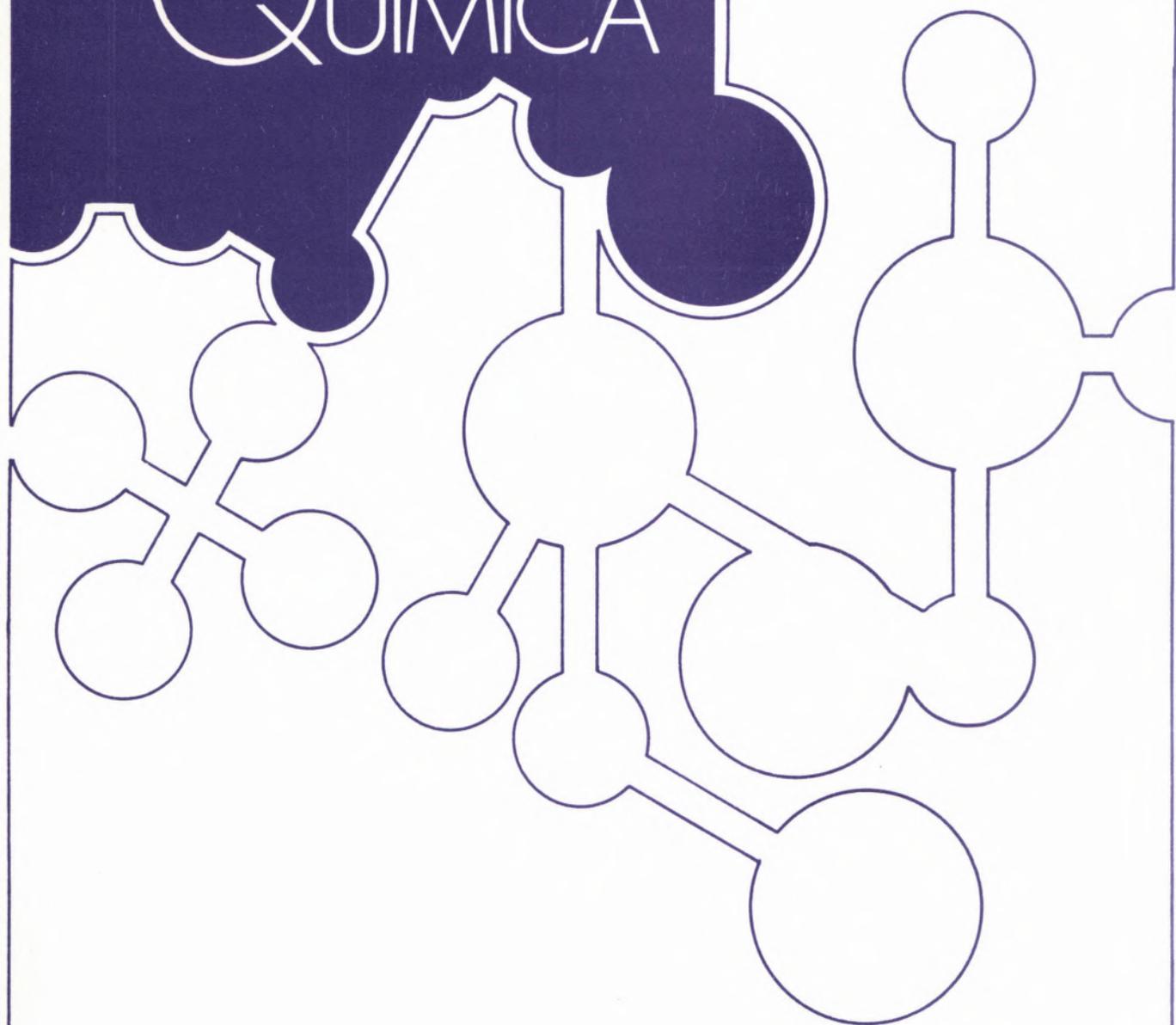


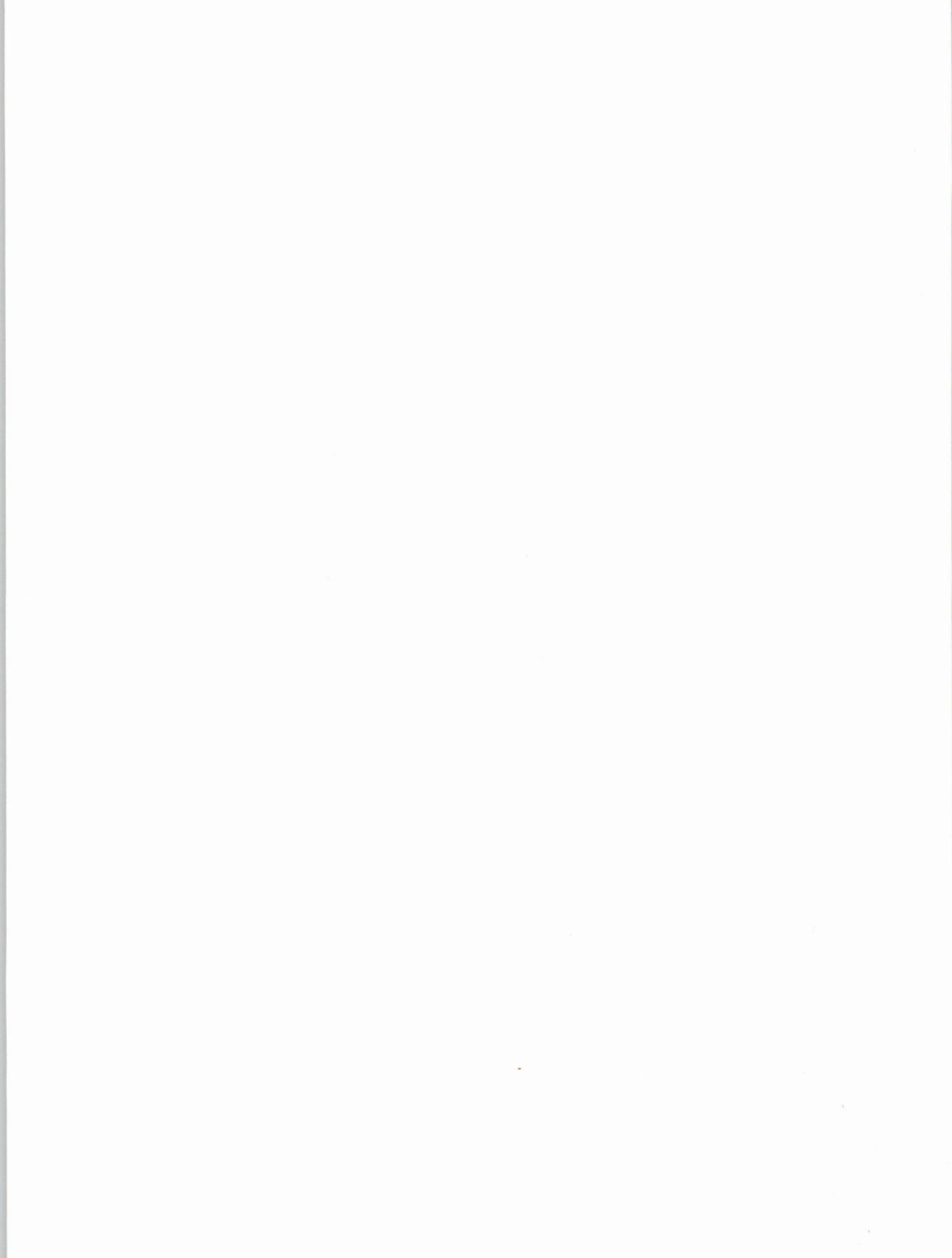
REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 20 (3-4) 115-162 (1978)

ISSN 0035 - 0419





REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Editores adjuntos

LUÍS FILIPE VILAS-BOAS
MAGDA ROMERO

Secretária de redacção

MARIA LUSA BARREIRA

Comissão redactorial

LUÍS ALCÁCER
ALBERTO AMARAL
J. M. PEIXOTO CABRAL
JOÃO OLIVEIRA CABRAL
JORGE C. G. CALADO
R. A. GUEDES DE CARVALHO
FERNANDA MADALENA A. COSTA
A. ROMÃO DIAS
JOSÉ TEIXEIRA DIAS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO
BERNARDO HEROLD
JOSÉ SIMÕES REDINHA
JOAQUIM J. B. ROMERO
MANUEL ALVES DA SILVA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. A. V. RIBEIRO DA SILVA
CÉSAR A. N. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração

