 h)
						180 °C	210 °C	180 °C	210 °C	
1a	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	3-4	2-3
2	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	2-3
3	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	2-3
4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	2-3
5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	2-3

Table 2. Fastness properties of dyes 1b, 6-8 on polyester fabrics.

Dye	Washing	Perspiration		Rubbing		Sublimation				Light
	(staining)	Acidic	Alkaline	Dry	Wet	Cotton		Polyester		(80 h)
						180 °C	210 °C	180 °C	210 °C	
1b	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	3-4	5
6	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4	4
7	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	3
8	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	3

2. Results and discussion

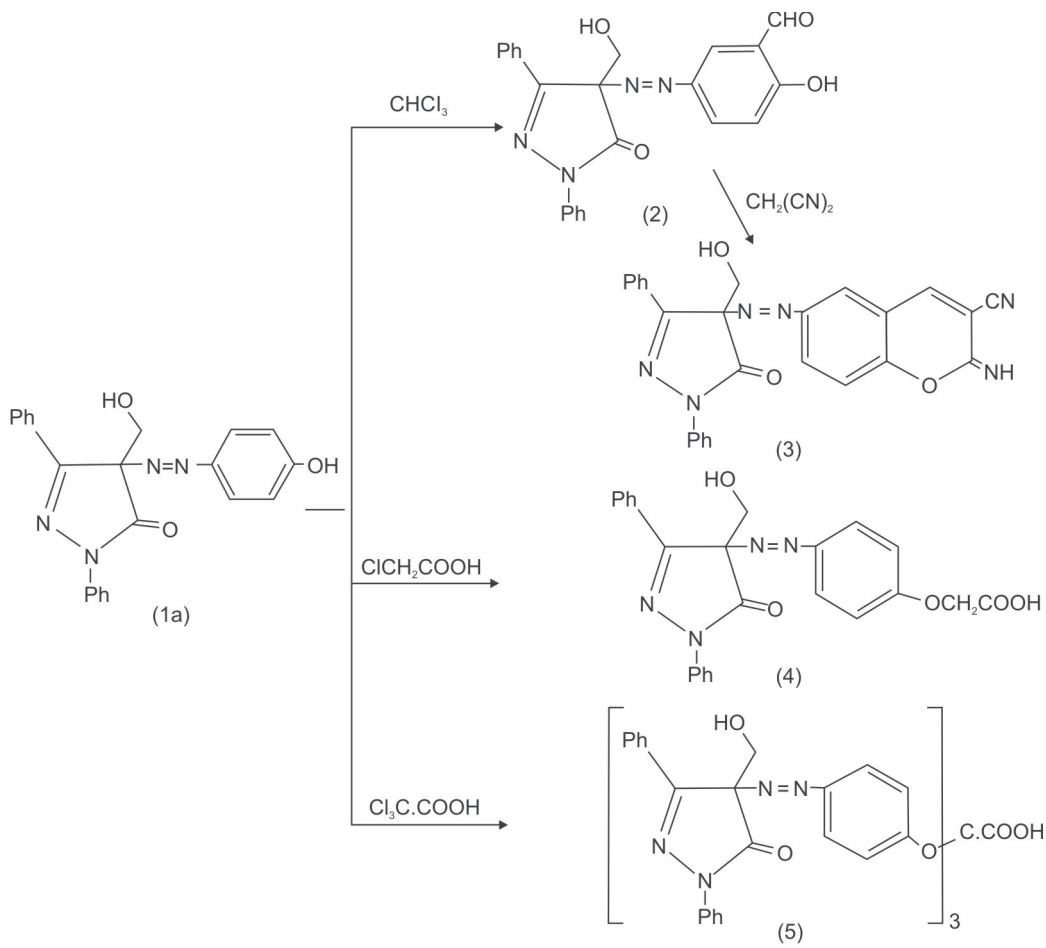
Dyestuff synthesis

1, 3- Diphenyl -4- hydroxymethyl – 4 –Arylazo - 2-pyrazolin-5-one derivative underwent "Riemer-Tiemann reaction" followed by condensation with malononitrile to yield the derivatives (2 and 3).