Instituto Superior Técnico – Lisboa-1

Gravuras, composição e impressão

Reprografia e Publicações – Universidade do Minho

Capa

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

REVISTA PORTUGUESA DE QUIMICA

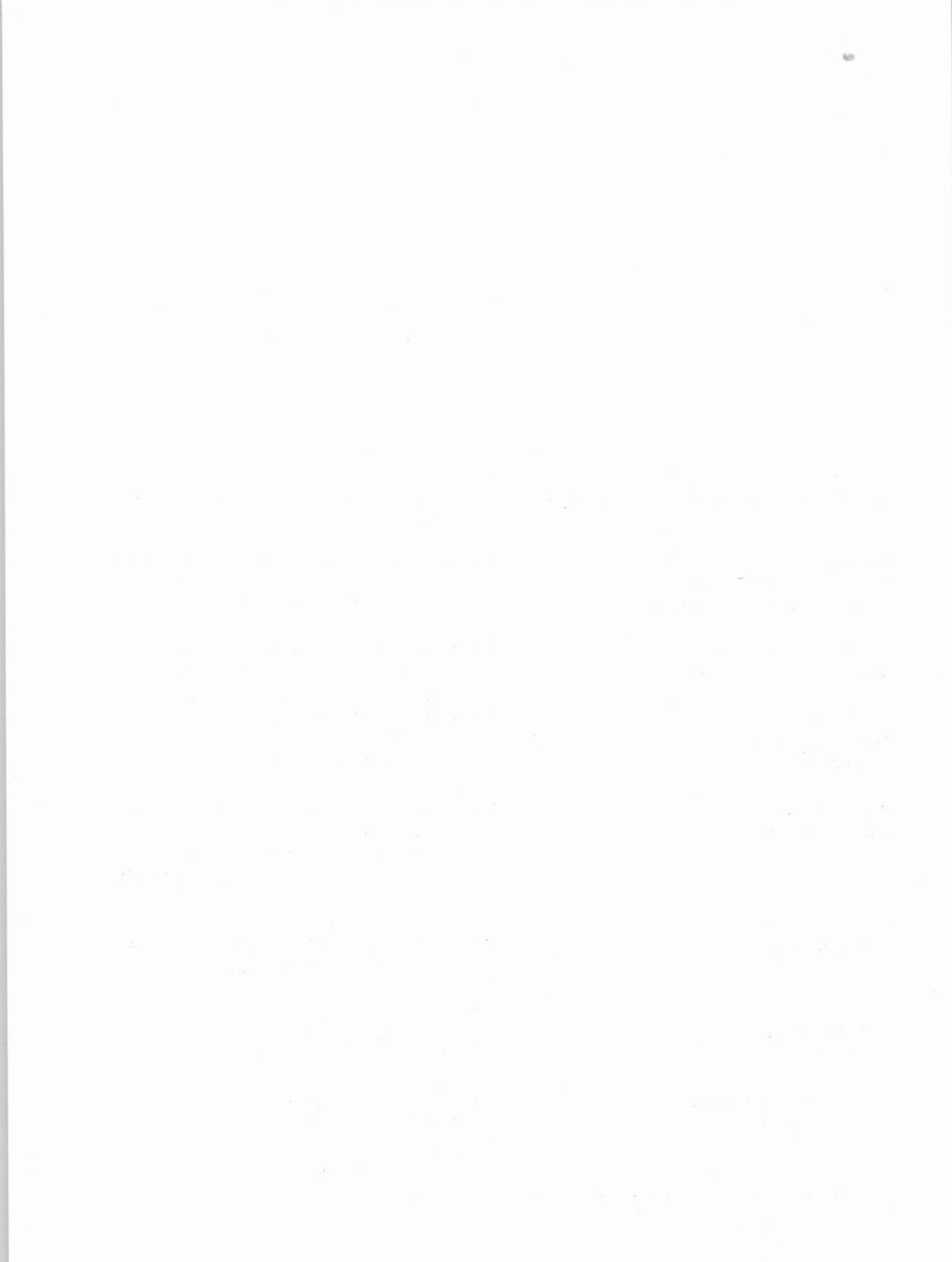
Publicada em 1952
Vol. 1, No. 1

Publicada em 1952
Vol. 1, No. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

índice

MANUEL A. V. RIBEIRO DA SILVA MARIA DAS DORES M. CRUZ MARIA DA CONCEIÇÃO S. S. RANGEL	115 REVISÃO CRÍTICA DE VALORES TERMODINÁMICOS EXPERIMENTAIS DE COMPLEXOS DE DIÓXIMAS E METAIS DE TRANSIÇÃO
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO MARIA DA GRAÇA M. MIGUEL	125 INTEGRAÇÃO DE EQUAÇÕES CINÉTICAS PELO MÉTODO DAS CADEIAS DE MARKOV
ANSELMO M. ELIAS M. R. SALES GRADE B. EDMÉE MARQUES	138 ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO – ($E_{\text{máx}}=0,662$ MeV) EM LÍQUIDOS ORGÂNICOS
A. D. C. BOTELHO I. M. P. L. ALVES	143 MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO II – DESAMINAÇÃO DA ISOBUTILAMINA EM ÁCIDO ACÉTICO E EM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO COM SULFÓXIDO DIMETÍLICO
J. A. N. F. GOMES	152 A FREE-ELECTRON MODEL FOR THE DELOCALIZATION ENERGIES OF ANNULENES
L. J. ALCACER R. T. HENRIQUES J. G. LOPES	158 IONIC CONDUCTIVITY OF THE SILVER SALT OF SILVER MALEONITRILE DITHIOLATE
M. JOAQUINA S. A. AMARAL M. ISABEL A. OLIVEIRA	161 L-CYSTINE DERIVATIVES. SYNTHESIS OF T-BUTYL AND BENZHYDRYL ESTERS OF NN'-BIS-PHTHALOYL-L-CYSTINE



MANUEL A. V. RIBEIRO DA SILVA
 MARIA DAS DORES M. CRUZ
 MARIA DA CONCEIÇÃO S. S. RANGEL

Departamento de Química
 Faculdade de Ciências
 Porto — Portugal



REVISÃO CRÍTICA DE VALORES TERMODINÂMICOS EXPERIMENTAIS DE COMPLEXOS DE DIÓXIMAS E METAIS DE TRANSIÇÃO⁽¹⁾

Apresenta-se uma recolha bibliográfica de valores numéricos de parâmetros termodinâmicos relativos a complexos de dióximas com metais de transição; procede-se a uma revisão crítica desses valores e procura-se fornecer a sua interpretação em termos de estrutura e estabilidade.

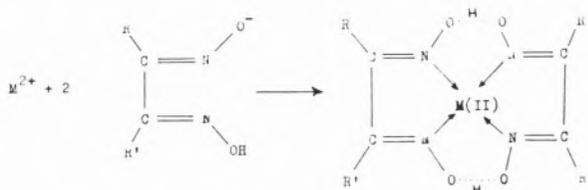
1 — INTRODUÇÃO

Os complexos de metais de transição são de grande importância em diferentes áreas da Química e o conhecimento da energética da sua formação é fundamental para um conhecimento adequado de uma larga gama de processos químicos. Assim, desde os anos sessenta, tem havido um interesse crescente em medições calorimétricas directas de entalpias de formação e de outros parâmetros termodinâmicos relativos a complexos de metais de transição, razão pela qual existe, hoje em dia, para algumas classes de compostos, um conjunto de valores termodinâmicos muito mais precisos do que os obtidos a partir de trabalhos mais antigos, de estudos de equilíbrio.

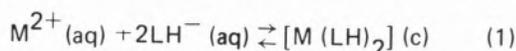
As dióximas são ligandos bidentados que dão origem à formação de quelatos metálicos de grande importância analítica. Com efeito, a dimetilglióxima foi o primeiro reagente orgânico selectivo a ser usado em análise de metais, por sugestão de TSCHUGAEFF [1] em 1905. Desde então a importância analítica das dióximas tem-se desenvolvido fortemente [2], sendo, actualmente, um grupo de reagentes frequentemente usado.

O presente trabalho procura discutir os dados mais relevantes encontrados na bibliografia sobre complexos de dióximas e metais de transição e, a partir deles, interpretar a estabilidade termodinâmica dos referidos complexos.

Os complexos de dióximas resultam da reacção entre catiões de metais de transição com número de oxidação (II) com os aniões das dióximas, esquematicamente representada por:



e que abreviadamente passará a ser representada por



Nos complexos de dióximas o interesse é especialmente dirigido para factores de estabilização, como ligações

(1) Adaptado, em parte, do trabalho de Monografia Científica da Licenciatura em Química de Maria da Conceição Rangel.

de hidrogénio intramoleculares e ligações metal-metal e metal-oxigénio intermoleculares. Tenta fazer-se uma estimativa da energia dos dois últimos tipos de ligação a partir de uma análise comparativa de dados termodinâmicos e estruturais de alguns complexos.

No intuito de não sobrecarregar as tabelas, omitem-se frequentemente as unidades em que alguns valores numéricos são expressos, vincando-se no entanto, e desde já, que todos os valores referentes a energias de Gibbs e entalpias são expressos em kcal mol⁻¹, enquanto os valores referentes a entropias são expressos em kcal⁻¹ mol⁻¹. A caloria usada neste trabalho é a chamada caloria termoquímica, definida em função das unidades do Sistema Internacional como 1 cal = 4.184 J exactamente.

2 – FACTORES DE ESTABILIZAÇÃO

São raros os valores de parâmetros termodinâmicos conhecidos para este tipo de complexos, facto que é sur-

preendente devido à importância de dois dos principais efeitos entre os factores de estabilização dos complexos de dióximas: acção estabilizadora das pontes de hidrogénio que se formam nestes complexos e efeito das ligações π metal-ligando.

A influência destes dois factores na estabilização de complexos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) com os ligandos dimetilglióxima e difenilglióxima foi estudada em 1963 por BURGER e RUFF [3]. Estes autores determinaram potenciométricamente os valores das constantes de estabilidade para os processos de formação parciais e global dos referidos complexos em solução, os quais, conjuntamente com os correspondentes valores de energia de Gibbs, se encontram registados na Tabela I.

Para análise e discussão destes valores, representam-se esquematicamente (fig. 1 e 2) as variações de energia de Gibbs em função do número atómico dos átomos metálicos.

A energia de estabilização do campo de ligando nos complexos de Mn(II) e Zn(II) é nula (complexos d⁵ e d¹⁰, respectivamente), o mesmo não se verificando para os complexos de Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) (configura-

Tabela I

Constantes de estabilidade e variação de energia de Gibbs para a reacção de formação de complexos de metais de transição com dimetilglióxima e difenilglióxima [3]

Metal	ln K ₁	ΔG_1	ln K ₂	ΔG_2	lnK	ΔG	$\Delta G_2 - \Delta G_1$
Dimetilglióxima							
Mn(II)	19.8	-11.7	19.8	-11.7	39.6	-23.5	0.0
Fe(II)	24.9	-14.8	21.2	-12.6	46.1	-27.3	2.2
Co(II)	24.9	-14.8	23.5	-14.0	48.4	-28.7	0.8
Ni(II)	26.5	-15.7	25.3	-15.0	51.8	-30.7	0.7
Cu(II)	25.3	-15.0	28.8	-17.1	54.1	-32.1	-2.1
Zn(II)	18.6	-11.0	21.4	-12.7	40.1	-23.8	-1.7
Difenilglióxima							
Mn(II)	18.2	-10.8	17.0	-10.1	35.2	-20.9	0.7
Fe(II)	26.5	-15.7	22.3	-13.2	48.8	-28.9	2.5
Co(II)	27.4	-16.2	21.4	-12.7	48.8	-28.9	3.5
Ni(II)	—	—	—	—	—	—	—
Cu(II)	25.3	-15.0	27.4	-16.2	52.7	-31.2	-1.2
Zn(II)	17.0	-10.1	18.7	-11.1	35.6	-21.1	-1.0

ções d^6 , d^7 , d^8 e d^9 , respectivamente). Esse efeito de estabilização do campo de ligando pode ser quantitativamente calculado [4], em termos de ΔG (Tabela II), medindo, para cada complexo, as diferenças entre as respectivas energias de Gibbs e o valor correspondente da linha que (fig. 1) une os valores de idênticos parâmetros para os complexos de Mn(II) e Zn(II).

Pela análise da Tabela II, verifica-se que para os complexos com a dimetilglióxima as contribuições para ΔG_1 são, excepto para o Ni(II), relativamente constantes enquanto que as provenientes de ΔG_2 aumentam do Fe(II) para o Cu(II), o que vem evidenciar a existência de outros efeitos que influenciam a estabilidade do complexo, para além do efeito do campo de ligando. Esta análise

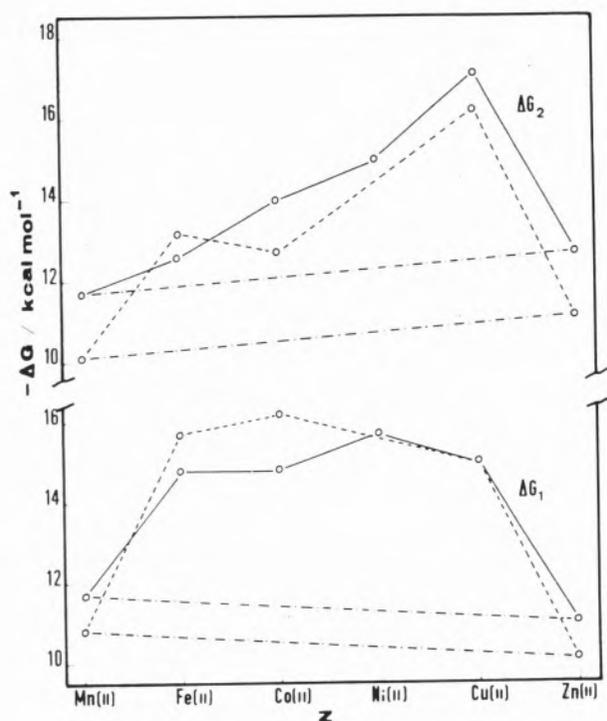


Fig. 1

Varição da energia de Gibbs com o número atômico do metal (processos parciais): dimetilglióxima —; difenilglióxima —

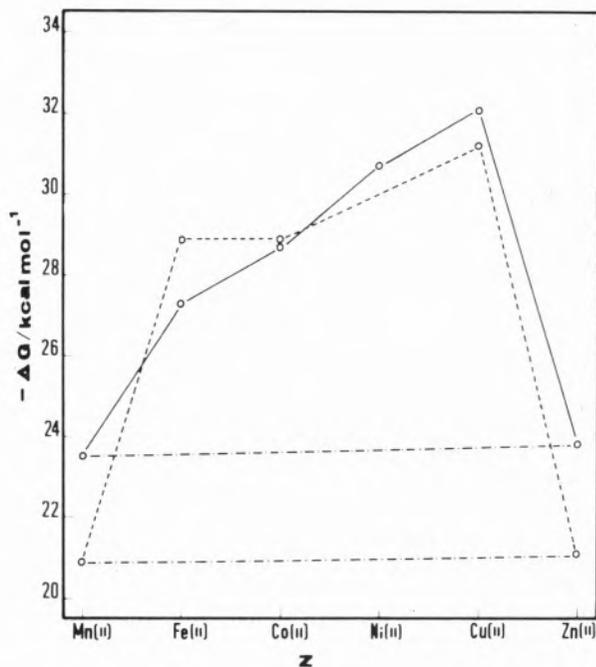


Fig. 2

Varição da energia de Gibbs com o número atômico do metal (processo global): dimetilglióxima —; difenilglióxima —

se de resultados não é tão nítida com os complexos de difenilglióxima, uma vez que, por um lado, não são conhecidos valores para o respectivo complexo de níquel(II) e, por outro, a menor solubilidade de todos os complexos metálicos de difenilglióxima relativamente aos complexos da dimetilglióxima obrigou Burger e Ruff a trabalhar com soluções muito mais diluídas nesses casos, o que provoca uma maior incerteza nos resultados apresentados. As figs. 3 e 4 apresentam um diagrama ilustrativo da dependência da variação da energia de Gibbs com e^2/r , em que e é a carga do ião e r o respectivo raio iónico, no qual se pode ver que os valores de ΔG_2 e ΔG , com excepção do complexo de cobalto (II) com a difenilglióxima, se tornam mais negativos com a diminuição do raio iónico, não se verificando contudo o mesmo

Tabela II
Medição do efeito de estabilização do campo de ligando

Ligando	Composição	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
Dimetilglióxima	ML	0	3.2	3.4	4.4	3.8	0
	ML ₂	0	0.7	1.9	2.7	4.6	0
Difenilglióxima	ML	0	5.0	5.7	—	4.8	0
	ML ₂	0	2.9	2.2	—	5.3	0

para os valores de ΔG_1 .

Estes factos parece poderem ser explicados, tendo em conta a estrutura dos complexos, isto é, pela formação de pontes de hidrogénio entre os ligandos. Na realidade, quanto menor for o raio iónico mais favorecida será a formação das pontes de hidrogénio, sendo essa a razão pela qual os valores de ΔG_2 e ΔG aumentam em valor absoluto à medida que aquele parâmetro diminui.

De acordo com BURGER e RUFF [3] a formação de pontes de hidrogénio pode explicar a inversão de sinal nos valores de $\delta\Delta G$ (em que $\delta\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1$) para os complexos de Cu(II) e Zn(II) e parcialmente no caso de Mn(II), sendo também esse o facto que contribui para o aumento em valor absoluto de ΔG_2 , uma vez que a formação de pontes de hidrogénio em complexos do tipo $[M(LH)_2]$ origina a ocorrência de mais dois anéis no complexo.

Com efeito, esta hipótese de existência de pontes de hidrogénio em todos os complexos de dimetilglióxima anteriormente citados foi posteriormente confirmada por BURGER e seus colaboradores [5] por espectrofotometria de infravermelho.

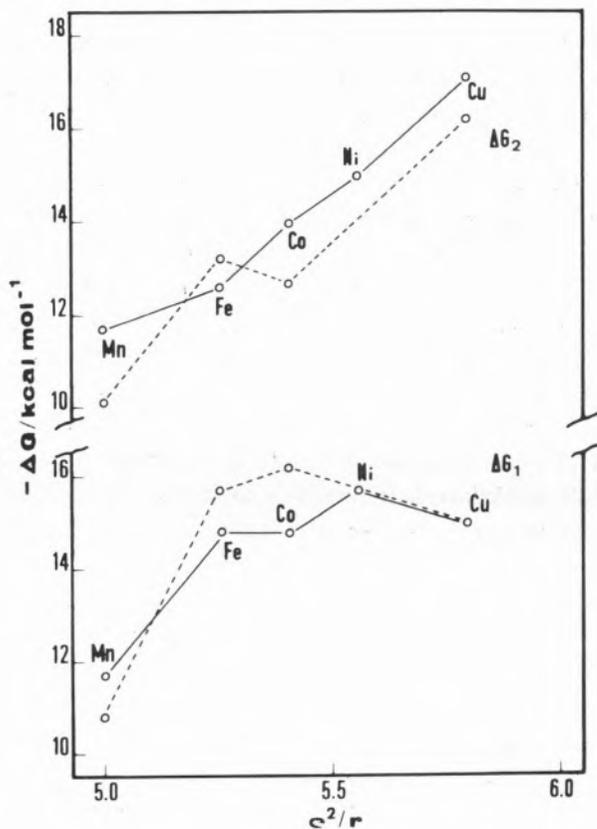


Fig. 3

Variação da energia de Gibbs com o raio iónico (processos parciais): dimetilglióxima —; difenilglióxima — —

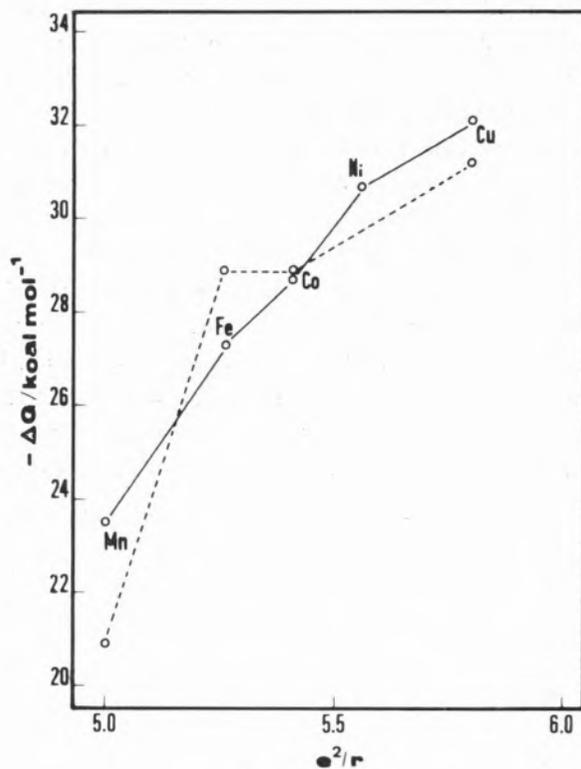


Fig. 4

Variação da energia de Gibbs com o raio iónico (processo global): dimetilglióxima —; difenilglióxima — —

A Tabela I permite ainda constatar que, uma vez mais, com a excepção do complexo de Co(II) com a difenilglióxima, o valor de $\delta(\Delta G)$ é máximo para o complexo de Fe(II). Baseados em dados de espectrofotometria de ultravioleta obtidos por WILLIAMS [6, 7], BURGER e seus colaboradores [5] supuseram a existência de uma ligação π metal \rightarrow ligando, tendo demonstrado o facto com base em dados de espectrofotometria de infravermelho.

A probabilidade de formação de uma ligação π metal \rightarrow ligando nos complexos considerados, assim como a força da mesma, dependem da diferença de energia entre os electrões d do ião metálico e os electrões π do ligando. A energia dos electrões d do ião metálico pode ser de certo modo caracterizada, no caso de cátions divalentes, pelo valor da terceira energia de ionização do átomo metálico. Para a série de complexos considerada, a ligação π será tanto mais favorecida quanto menor for o valor do referido parâmetro, uma vez que se trata de complexos com o mesmo ligando.

A variação da frequência de vibração da ligação C = N com a energia de ionização do átomo metálico é apro-

ximadamente linear [5], verificando-se que o efeito de estabilização devido à existência de ligação π aumenta segundo a ordem



A análise anterior leva a pensar que os dois efeitos, formação de ligações de hidrogénio e ligações π metal \rightarrow ligando, não são aditivos. A existência de doação π metal \rightarrow ligando, ou seja deslocamento de electrões no sentido $M \rightarrow N \rightarrow O$, vai originar uma diminuição no comprimento da ligação $N - O$ e assim desfavorecer a formação de ligações de hidrogénio.