The salicylaldehyde derivative (2), resulted from the Riemer-Tiemann reaction, was assigned depending on its analytical figures. The IR spectrum showed absorption bands at 1590, 1640 (N=N, C=N), 1680 (C=O pyrazolone), 2830 (CHO), and 3400 cm^{-1} (OH).

Confirmation evidence for the formation of (3) was gained from its IR spectrum and the correct elemental analysis. The IR spectrum showed absorption bands at 2200 (CN), and 3400 cm^{-1} (OH).

On the other hand, the reaction of (1a) with monochloroacetic acid and trichloroacetic acid afforded derivatives (4 and 5).

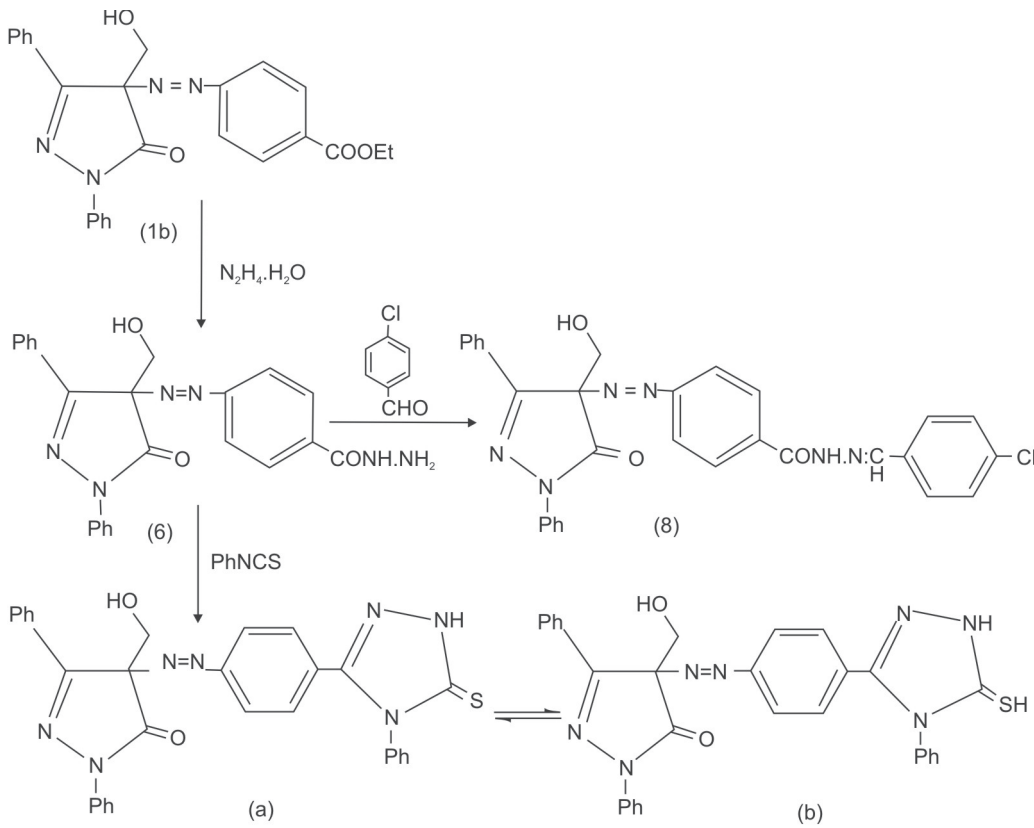


Besides the correct elemental analysis, the I.R spectra of (4 and 5) showed absorption bands at 1540, 1490 (C=O of COOH), 1640, 1650 (C=O pyrazolone and 3400, 3440 cm^{-1} (OH of COOH).

It seemed of interest to introduce the triazole moiety into the pyrazolone ring upon, treatment of (1b) with hydrazine hydrate, to give the hydrazide (6) which upon treatment with phenylisothiocyanate and sodium hydroxide 1,2,4- triazole derivative (7).

The structure of hydrazide (6) was based on its correct elemental analysis, and IR spectral data which showed absorption bands due to C=O, NH, and NH_2 at 1700,3060, and 3440 cm^{-1} respectively. New absorption band due to (C=S) was noticed at 1125 cm^{-1} in addition to the (NH) absorption band at 3060 cm^{-1} (structure 7a).