O efeito de doação π metal-ligando pode ser analisado considerando os valores de ΔG_1 relativos ao processo de formação de complexos 1:1, uma vez que nestes complexos não pode haver formação de ligações de hidrogénio, as quais mascaram o referido efeito. Assim, os valores

das constantes de estabilidade (K_1) dos complexos de Fe(II) e Co(II) com difenilglióxima mostram que neste caso o efeito de doação π é mais pronunciado, o que não será de estranhar se se pensar que a substituição de um grupo metilo por um grupo fenilo no ligando aumenta a sua capacidade como aceitador π .

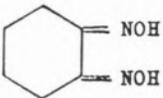
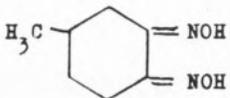
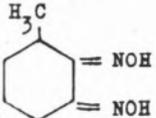
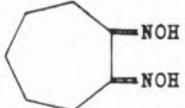
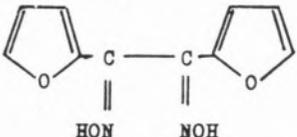
3 - LIGAÇÕES METAL-METAL E METAL-OXIGÉNIO

Na forma cristalina a situação é mais complexa, porque encontrando-se as unidades estruturais empilhadas umas sobre as outras, há outros factores de estabilização adicionais devido à possibilidade de formação de ligações metal-metal ou metal-oxigénio.

A discussão que se segue limitar-se-á a complexos das dióximas enumeradas na Tabela III, em que também se indicam as abreviaturas que serão usadas no texto.

Tabela III

Nomenclatura e abreviaturas de algumas dióximas

Fórmula	Nome sistemático	Nome trivial e abreviatura
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CC} = \text{NOH} \\ \\ \text{H}_3\text{CC} = \text{NOH} \end{array}$	2,3-butanodiona- dióxima	dimetilglióxima (dmg)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CC} = \text{NOH} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{C} = \text{NOH} \end{array}$	2,3-pentanodiona- dióxima	etilmetilglióxima (emg)
	1,2-ciclohexanodiona- dióxima	nióxima (niox)
	4-metil-1,2-ciclohexanodiona- dióxima	4-metilnióxima (4-Me-niox)
	3-metil-1,2-ciclohexanodiona- dióxima	3-metilnióxima (3-Me-niox)
	1,2-cicloheptanodiona- dióxima	Heptóxima (heptox)
	1,2-di(2-furil)-1,2-etanodiona- dióxima	Furil- α -dióxima (fur- α -ox)

GODYCKI e RUNDLE [8] determinaram, por difracção de raios X, a estrutura do complexo de Ni(II) com dimetilglióxima (fig. 5) tendo verificado tratar-se de uma molécula plana na qual existem quatro anéis, dois dos quais são devidos à existência de pontes de hidrogénio, sendo a distância O—O igual a 2.40 Å. As moléculas estão dispostas em camadas paralelas, de tal modo que os átomos de níquel se encontram sobrepostos, sendo a distância Ni—Ni igual a 3.245 Å.

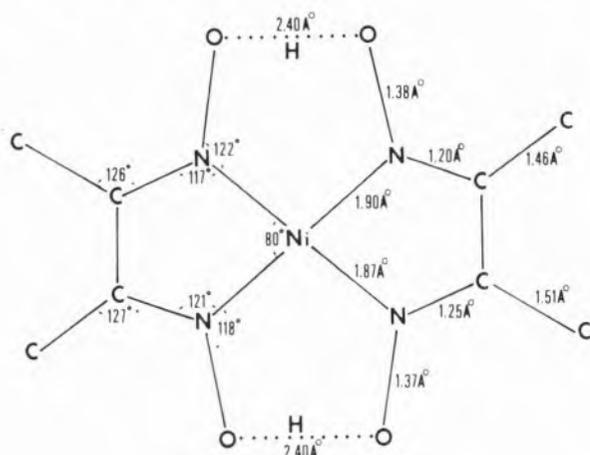


Fig. 5
Parâmetros de estrutura cristalina para o complexo $[Ni(dmgl)_2]$ [8]

Estes mesmos autores observaram também [8] que a molécula $[Ni(dmgl)_2]$ apresenta pleocroísmo fraco, o que sugere a existência de interacções intermoleculares ao longo do eixo em que se situam os átomos de níquel.

Uma vez que a estrutura da molécula de $[Ni(dmgl)_2]$ é plana quadrada, o átomo de níquel usa orbitais do tipo dsp^2 para a formação das ligações Ni—N, possuindo ainda orbitais $4p$ vazias. Foi sugerido por GODYCKI e RUNDLE [8] que o primeiro estado excitado resulta da promoção de um electrão 3d para o nível 4p, possibilitando a formação de ligações Ni—Ni. O átomo de níquel adquire assim uma configuração octaédrica, o que torna possível a utilização de orbitais d^2sp^3 . Se alguma destas configurações contribuir para o estado fundamental, existirá uma pequena mas importante estabilização, resultante do tipo de empacotamento no cristal devido à formação de ligações Ni—Ni. YAMADA e TSUCHIDA [9], em 1953, confirmaram este facto, por determinação do dicroísmo do composto.

GODYCKI e RUNDLE [8] concluíram ainda que no caso do complexo de cobre(II) e dimetilglióxima não seria possível a formação de ligações Cu—Cu tendo atribuído tal facto à existência de um electrão extra relativamente

ao átomo de níquel, assim como à interposição da parte orgânica da molécula entre os átomos de cobre das diferentes camadas.

Posteriormente, FRASSON, BARDI e BEZZI [10] determinaram a estrutura cristalina do complexo de cobre(II) e dimetilglióxima (fig. 6) confirmando a não existência de ligações Cu—Cu, embora verificando que o átomo de cobre se encontra deslocado do plano dos quatro átomos de azoto no sentido de um átomo de oxigénio de uma molécula próxima. Na sua forma cristalina o complexo de cobre(II) e dimetilglióxima é um dímero, $[Cu(dmgl)_2]_2$ (fig. 7), formado por duas moléculas de camadas subsequentes, no qual existem duas ligações Cu—O de comprimento igual a 2.43 Å e dirigidas ao longo do eixo da pirâmide formada pelos quatro átomos de azoto e o átomo de cobre, bem como duas ligações de hidrogénio sendo as distâncias O—O iguais a 2.53 e 2.70 Å. FLEISHER e FREISER [11] atribuem a diferença dos comprimentos das pontes de hidrogénio no complexo de cobre ao facto de um dos átomos de oxigénio estar coordenado a um átomo de cobre de uma outra molécula.

Será ainda interessante referir o caso do complexo de níquel com etilmetilglióxima em que o sistema de empacotamento é diferente dos já referidos e cuja estrutura foi determinada por FRASSON e PANATTONI [12] (fig. 8). Neste complexo não há possibilidade de formação de ligações metal-metal, ligações essas que ocorrem no complexo $[Ni(dmgl)_2]$, uma vez que a direcção Ni—Ni não é perpendicular ao plano da molécula e a distância entre os dois átomos de níquel é 4.75 Å [12]. A ocorrência de ligações metal-oxigénio, que se verifica para o complexo $[Cu(dmgl)_2]_2$, não é possível no caso

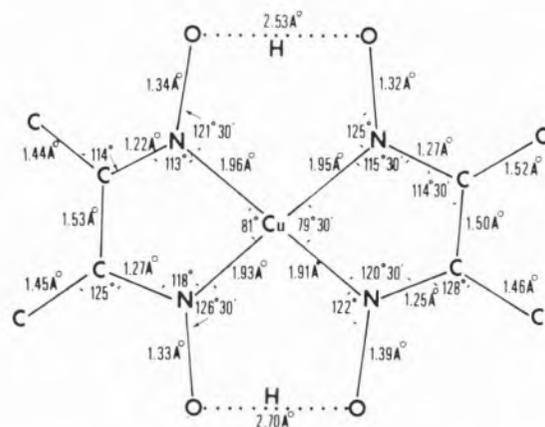


Fig. 6
Parâmetros de estrutura cristalina para o monómero do complexo $[Cu(dmgl)_2]$ [10]

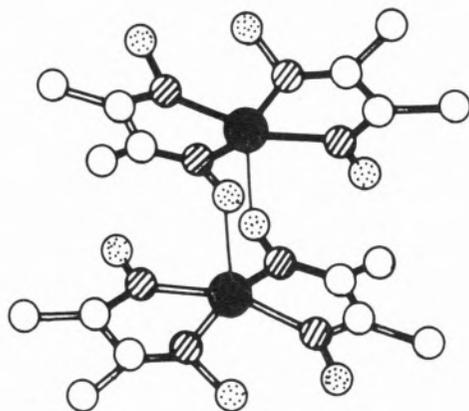


Fig. 7

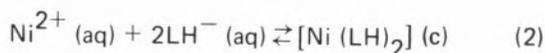
Estrutura cristalina do dímero $[Cu (dmg)_2]_2$: ● — átomo de cobre; ⊙ — átomo de oxigênio; ⊚ — átomo de nitrogênio; ○ — átomo de carbono

do complexo $[Ni (emg)_2]$, porque a distância do átomo de níquel ao átomo de oxigênio mais próximo é 3.44 Å [12].

Existem porém complexos de níquel com outras dióximas, que possuem estruturas semelhantes à do complexo $[Ni (dmg)_2]$. Uma vez que a formação de ligações metal-metal pode contribuir para a estabilização do composto, será interessante analisar o efeito que um aumento de volume nos grupos substituintes das dióximas pode ter

relativamente a estas ligações. BANKS e BARNUM [13] concluíram que o comprimento da ligação Ni—Ni aumenta à medida que os grupos substituintes se tornam mais volumosos, sendo os valores dos comprimentos da referida ligação, em diferentes complexos, apresentados na Tabela IV.

Estes mesmos autores calcularam [13], a partir de dados de solubilidade, valores para a variação da energia de Gibbs, entalpia e entropia para a reacção (2)



em que LH^{-} é o anião resultante da primeira ionização da dióxima LH_2 , sendo os valores apresentados na Tabela IV.

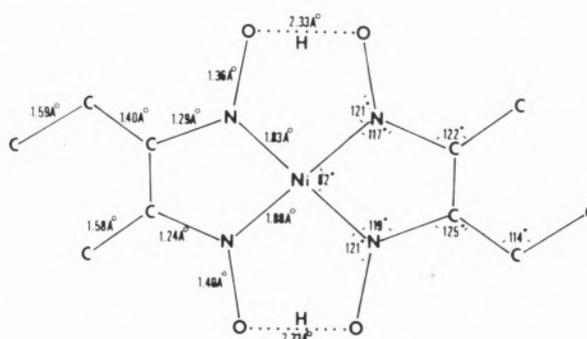


Fig. 8

Parâmetros de estrutura cristalina para o complexo $[Ni (emg)_2]$ [12]

Tabela IV

Valores numéricos relativos a alguns parâmetros de complexos de níquel(II) e dióximas [13]

Complexo	Comprimento da ligação Ni—Ni / Å	T/K	Produtos de solubilidade	ΔG	ΔH	ΔS
$[Ni (dmg)_2]$	3.233	298	2.2×10^{-24}	-32.3	-12.2	67.4
		313	5.9×10^{-24}	-33.3		
$[Ni (niox)_2]$	3.237	298	4.1×10^{-29}	-38.7	-40.6	-6.3
		313	1.1×10^{-27}	-38.6		
$[Ni (4-Me-niox)_2]$	3.24	298	5.6×10^{-29}	-38.5	-29.9	29.0
		313	6.3×10^{-28}	-38.9		
$[Ni (3-Me-niox)_2]$	3.47	298	2.4×10^{-28}	-37.7	-26.8	36.5
		313	2.1×10^{-27}	-38.2		
$[Ni (heptox)_2]$	3.596	298	2.3×10^{-27}	-36.3	-25.4	36.7
		313	1.8×10^{-26}	-36.9		

Da análise da tabela pode concluir-se que, com excepção do complexo $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$, os valores das entalpias de reacção se tornam mais positivos à medida que aumenta o comprimento da ligação Ni—Ni.

Segundo BANKS e BARNUM [13] não é clara a razão pela qual o complexo de $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ não segue a mesma tendência, pelo que admitem que a pequena solubilidade do referido complexo torna difícil medições precisas da variação da constante de equilíbrio com a temperatura, o que se reflectirá num valor incorrecto de ΔH . Note-se que esta explicação parece pouco correcta, se se atender aos valores de K_{PS} registados na Tabela IV. Por outro lado, não é explicável a grande diferença de valores de ΔH (cerca de 10 kcal mol^{-1}) para os complexos de níoxima e 4-metilníoxima, em que a distância Ni—Ni é praticamente a mesma (3.24 \AA). Por este motivo, ASHCROFT e MORTIMER [14] consideraram importante uma medição destes valores, por via calorimétrica directa.

IRVING, RIBEIRO DA SILVA e COTTO-PARDO [15], num trabalho de determinação de entalpias normais de formação de complexos cristalinos de níquel(II) e algumas dióximas por calorimetria de solução, procederam à hidrólise em meio ácido (HCl/etanol) dos referidos complexos, a partir do que é possível conhecer os valores de ΔH da reacção (2) os quais se encontram registados na Tabela V.

Comparando os valores de ΔH registados nas Tabelas IV e V verifica-se boa concordância nos valores da entalpia de reacção do complexo $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$. Por outro lado, os valores de entalpias de reacção de $[\text{Ni}(\text{niox})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{heptox})_2]$ registados na Tabela V são bastantes próximos, o que não parece muito anómalo, dada a semelhança estrutural dos complexos, não se verificando contudo essa concordância nos valores da Tabela IV. Atendendo ao anteriormente apontado, o valor de ΔH para o complexo $[\text{Ni}(\text{niox})_2]$ registado na Tabela IV parece pois anómalo. Note-se que o valor de ΔH para o complexo $[\text{Ni}(\text{fur}-\alpha\text{-ox})_2]$ também não confirma em absoluto a tendência enunciada por Banks e Barnum, uma vez que a distância Ni—Ni neste caso é de 3.448 \AA , mas comparativamente ao $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ está de acordo com a tendência anteriormente apontada, de aumento do comprimento da ligação Ni—Ni com o aumento do volume dos substituintes e subsequente aumento no valor de ΔH . Do anteriormente exposto, parece impossível, de momento, poderem tirar-se conclusões definitivas quanto a uma correlação de valores de ΔH e estrutura, para o que será necessário estender as medições experimentais a

Tabela V
Entalpias da reacção (2) para complexos de níquel com algumas dióximas [15]

Complexo	ΔH°_r
$[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$	-15.5
$[\text{Ni}(\text{niox})_2]$	-22.8
$[\text{Ni}(\text{heptox})_2]$	-23.3
$[\text{Ni}(\text{fur}-\alpha\text{-ox})_2]$	-11.5

outros compostos do mesmo tipo.

4 — ESTIMATIVA DAS ENERGIAS DE LIGAÇÃO Ni—Ni E Cu—O

Tendo em consideração os tipos de estruturas já mencionados dos complexos $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{emg})_2]$, BANKS e ANDERSON [16] são de opinião que o estudo das entalpias de solução dos referidos complexos em solventes não coordenantes (tais como n-heptano e tetracloreto de carbono), além de fornecer uma medida da estabilidade relativa das duas formas cristalinas, será uma boa medida da força da ligação Ni—Ni no complexo $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$, visto que a solubilização nesses solventes parece envolver simplesmente a ruptura da rede cristalina com formação de espécies monoméricas, sendo os efeitos de solvatação desprezáveis. Assim determinaram [16] as entalpias de solução dos complexos $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{emg})_2]$ em vários solventes, no intervalo de temperaturas 298-308 K, sendo os respectivos valores apresentados na Tabela VI. Os valores das entalpias de solução mostram que o complexo $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ será cerca de $9-11 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que o complexo $[\text{Ni}(\text{emg})_2]$. Assim, a estrutura e as propriedades dos complexos parecem justificar a diferença de entalpias com a presença das ligações Ni—Ni no complexo $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ e ausência das mesmas ligações no complexo $[\text{Ni}(\text{emg})_2]$.

FLEISHER e FREISER [11] determinaram e compararam valores de parâmetros termodinâmicos relativos à solução dos complexos $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{dmg})_2]$ em vários solventes (Tabela VI). Os valores da variação de entropia representam a soma da entropia de fusão e da variação de entropia que ocorre quando se passa da solução ideal para a solução real e, uma vez que o último termo só pode ser zero ou negativo, quanto mais positivo for

Tabela VI

Valores de parâmetros termodinâmicos relativos à reacção de solução dos complexos $[Ni(dmg)_2]$, $[Cu(dmg)_2]$ e $[Ni(emg)_2]$ em vários solventes

Solvente	$[Ni(dmg)_2]$			$\frac{1}{2}[Cu(dmg)_2]_2$			$[Ni(emg)_2]$		
	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS
$H_2O^{(a)}$	8.15	9.0	2.9	3.06	0.0	-10.3	-	-	-
$CHCl_3^{(a)}$	4.55	4.8	0.8	3.97	1.3	-9.0	-	-	-
$C_6H_6^{(a)}$	5.63	6.6	3.3	5.99	10.0	13.5	-	-	-
$n-C_7H_{16}^{(a)}$	9.01	14.8	19.4	9.19	16.6	24.9	-	-	-
$n-C_7H_{16}^{(b)}$	10.15	15.1	16.6	-	-	-	9.19	5.8	-11.4
$CCl_4^{(a)}$	8.50	15.3	22.8	-	-	-	5.59	4.0	-5.3

(a) = ref. 11; (b) = ref. 16.

o valor de ΔS mais próximo do estado ideal se encontrará a solução, verificando-se portanto uma diminuição nas interacções soluto-solvente. Nos valores registados na Tabela VI verifica-se, na realidade, um aumento dos valores de ΔS , para o complexo $[Cu(dmg)_2]_2$, ao longo do conjunto de solventes considerados.

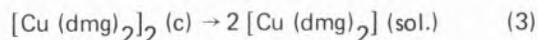
Para avaliar as diferenças nas interacções soluto-solvente, para os complexos $[Ni(dmg)_2]$ e $[Cu(dmg)_2]_2$ consideraram-se os valores de $\delta\Delta H$ nos diferentes solventes, sendo

$$\delta\Delta H = \Delta H [Ni(dmg)_2] - \Delta H [Cu(dmg)_2]$$

Verifica-se que os valores de $\delta\Delta H$ decrescem ao longo da série de solventes considerada, sendo os valores bastante semelhantes para o benzeno e n-heptano, -3.4 e -1.8 kcal mol⁻¹ respectivamente. Assim, em solventes inertes tais como os hidrocarbonetos citados, a diferença nas interacções soluto-solvente não parece ser significativa. Considerando ainda os valores das entalpias de solução, para os complexos $[Ni(dmg)_2]$ e $\frac{1}{2}[Cu(dmg)_2]_2$ em água e clorofórmio, verifica-se que os valores da variação de entalpia são menores no caso do complexo $[Cu(dmg)_2]_2$. Segundo FLEISHER e FREISER [11], este facto traduz de certo modo a maior tendência do átomo de cobre para atingir números de coordenação superiores a quatro, sendo também possível, de acordo com os mesmos autores, explicar o facto em termos de diferentes tendências dos complexos, no que diz respeito à formação de ligações de hidrogénio; todavia, não existe evidência que justifique a maior capacidade do complexo de

$Cu(II)$ para participar em interacções desse tipo.

RUNDLE e BANKS [17] estimaram as variações das energias de ligação quando ocorre o processo descrito por



Uma vez que em n-heptano, as interacções soluto-solvente são semelhantes para os complexos $[Cu(dmg)_2]_2$ e $[Ni(dmg)_2]$, o processo (3) pode ser interpretado com base nos valores obtidos em n-heptano.