As an extension to the above reaction, the hydrazide (6) was treated with p-chlorobenzaldehyde to obtain the hydrazone (8) as inferred from its correct elemental analysis and IR spectrum which showed absorption bands due to N=N, C=N, C=O pyrazolone, and ($CONH_2$) at 1590, 1650, and 3440 cm^{-1} respectively.



(7)

Table 3. Optical measurements of dyes 1a, 2 – 5 & 1b, 6 – 8.

Dye	Visual colour	K/S	L	a	b	c	H	ΔL	Δa	Δb	Δc	ΔH	ΔE
1a	Brown	2.67	81.9	2.61	37.4	37.4	86	-	-	-	-	-	-
2	Yellow	3.04	80.5	8.33	52.7	53.4	81	-15	5.72	15.4	16	-5	16.4
3	Yellow	3.12	79.8	8.5	52.6	53.3	80.8	-2.17	5.89	15.3	15.9	-5.2	16.5
4	Yellow	2.87	79.4	8.1	45.3	46	80	-2.57	5.49	7.95	8.6	-6	9.9
5	Yellow	3.1	79.6	8.4	51.6	53.2	80.7	-2.37	5.79	14.3	15.8	-5.3	15.5
1b	Yellow	2.45	86.7	-3.56	46.4	46.5	85.6	-	-	-	-	-	-
6	Yellow	3.14	80.4	3.2	13.9	14.2	77	-6.34	6.76	-32.5	-32.3	-8.6	33.7
7	Yellow	3.06	79.8	2.9	12.6	14.9	77	-6.46	6.46	-33.8	-31.6	-8.6	35.1
8	Yellow	2.6	79.4	2.2	11.9	12.2	79.5	-7.34	5.76	-34.5	-34.3	-6.1	35.7

3. Analysis of dyeing performance from aqueous dispersions

This work describes the application of the synthesized compounds as new disperse dyes for dyeing polyester fabrics where a range of bright colour shades has been obtained as the visual colour shades varied from yellow to brown. The differentiation of chromophoric groups and substituents seems to effect noticeably the hue and colour shades. The leveling in all dyes is satisfactory. The performance is further examined by means of the following techniques:

Colour fastness tests

It can be noticed from results shown in table (1) that the fastness to washing, perspiration, sublimation, rubbing and light is rather satisfactory according to the international scales (AATCC).

Colour difference measurements

The aim of this work was to assess the dyeing behaviour of the prepared new dyes when applied to polyester fabrics. Thus, the dyes under investigation were use for dyeing polyester fabrics at 2% on mass of fabric (o.m.f.) shade by carrier technique (100 °C). Colour measurements are assessed quantitatively according to the CIE colour system using continuos scanning spectrocolourmeter (ACS-600 colour control system) for reflectance colour measurements in the visible spectrum (390-700 nm), hue angle (H), chromaticity difference (ΔC) and colour build up (K/S) where the L,a,b,c,H and K/S values are calculated and given in table (3) which show the possibility to assess quantitatively colour shade. From these values, the color difference calculations and the depth of the dyed samples are obtained related to the parent dyestuff as standard and correlated with the chemical structure of the dyes. Thus the preparation of dyes (2-8) from the interaction of (1a) and (1b) with different reagents shows noticeable effect on the colour hue as it deepens the colour where K/S value increases comparing with the parent (1a) and (1b).

While the increase of chroma values for dyes (2-5) means that these dyes are more brighter than the parent dye **(1a)** and on the other hand the decrease of chroma values for dyes **(6-8)** shows more dullness of these dyes than the parent dye **(1b)**. The –ΔL values given in table (3) show that the interaction of **(1a)** and **(1b)** with different reagents makes these dyes **(2-8)** darker than the parent dyes **(1a)** and **(1b)**.

4. References

[1] FA Amer, MA Metwally and El-Zimaity, *J.Appl. Chem. Biotechnol*. 28 (1980) 560.