O referido processo envolve a ruptura de duas ligações Cu-O, bem como uma modificação nas ligações de hidrogénio. Ora cada um dos factores deve ser apreciável, embora, do ponto de vista energético, actuem em sentidos opostos, sendo a diferença entre essas quantidades cerca de 11 kcal mol⁻¹, uma vez que a entalpia de solução de $\frac{1}{2}[Cu(dmg)_2]_2$, em n-heptano, é 16.6 kcal mol⁻¹ e, idêntico parâmetro do complexo $[Ni(emg)_2]$ (em que não existem nem ligações Ni-Ni nem Ni-O) é de 5.8 kcal mol⁻¹. A variação de entalpia envolvida no rearranjo das ligações de hidrogénio parece ser apreciável, podendo fazer-se uma estimativa dessa variação. Comparativamente ao que se passa no complexo $[Ni(dmg)_2]$ PETERSON e LEVY [18] admitem que as ligações de hidrogénio no complexo $[Cu(dmg)_2](sol.)$ sejam simétricas, sendo o comprimento da distância O-O igual a 2.40 Å. Assim, as referidas ligações poderão ser comparadas, em energia, com as ligações de hidrogénio simétricas F-H-F que ocorrem em KHF_2 . A energia destas ligações, para as quais a distância F-F é igual

a 2.27 Å foi estimada, através de cálculos teóricos, por WADDINGTON [19] em cerca de 57 kcal mol⁻¹. RUNDLE e BANKS [17] consideram como aceitável o valor de 25 kcal mol⁻¹ para a energia das ligações de hidrogénio, para as quais a distância O—O é de 2.40 Å, uma vez que LIPPINCOTT e SCHROEDER [10] calcularam, teoricamente os valores 5 e 12 kcal mol⁻¹ para as ligações de hidrogénio em que as distâncias O—O são 2.70 e 2.53 Å, respectivamente. Assim, o rearranjo das ligações de hidrogénio contribuirá em cerca de -33 kcal mol⁻¹ {2x(-25)+5+12 = -33} para a entalpia de solução. Uma vez que se considerou que a entalpia de solução do complexo 1/2 [Cu (dmg)₂]₂ é cerca de 11 kcal mol⁻¹ maior do que seria na ausência de dímeros, a energia da ligação Cu—O pode ser avaliada em cerca de 44 kcal mol⁻¹ {11-(-33)=44}. RUNDLE e BANKS [17] consideram este valor aceitável quando comparado com o valor da energia de ligação Cu—O no aquocomplexo de cobre(II). Com efeito, a entalpia de solução, em água, do catião Cu(II) (g) foi determinada por QUILL [21] como 508 kcal mol⁻¹. Supondo que o catião Cu(II) se encontra hexacoordenado a energia média da ligação Cu—O será 85 kcal mol⁻¹. No complexo [Cu (H₂O)₆]²⁺ existem quatro ligações de comprimento igual a 2.0 Å e duas de comprimento 2.6 Å [17]. Uma vez que o comprimento da ligação Cu—O (2.43 Å) no complexo [Cu (dmg)₂]₂ tem um valor intermédio, parece de esperar que a essa ligação deva corresponder um valor de energia menor que aquele valor médio.

AGRADECIMENTOS

M. A. V. R. S. agradece ao Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, a concessão de um subsídio de investigação no âmbito do Centro de Investigação em Química (U.P.).

BIBLIOGRAFIA

- [1] TSCHUGAEFF, A. A., *Ber.*, **38**, 2520 (1905).
- [2] WELCHER, F. J., "Organic Analytical Reagents", D. Van Nostrand Co., New York, 1947.
- [3] BURGER, K. e RUFF, I., *Talanta*, **10**, 329 (1963).
- [4] COTTON, F. A. e WILKINSON, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd edition, Interscience Publishers, Ltd, New York, 1972.
- [5] BURGER, K., RUFF, I e RUFF, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 179 (1965).
- [6] WILLIAMS, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 137 (1955).
- [7] JILLOT, B. A. e WILLIAMS, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 462 (1958).
- [8] GODYCKI, L. E. e RUNDLE, R. E., *Acta Cryst.*, **6**, 487 (1953).
- [9] YAMADA, S. e TSUCHIDA, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6351 (1953).
- [10] FRASSON, E., BARDI, R. e BEZZI, S., *Acta Cryst.*, **12**, 201 (1959).
- [11] FLEISHER, D. e FREISER, H., *J. Phys. Chem.*, **66**, 389 (1962).
- [12] FRASSON, E. e PANATTONI, C., *Acta Cryst.*, **13**, 893 (1960).
- [13] BANKS, C. V. e BARNUM, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3579 (1958).
- [14] ASHCROFT, S. J. e MORTIMER, C. T., "Thermochemistry of transition metal complexes", Academic Press, London, 1970.
- [15] IRVING, R. J., RIBEIRO DA SILVA, M. A. V. e COTTO-PARDO, M. V., resultados não publicados.
- [16] BANKS, C. V. e ANDERSON, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1486 (1962).
- [17] RUNDLE, R. E. e BANKS, C. V., *J. Phys. Chem.*, **67**, 508 (1963).
- [18] PETERSON, S. W. e LEVY, H. A., *J. Chem. Phys.*, **29**, 948 (1958).
- [19] WADDINGTON, T. C., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 25 (1958).
- [20] LIPPINCOTT, E. R. e SCHROEDER, R., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1099 (1955).
- [21] QUILL, L. L., "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials", McGraw-Hill Book. Co. Inc., New York, 1950.

Recebido 27 Março 1978

ABSTRACT

A review of the thermodynamic published data on transition metal complexes of dioximes is presented; the data is used in conjunction with the structure to discuss the stability of the complexes.



INTEGRAÇÃO DE EQUAÇÕES CINÉTICAS PELO MÉTODO DAS CADEIAS DE MARKOV

Estuda-se a aplicação do método das cadeias discretas de Markov ao cálculo das curvas da variação com tempo das concentrações moleculares em sistemas cinéticos elementares, complexos e de processos oscilatórios. A precisão do método é uma função linear do tempo de cálculo.

1 – INTRODUÇÃO

A integração analítica dos sistemas de equações diferenciais que representam os mecanismos das reacções químicas constitui um dos problemas fundamentais da cinética química cuja resolução é, muitas vezes, um problema matemático insolúvel ou de solução complicada. Daí o interesse dos métodos matemáticos [1, 4] que permitem obter a variação das concentrações moleculares em função do tempo, sem recorrerem a um tal processo de integração. No presente trabalho investiga-se a aplicação do método das cadeias de Markov (MCM) ao estudo da variação temporal das concentrações nas reacções químicas. Este método revela-se particularmente útil para reacções complexas onde é difícil, ou mesmo impossível, obter soluções analíticas exactas, porque o método não envolve a resolução de equações diferenciais. A simplicidade e rapidez do MCM torna-o ainda recomendável sob um ponto de vista educacional [5, 6].

2 – MÉTODO DAS CADEIAS DE MARKOV

A formulação matemática de um fenómeno físico pode ser estabelecida num modelo determinístico ou num modelo estocástico ou probabilístico. Em cinética química, nos modelos determinísticos, as concentrações das espécies moleculares são representadas por funções reais e contínuas da variável tempo, obtidas por resolução de sistemas de equações diferenciais. Nos modelos estocásticos as concentrações num certo instante t são representadas por variáveis aleatórias, e a solução matemática do sistema cinético consiste em determinar a distribuição de probabilidades destas concentrações.

O método das cadeias discretas (no espaço e no tempo) de Markov [7, 9] é um processo probabilístico onde a probabilidade de ocorrência de um estado, E_j , de um sistema num certo instante $n + 1$, depende do estado do sistema E_i no instante n imediatamente anterior, mas não depende dos estados do sistema nos instantes anteriores a n . As variáveis aleatórias de uma cadeia de Markov não são, pois, variáveis independentes. Contudo, a sua dependência estende-se unicamente ao próprio período de tempo entre dois ensaios, isto é, a uma unidade de tempo. Com este modelo matemático é possível estudar o crescimento ou o declínio das espécies moleculares numa reacção química em função de uma coordenada temporal discreta, dado que, dependendo das concentrações de reagentes e produtos das constan-

tes cinéticas e das concentrações iniciais, estas podem ser fixadas arbitrariamente em qualquer instante e aquelas podem ser expressas em termos de probabilidades de uma cadeia de Markov.

Consideremos um sistema de estados a_1, a_2, \dots, a_m nos instantes $0, 1, 2, \dots, n, \dots$. Se no instante n o sistema se encontra no estado a_i , no instante $n+1$ o sistema pasará para um outro estado possível de acordo com uma distribuição de probabilidades P_{ij} . Para uma reacção química, P_{ij} representa a probabilidade de transformação da espécie a_i em a_j , enquanto P_{ii} representa a probabilidade de a_i não sofrer transformação. As probabilidades de transição podem apresentar-se numa matriz estocástica, isto é, numa matriz quadrada de valores não-negativos

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_m \\ P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1m} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \dots & P_{mm} \end{bmatrix} \quad (1)$$

onde a soma dos valores de cada linha é igual à unidade

$$\sum_{j=1}^m P_{ij} = 1$$

Se o estado macroscópico de um sistema químico for representado por uma matriz

$$[[a_1]_0 \ [a_2]_0 \ \dots \ [a_m]_0] \quad (2)$$

onde $[a_i]_0$ é a concentração da espécie a_i para $t=0$, então o estado do sistema após um primeiro ensaio, isto é, após uma transição (unidade de tempo) obtém-se pelo produto da matriz (2) pela matriz (1). O estado do sistema para $t=2$ é o produto da matriz de concentração para $t=1$ pela matriz de transição. Pela repetição deste processo obtém-se as concentrações dos diferentes componentes do sistema em sucessivos intervalos de tempo e, por interpolação, poderão conhecer-se as concentrações moleculares em qualquer instante. De um modo geral a concentração de a_i no instante $t+1$ está relacionada com as concentrações moleculares no instante t pela expressão

$$[a_i]_{t+1} = P_{1i}[a_1]_t + P_{2i}[a_2]_t + \dots + P_{mi}[a_m]_t$$

Para uma reacção química as probabilidades de transição podem ser relacionadas com as constantes cinéticas de velocidade de reacção. Num processo cinético de 1ª ordem, onde

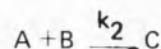
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

para uma unidade de tempo e com $k_1 \ll 1$, o desenvolvimento em série da exponencial mostra ser

$$[A] = [A]_0 (1 - k_1)$$

$$[A]_0 - [A] = k_1$$

Estas equações mostram que k_1 pode representar a probabilidade de decaimento da espécie molecular A, durante uma unidade de tempo, e que $1 - k_1$ pode representar a probabilidade de A não sofrer transformação durante o mesmo intervalo de tempo. Esta relação pode ser estendida a processos cinéticos elementares de ordem superior, tendo em conta que, para intervalos de tempo suficientemente pequenos, estes processos cinéticos podem ser considerados como processos de 1ª ordem. Por exemplo, para um processo elementar de 2ª ordem como



a constante cinética aparente de 1ª ordem para a transformação de A é $K_2[B]$. Assim a probabilidade de A decair na unidade de tempo é $k_2[B]$ ($k_2[B] \ll 1$) e a probabilidade de A não sofrer reacção durante o mesmo tempo é $1 - k_2[B]$. Generalizando,

$$P_{ij} = k_{ij} \Pi [M_1]^{\gamma_{ij}} \quad (3)$$

$$P_{ij} = 1 - \sum_{j \neq i} k_{ij} \Pi [M_1]^{\gamma_{ij}}$$

onde γ_{ij} é um expoente igual a 0,1 ou 2 para processos elementares de 1ª, 2ª e 3ª ordem, respectivamente, e $\Pi [M_1]^{\gamma_{ij}}$ representa o produto das concentrações das espécies moleculares envolvidas naqueles processos cinéticos.