[2] M.A.Metwally, M.Hammouda, S.S.El-Morsy and M.M.El-Hussini Heterocyclic communications 5 (5) 445 (1999).

[3] M.A.Metwally, M.Ehalifa and F.A.Amer, J.Text.Assoc., in press 2002.

[4] M.A.Metwally, YM Darwish, MM EL-Hussini and FA Amer, *J.Indian Chem. Soc*. LXV (1988) 54.

[5] SDL. Atlas Ltd. P.O. Box 162, Crown Royal, Shawcross St., Stockport SK1 3JW.

MENS AGITAT | ARTIGO JURÍDICO 1
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 89-92 ISSN 1809-4791

As Recentes Mudanças no Código Penal Relacionadas com os Crimes Sexuais: a lei 12.015/2009

Robson Fernandes de Farias[1]

Abstract

THE MOST RECENT MODIFICATIONS IN THE BRAZILIAN CRIMINAL CODE RELATED WITH SEXUAL CRIMES: THE LAW 12,015/2009. An overview about the most recent modifications in the Brazilian criminal code related with sexual crimes, specifically the law 12,015/2009 is presented. The main aspects are debated and is concluded that the new law do not represents, necessarily, an improvement in the Brazilian law system.

Key-words: Brazil. Penal code. Sex crimes. Rape.

1. A Nova Lei

A reforma promovida no Código Penal (CP) promovida pela Lei 12.015/2009, alterou radicalmente a forma como os crimes sexuais são encarados. Situações que até pouco tempo não eram encaradas como crime, passaram a sê-lo.

No CP, o título que agora trata dos crimes sexuais denomina-se "Crimes Contra a Dignidade Sexual", estando na palavra dignidade, uma diferença marcante em relação ao código não reformado. Os crimes de discriminação sexual, crimes contra vulneráveis, etc., ficaram melhor tipificados, sendo propósito do legislador proteger a dignidade sexual da pessoa. O que levou o legislador a promover tal mudança?

2. Lei 12.105/2009: Inovações e Perplexidades

As mudanças ocorridas na própria sociedade (o antigo código estaria, portanto, defasado), além dos constantes relatos (na mídia) sobre casos de pedofilia, aumento da exploração sexual (prostituição) de crianças e adolescentes, etc., teriam sido os elementos motivadores das mudanças efetuadas. Com relação à pedofilia, no CP, ela não está tipificada: não está definido, em verdade, tal crime. A pedofilia é, em verdade, uma doença, tal como definida pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Outras condutas delituosas praticadas pelo assim chamado pedófilo, estas sim, encontram-se tipificadas no código.

1. E-mail: robsonfarias@pq.cnpq.br

A nova lei, 12.015/2009, revogou então, os Artigos 214, 216, 223, 224 e 232 do antigo código. Destaque-se que, em sua nova versão, o CP estabelece como estupro não penas a conjunção carnal pênis-vagina, mas também os atos libidinosos diversos da conjunção carnal, tornado, assim, também o homem, e não apenas a mulher, como na versão anterior do código, passível de sofrer, segundo a definição legal, estupro.

Contudo, como uma desvantagem da nova formulação, destaque-se que, diferentemente do que acontecia outrora, quando o estuprador respondia por pelo menos dois crimes (estupro e atentado violento ao pudor) – penas cumulativas, portanto- passa a responder por apenas um, visto que, na prática, a legislação considera "tudo" como estupro, valendo, assim, apenas a pena para estupro (tipo alternativo e não cumulativo).

Destaque-se também que o Art. 217 a, do código reformado, define como estupro de vulnerável a conjunção carnal ou prática de outro ato libidinoso com menor de 14 anos. Em função das penas estipulados no código atual, a pena para estupro de vulnerável tornou-se maior do que a pena para homicídio simples, fato que contraria uma das máximas da doutrina jurídica brasileira, que é a proporcionalidade da pena. Após a revogação do Art. 224 do código anterior, a chamada lei dos crimes hediondos deixou de ser aplicada nesses casos. A nova lei traz, assim, perplexidades.

Na nova lei, não se fala mais em "crimes contra os costumes", mas em "crimes contra a dignidade sexual". Assim, há, na nova lei, a "fusão" entre o antigo crime de estupro e o novo crime de estupro, o qual abrange, também, o antigo atentado violento ao pudor. Tal "fusão" dos artigos 213 e 214 do antigo código, leva-nos a concluir que estupro e atentado violento ao pudor tratam-se de um crime de ação múltipla e não de conteúdo variado, conforma anteriormente mencionado.

A lei que alterou o CP é fruto e consequência dos trabalhos da Comissão Parlamentar de Inquérito (CPI) da exploração sexual de crianças e adolescentes (que se tornaria mais conhecida como CPI da pedofilia). Com essa nova lei, o legislador não percebeu que estava, em verdade, causando mais danos que benefícios. A nova lei equipara, por exemplo, o chamado "beijo lascivo" aos sexos vaginal, anal e oral. A maior inovação da lei foi, sem dúvida, a criação da figura do estupro de vulnerável.

O legislador, por sua vez, estabeleceu como "vulnerável", no tocante aos crimes sexuais, o indivíduo menor de 14 anos. Devemos lembrar que o Código Civil (CC), por exemplo, considera o menor de 14 anos absolutamente incapaz para os atos jurídicos da vida civil.

Outra importante contribuição da nova lei foi alterar a ação penal (no tocante aos crimes sexuais, bem entendido), de ação de iniciativa privada para ação pública condicionada, deixando claro que, para o legislador, o crime de caráter sexual não afeta tão somente à vítima, mas a toda a sociedade. Sendo a vítima menor de 18 anos, a ação pública será, inclusive, incondicionada. Veja-se, por comparação, que a ação pública por lesão corporal grave, é condicionada, sendo a de estupro incondicionada[2] (como tornou-se com a nova lei). Verifica-se, uma vez mais, a desproporcionalidade entre delito e pena, ou entre delito e ação processual, nesse caso, fato que motivou uma Ação Direta de Inconstitucionalidade (ADIN), impetrada pelo Procurador Geral da República, no tocante a essa última questão.

2. Ou seja, basta que qualquer pessoa (não necessariamente a vítima ou um seu familiar) faça a denúncia, para que a ação se inicie. No caso do praticante do delito comprovadamente não saber, por exemplo, ser a moça menor de 14 anos, o ato poderia ser enquadrado como "violação sexual mediante fraude". Destaque-se, ainda, que a pena para assédio sexual à menor de 18 anos teve sua pena aumentada.

O tema trazido pela reforma do CP ocupará as mentes de todos aqueles que militam na área penal. Contudo, a modificação da legislação, embora marcante, não dirimiu um problema fundamental: como definir o que seja, efetivamente, um ato libidinoso?

A dificuldade criada (no caso de uma jovem de 13 anos, por exemplo, quando um simples namoro, embora ocorrendo com o conhecimento e consentimento dos pais – ou antes, algum ato durante ele praticado – seria considerado estupro, à luz da nova lei).

A nova legislação, ao fundir tipos penais distintos (distintos segundo a antiga legislação, bem entendido), criou confusão no tocante à ação penal (até mesmo um "simples" voyeur, seria um estuprador). Por outro lado, a nova legislação, em certo sentido, "liberou" a prática sexual com pessoa maior de 14 e menor de 18 anos, salvo, é claro, nos casos em que o ato tipifique prostituição ou outro tipo de exploração sexual.

3. Alguns questionamentos possíveis

Algumas perguntas possivelmente assaltem a mente daqueles que se deparam com a nova legislação:

3. Se dois adolescentes, ambos com menos de 14 anos, fizerem sexo, haveria crime? Muito embora possam existir diversos entendimentos com relação a esse hipotético fato, uma interpretação possível é de que haveria apenas a prática de ato infracional, equivalente a ato libidinoso com incapaz, com o menor ficando sujeito às normas do estatuto da Criança e do Adolescente (ECA). Contudo, de um ponto de vista mais "positivo" da interpretação da lei, os dois menores estariam praticando crime.
4. O pai que leva o filho a um prostíbulo, estaria praticando um crime? Sim, ficaria configurado o crime contra a assistência moral. O pai seria partícipe no crime de estupro.
5. O deficiente mental, estaria, então, privado de ter qualquer relação sexual? Pela lei, seria estupro contra vulnerável. Contudo, entende-se que o costume, bem como o bom senso, devem ser considerados. Os princípios da proporcionalidade, da ofensividade e da equidade social devem ser aplicados. A lei não enfrenta a questão do ato libidinoso (no que, afinal, ele consiste?), sendo recomendável cutela na sua aplicação.