MCQUARIE [7] apresenta uma relação diferente entre probabilidades e constantes cinéticas,

$$P_{ij} = \frac{k_{ij} \Pi [M_1]^{\gamma_{ij}}}{1 + \sum_{j \neq i} k_{ij} \Pi [M_1]^{\gamma_{ij}}}$$

e

(4)

$$P_{ii} = \frac{1}{1 + \sum_{j \neq i} k_{ij} \prod [M_1]_1^{\gamma_{ij}}}$$

Se bem que formalmente diferentes estas relações reduzem-se às anteriores com $k [M]^{\gamma} \ll 1$. As relações representadas pela eq. (3) têm, todavia, a vantagem de conduzir a cálculos mais simples do que as relações de probabilidades da eq. (4).

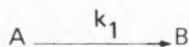
Convém ainda referir que as probabilidades indicadas na matriz de transição pressupõem uma conversão de molécula a molécula. Contudo, quando uma tal transformação se não verifique, mas, por exemplo, duas moléculas dêem lugar a uma só molécula, ou uma molécula seja obtida a partir de várias moléculas, as probabilidades de transição têm de ser multiplicadas pelos coeficientes estequiométricos apropriados. Neste caso, na matriz de transição, a soma das probabilidades de algumas linhas já não é igual à unidade.

Ao relacionarem-se probabilidades de transição e constantes cinéticas, as unidades destas constantes vão determinar a escala de tempo, isto é, a duração de cada transição. Daí o não indicarmos as unidades de tempo das constantes k nos exemplos e aplicações que a seguir se apresentam.

3 – APLICAÇÕES

3.1 – REACÇÕES DE 1ª ORDEM

Antes de aplicarmos o MCM ao estudo de reacções cinéticas complexas há que verificar a sua validade para sistemas cinéticos simples e, em particular, para os processos cinéticos elementares. Para um processo elementar de 1ª ordem



a matriz de transição pode ser representada por

$$\begin{bmatrix} 1-k_1 & k_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

A matriz de concentração no instante inicial para um

reagente puro é

$$[[A]_0 \quad 0]$$

onde $[A]_0$ é a concentração inicial do reagente. As concentrações do reagente e do produto, após a primeira transição, são dadas pelo produto da matriz de concentração pela matriz de transição,

$$[[A]_0 \quad 0] \times \begin{bmatrix} 1-k_1 & k_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = [(1-k_1) [A]_0 \quad k_1 [A]_0]$$

O produto da matriz de concentrações para $t=1$ pela matriz de transição permite determinar as concentrações de A e B no instante $t=2$. E por multiplicações sucessivas obtêm-se as concentrações de A e B para os instantes

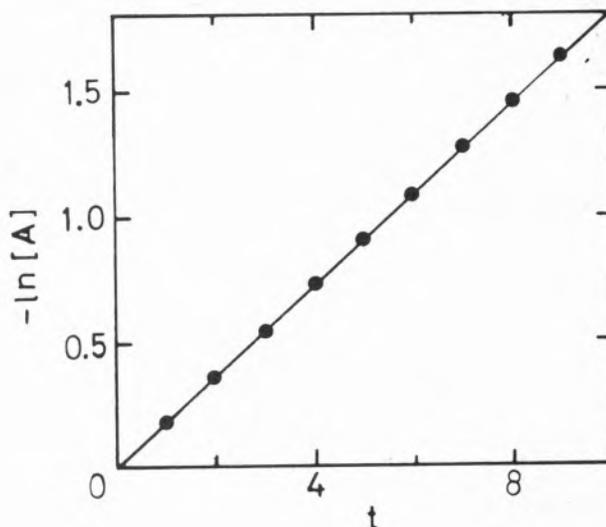


Fig. 1

$A \rightarrow B$ Logaritmo de $[A]$ em função do tempo (número de transições); $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,02$

subsequentes. A fig. 1 mostra que a variação de $[A]$ com o tempo segue a lei geral dos processos de 1ª ordem. O erro no cálculo de A e de k_1 depende dos valores da constante cinética, e consequentemente, para um dado valor de k , depende da unidade de tempo escolhida (Tabela I). Como, em geral, um erro de 10 % a 60 % de reacção é aceitável para um estudo cinético, podem ser utilizados valores de constantes $k \leq 0,2$. Uma precisão superior pode obter-se por média das computações, utilizando as probabilidades de transição das eq. (3) e (4), porque enquanto uma das probabilidades leva a um erro por excesso, a outra apresenta um erro por defeito. Para qualquer das equações de probabilidades verifica-se

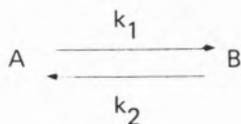
uma relação linear entre o erro e o valor de k ($k < 0,2$) e, conseqüentemente, uma relação inversa entre o erro e o tempo de cálculo. Assim, o MCM permite obter facilmente precisões muito superiores a 90 %, podendo conseguir-se erros da ordem de 1 % dentro de um tempo de computação razoável.

Tabela I
Erros do MCM para uma reacção de 1ª ordem

k_1	Erro %		
	$1 - k_1$	$(1 + k_1)^{-1}$	média
0,002	0,1	0,1	$1,5 \times 10^{-4}$
0,02	1,0	1,0	0,01
0,05	2,6	2,4	0,08
0,1	5,4	4,6	0,3
0,2	11,6	8,8	1,3
0,3	19,0	12,5	2,8

3.2 – REACÇÕES REVERSÍVEIS DE 1ª ORDEM

Para uma reacção reversível do tipo



a matriz de transição é

$$\begin{bmatrix} 1-k_1 & k_1 \\ k_2 & 1-k_2 \end{bmatrix}$$

e

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1-k_1) + [B]_t k_2$$

$$[B]_{t+1} = [A]_t k_1 + [B]_t (1-k_2)$$

A fig. 2 apresenta as concentrações de A e B em função do tempo até se atingir o equilíbrio, onde

$$[A]_{t'+1} = [A]_{t'} \quad \text{e} \quad [B]_{t'+1} = [B]_{t'}$$

Para valores de $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,05$ a constante de equilíbrio é calculada com um erro de cerca de 7 %.

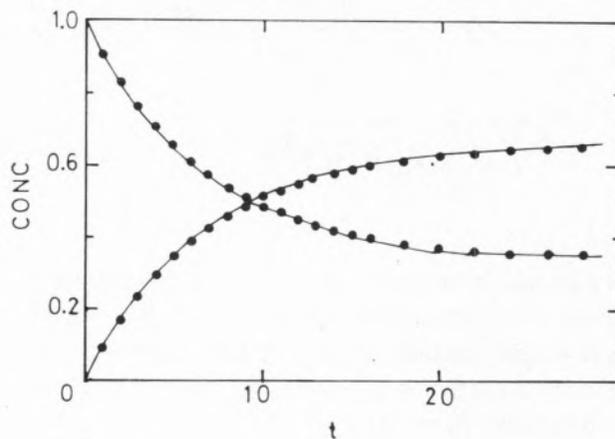


Fig. 2

A \rightleftharpoons B Concentrações em função do tempo: . . . MCM, curvas teóricas; $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,05$

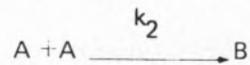
Para uma cadeia de Markov de matriz de transição estacionária \tilde{P} , isto é, uma matriz cujas probabilidades P_{ij} são independentes do tempo, o cálculo das populações de equilíbrio pode ser simplificado pela determinação da matriz de transição de ordem n , atendendo que

$$\tilde{p}^{p+q} = \tilde{p}^p \tilde{p}^q$$

onde p e q são números inteiros. Uma vez conhecido o valor da matriz de transição de ordem n o produto da matriz de concentrações pela matriz \tilde{p}^n dá as concentrações moleculares ao fim de n transições.

3.3 – REACÇÕES DE 2ª ORDEM

Para um processo de 2ª ordem do tipo



a matriz de transição é

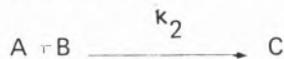
$$\begin{bmatrix} 1-k_2 [A] & \frac{1}{2} k_2 [A] \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

A probabilidade de transformação de A em B aparece multiplicada por 1/2 dado que, pela estequiometria da reacção, 2 moléculas de A se transformam numa única molécula de B. A forma desta matriz mostra que as probabilidades de transição variam com o tempo, através da concentração de A. Os valores calculados para $[A]$ verificam a equação teórica com um erro de 7 %, para $k_2 [A]_0 = 0,1$. Para as probabilidades de transição da eq. (4), cuja matriz de transição é

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{1+k_2[A]} & \frac{1}{2} & \frac{k_2[A]}{1+k_2[A]} \\ 0 & & 1 \end{bmatrix}$$

o MCM conduz ao resultado correcto da variação das concentrações com o tempo, independentemente do valor de k_2 e de $[A]$.

Num processo de 2^a ordem do tipo



as concentrações dos reagentes calculadas através da matriz de transição

$$\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix} \begin{bmatrix} 1-k_2[B] & 0 & \frac{1}{2}k_2[B] \\ 0 & 1-k_2[A] & \frac{1}{2}k_2[A] \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

obedecem à equação

$$([A]_0 - [B]_0)^{-1} \ln ([A][B]_0 / [A]_0[B]) = k_2 t \quad (5)$$

com um erro de 11 %, para $[A] = 1$, $[B]_0 = 2$ e $k_2 = 0,1$. Com esta matriz de transição as concentrações dos reagentes obedecem às equações de balanço de massas, o que se não verifica para as probabilidades de transição definidas na eq. (4). Neste caso, as concentrações dos reagentes e produtos podem ser calculadas por diferentes processos, conduzindo cada um deles a resultados ligeiramente diferentes. Assim, por exemplo, para a matriz de transição

$$\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{1+k_2[B]} & \frac{k_2[B]}{1+k_2[B]} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$[A]$ e $[C]$ são calculados da maneira habitual, mas $[B]$ é calculada através do balanço de massas

$$[B]_t = [B]_0 - ([A]_0 - [A]_t)$$

Com os dados anteriormente apresentados a inclinação da eq. (5) é calculada com um erro de 5 %; obteve-se precisão idêntica para o cálculo de B e C através do MCM. A média das $[A]$ e $[B]$ estimada pelos dois processos re-

feridos conduz a uma precisão superior (erro 0,5 %). Se todos os componentes forem estimados pelo MCM, o resultado final apresentado na fig. 3 está afectado de um erro (13 %) da mesma ordem de grandeza do erro obtido com as probabilidades da eq. (3).