4. Considerações finais

Como considerações finais, pode-se afirmar que a nova lei trouxe apenas uma efetiva inovação: a criação da figura do "vulnerável". Por outro lado, muitas perplexidades, contradições e aspectos de difícil interpretação vieram na "bagagem" da nova lei. Só o tempo dirá até que ponto ela foi, efetivamente, um avanço, ou um retrocesso.

MENS AGITAT | ARTIGO JURÍDICO 2
Volume IV, Número 2, 2009 , p. 93-96 ISSN 1809-4791

A Alteração do CPP Referente à Perícia (Art. 159): uma involução no rigor processual?

Robson Fernandes de Farias[1]

Abstract

THE MODIFICATION IN THE BRAZILIAN CRIMINAL PROCESS CODE (ART. 159): A RETROGRESSION IN THE INVESTIGATIVE PROCEDURES. Some commentaries about the modifications in the Art. 159 of the Brazilian criminal process code are presented, focused on the fact that, in the new law, only one specialist (CSI) is required to promote the crime scene investigation, whereas in the former legislation, two specialists were required, making the investigation and its results most reliable.

Key-words: SCI. Brazil. Penal process code.

1. Introdução

Tão antiga quanto a própria história do Direito [1], está a questão de como coletar-se e analisar-se as provas que tomarão parte num dado processo.

Desde os pioneiros estudos de Galton, Orfila, e outros, que a análise pericial feita com base em critérios, métodos e técnicas científicas ganhou força como fator fundamental na obtenção de indícios de prática criminosa [2]. Tal fato encontra-se bem ilustrado pelo fato de, classicamente, as provas serem categorizadas em testemunhais, documentais e periciais.

Contudo, como todo e qualquer procedimento humano, a análise (com subseqüente expedição de laudo) pericial pode ser afetada por fatores os mais diversos (tanto de natureza técnica quanto de natureza científica).

Enquanto o antigo CPP (Art. 159) estabelecia que as perícias seriam realizadas por dois profissionais (peritos), no CPP reformado fala-se apenas em perito (no singular). No presente trabalho, no qual efetua-se breve estudo comparativo do antigo CPP (art. 159) antes da reforma e pós reforma, defende-se a tese de que tal alteração (possivelmente motivada pela escassez de pessoal especializado nas policiais civil e federal), constitui-se, em verdade, em uma involução, do ponto de vista do rigor processual penal.

1. E-mail: robsonfarias@pq.cnpq.br

2. A reforma

Na reforma do Código de Processo Penal (CPP; Lei nº 11.690, de 09/06/2008), dentre as modificações efetuadas, merece especial destaque o Art. 159, que trata da realização de exame de corpo de delito e perícias.

A título de comparação veja-se a redação do supracitado artigo, na versão anterior à reforma e no código pós reforma:

CPP antes da reforma	CPP após a reforma
Art. 159. Os exames de corpo de delito e as outras perícias serão feitos por dois peritos oficiais. § 1º Na falta de perito oficial, o exame será realizado por 2 (duas) pessoas idôneas, portadoras de diploma de curso superior preferencialmente na área específica, dentre as que tiverem habilitação técnica relacionada com a natureza do exame. § 2º Os peritos não oficiais prestarão o compromisso de bem e fielmente desempenhar o cargo.	**Art. 159.** O exame de corpo de delito e outras perícias serão realizados por perito oficial, portador de diploma de curso superior. § 1º Não havendo peritos oficiais, o exame será realizado por duas pessoas idôneas, portadoras de diploma de curso superior, escolhidas, de preferência, entre as que tiverem habilitação técnica relacionada à natureza do exame. § 2º Os peritos não oficiais prestarão o compromisso de bem e fielmente desempenhar o cargo. § 3º Serão facultadas ao Ministério Público, ao assistente de acusação, ao ofendido, ao querelante e ao acusado a formulação de quesitos e a indicação de assistente técnico. § 4º O assistente técnico atuará a partir de sua admissão pelo juiz e após a conclusão dos exames e da elaboração do laudo pelos peritos oficiais, sendo as partes intimadas dessa decisão. § 5º Durante o curso do processo judicial, é permitido às partes, quanto à perícia: I – requerer a oitiva dos peritos para esclarecerem a prova ou para responderem a quesitos, desde que o mandado de intimação e os quesitos ou questões a serem esclarecidos sejam encaminhados com antecedência mínima de 10 (dez) dias, podendo apresentar as respostas em laudo complementar; II – indicar assistentes técnicos que poderão apresentar pareceres em prazo a ser fixado pelo juiz ou ser inquiridos em audiência. § 6º Havendo requerimento das partes, o material probatório que serviu de base à perícia será disponibilizado no ambiente do órgão oficial, que manterá sempre a sua guarda, e na presença de perito oficial, para exame pelos assistentes, salvo se dor impossível a sua conservação. § 7º Tratando-se de perícia complexa que abranja mais de uma área de conhecimento especializado, poder-se-á designar a atuação de mais de um perito oficial, e a parte indicar mais de um assistente técnico.

Muito embora a nova formulação dada ao Art. 159 tenha introduzido a figura do "assistente técnico", dando maior margem para que o laudo pericial possa ser, com base em argumentos também científicos, questionado, fato é que a não obrigatoriedade do concurso de dois peritos, tal como constava da redação anterior, diminui, em alguma medida, o grau de confiança (do ponto de vista científico) no laudo pericial, ensejando, paradoxalmente, a que a parte prejudicada pelo laudo, recorra, eventualmente, ao "assistente técnico".

Embora não necessariamente seja sempre verdadeira a máxima de que "duas cabeças pensam melhor do que uma", fato é que o laudo fruto do trabalho de dois peritos exercerá, quer junto a opinião pública que junto ao magistrado, um efeito mais significativo, estando, em princípio, menos sujeito a refutações. Assim, como em outras tantas reformas

efetuadas nos diferentes diplomas jurídicos nacionais, verifica-se que, no caso do CPP, evoluções e involuções coexistem. Só o tempo, com a conseqüente aplicação da nova redação, mostrará até que ponto os benefícios compensam os malefícios.

3. Referências

[1] R.F. de Farias, *Introdução à História do Direito*, All Print Editora, São Paulo, 2009.

[2] R.F. de Farias, *Introdução à Química Forense*, 2ª Ed., Editora Átomo, Campinas, 2008.

idp INSTITUTO BRASILIENSE DE DIREITO PÚBLICO

Estude com quem faz a doutrina e a jurisprudência no Brasil

Mestrado acadêmico em Direito Constitucional

Área de concentração: "Constituição e Sociedade"

Mais informações: www.idp.org.br ou (61) 3535-6565

Elifarma

FARMÁCIA DE MANIPULAÇÃO

Qualidade, Segurança e Pesquisa

Produtos

Diet/Light
Fitoterápicos
Hipoalergênicos
Nutrição esportiva
Alimentação integral
Chupetas/bicos ortodônticos Nuk

Horário de Funcionamento
08:00 às 18:00

Serviços:

- Atendimento personalizado

- Manipulação de fórmulas farmacêuticas: Através de prescrição médica manipulamos medicamentos e dermocosméticos personalizados, de acordo com as características clínicas do paciente.

- **Porta Receita:** Maior facilidade e comodidade para o cliente. Localizado na parede externa da fachada da farmácia. Basta depositar a receita com o número do telefone e após avaliação, entraremos em contato.

- Serviço de Assistência Farmacêutica: este serviço tem como objetivo atender as necessidades do paciente relacionadas com os medicamentos.

Av. Getúlio Vargas, 6099 - Centro Boa Vista-RR
CEP:69.301-030 Fone/ fax: (95) 3623-0423
e-mail: farmformulas@uol.com.br

Disk Entrega
(95) 3623-0452