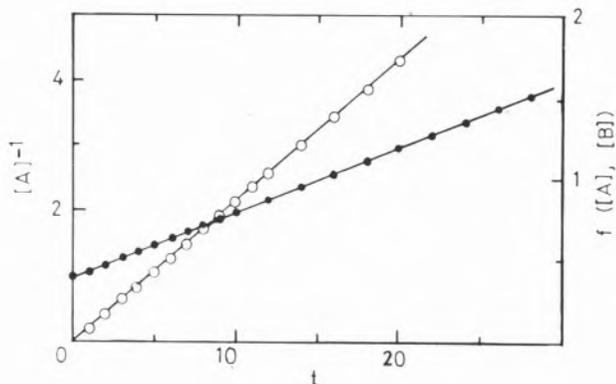


Fig. 3

$2A \rightarrow B$ (●) Variações de $[A]^{-1}$ em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_2 = 0,1$.

$A + B \rightarrow C$ (○) Estudo da eq. (5) em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 2$, $k_2 = 0,1$.

3.3.1. — EFEITO DO VOLUME

Até agora apenas considerámos reacções onde o volume do sistema se mantém constante. Todavia, muitas reacções em fase gasosa processam-se a pressão constante o que leva, muitas vezes, a uma variação do volume do sistema. Para um processo elementar da 1^a ordem este "efeito volume" não altera as probabilidades de transição moleculares, mas apenas as concentrações, podendo aplicar-se o MCM à variação com o tempo do número de moléculas, N, sem necessidade de se ter em conta o volume do sistema. Contudo, para uma reacção de ordem superior as probabilidades de transição são afectadas pelas variações do volume, sendo por isso mais conveniente exprimir as concentrações em função do número de moléculas dos componentes do sistema. Por exemplo, para uma substância A que se decompõe em B, na presença de uma substância inerte M,

$$[A] = \frac{N_A (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_A + N_B + N_M)}$$

onde V_0 é o volume inicial do sistema. As probabilidades de transição para uma reacção de 2^a ordem do reagente A podem ser expressas em forma matricial por

$$\left[1 - k_2 \frac{N_A (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_A + N_B + N_M)} \quad \frac{1}{2} k_2 \frac{N_A (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_A + N_B + N_M)} \right]$$

que leva às seguintes equações de recorrência para a variação com o tempo do número de moléculas de A e B,

$$N_{A_{t+1}} = N_{A_t} \left(1 - k_2 \frac{N_{A_t} (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_{A_t} + N_{B_t} + N_M)} \right)$$

$$N_{B_{t+1}} = \frac{1}{2} \frac{N_{A_t}^2 (N_{A_0} + N_M)}{V_0 (N_{A_t} + N_{B_t} + N_M)} + N_{B_t}$$

A integração das equações diferenciais para uma reacção de 2ª ordem com variação de volume [10] medida pela fracção, ϵ , da variação entre o instante inicial e a decomposição total do reagente,

$$(1 + \epsilon) \frac{N_{A_0} - N_A}{N_A} + \epsilon \ln \frac{N_A}{N_{A_0}} = k_2 [A]_0 t \quad (6)$$

permite verificar o acordo entre a teoria e os resultados obtidos pelo MCM. A eq. (6) para $N_{A_0} = 2$, $V_0 = 2$, $N_M = 0$ e $k_2 = 0,1$ é verificada com um erro de 7% (fig. 4).

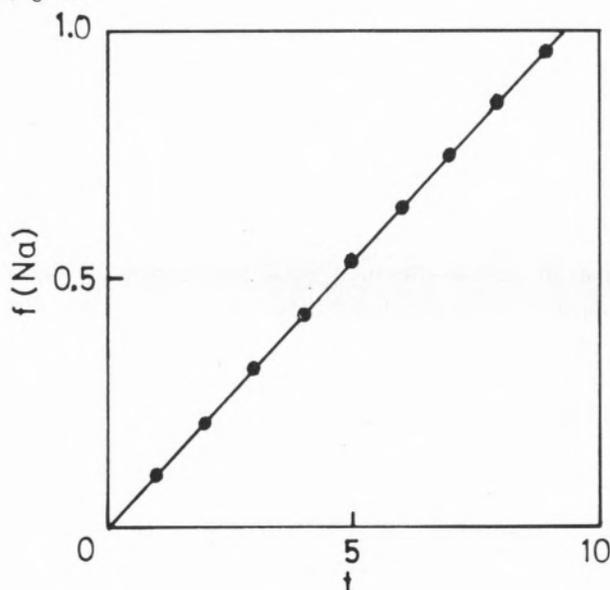
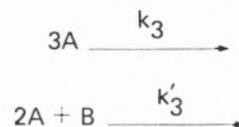


Fig. 4

$2A \rightarrow B$ (com variação de volume) Estudo da eq. (6) em função do tempo; $N_{A_0} = 2$, $V_0 = 2$, $k_2 = 0,1$

3.4. - REACÇÕES DE 3ª ORDEM

Se bem que mais raros do que os processos elementares de 1ª e 2ª ordem, consideraremos também os processos elementares de 3ª ordem mais importantes



A fig. 5 apresenta os gráficos das funções

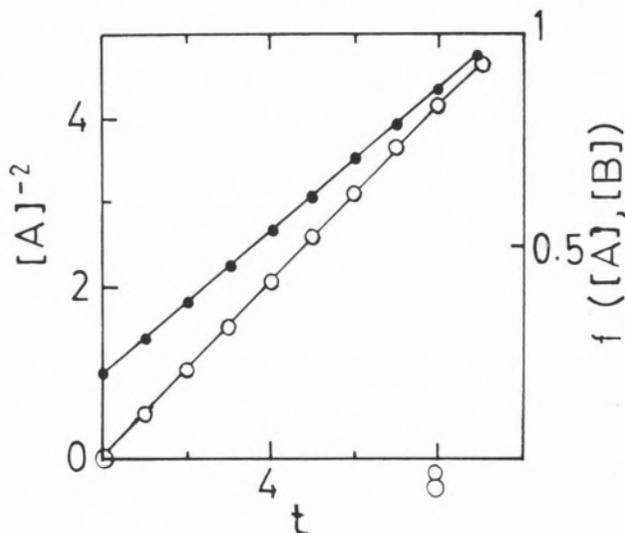


Fig. 5

$3A \rightarrow B$ (●) Variação de $[A]^{-2}$ em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_3 = 0,2$; erro 5%.

$2A + B \rightarrow C$ (○) Estudo da eq. (6) em função do tempo; $[A]_0 = 1,25$, $[B]_0 = 0,5$, $k_3 = 0,2$; erro 4%.

$$[A]^{-2} - [A]_0^{-2} = k_3 t$$

e

$$\frac{[A]^{-1} - [A]_0^{-1}}{2([A]_0 - 2[B]_0)} + \frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)^2} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = k'_3 t$$

que são seguidos com apreciável precisão pela concentração dos reagentes.

3.5 - REACÇÕES CONCORRENTES

Uma vez verificada a aplicabilidade do MCM ao estudo cinético dos processos elementares, vamos considerar alguns casos de reacções complexas. Consideremos duas reacções concorrentes de 1ª ordem



A matriz de transição para este conjunto de reacções é

$$\begin{bmatrix} 1 - k_1 - k_2 & k_1 & k_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

que aplicada à decomposição de A reproduz bastante

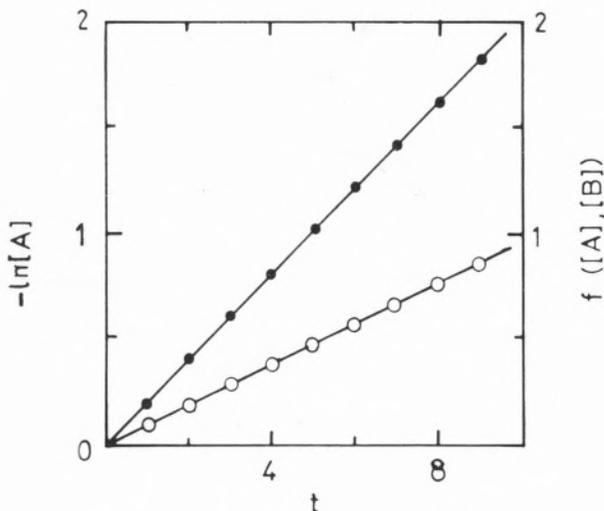
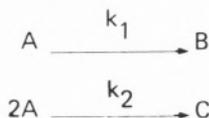


Fig. 6

$B \leftarrow A \rightarrow C$ (●) Variação dos Logaritmos de $[A]$ e de $(1 - [B]_t (k_1 + k_2) / k_1 [A]_0)$ em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,15$, $k_2 = 0,075$; erro 10%.
 $A \rightarrow B$ e $2A \rightarrow C$ (○) Estudo da variação da eq. (7) em função do tempo; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,1$, $k_2 = 0,15$; erro 5%.

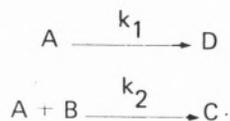
bem (fig. 6) as equações teóricas da variação de $[A]$ com o tempo [10]. O mesmo se verifica para processos concorrentes de 1ª e 2ª ordem



cuja equação integrada

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} \frac{(k_1 + k_2 [A])}{(k_1 + k_2 [A]_0)} = k_1 t \quad (7)$$

é verificada pela $[A]$.
 A reacção mais complexa



pode ser também estudada com igual facilidade pelo MCM e os resultados obtidos verificam a expressão deduzida por integração analítica,

$$([A]_0 - [A]) - ([B]_0 - [B]) = (K_1 / K_2) \ln ([B]_0 / [B]) \quad (8)$$

sendo a inclinação k_1 / k_2 estimada com um erro de 3% (vide fig. 7).

Uma relação directa entre constantes cinéticas e probabilidades só é válida quando $k[M]^{\gamma} \ll 1$. Nalguns casos, to-

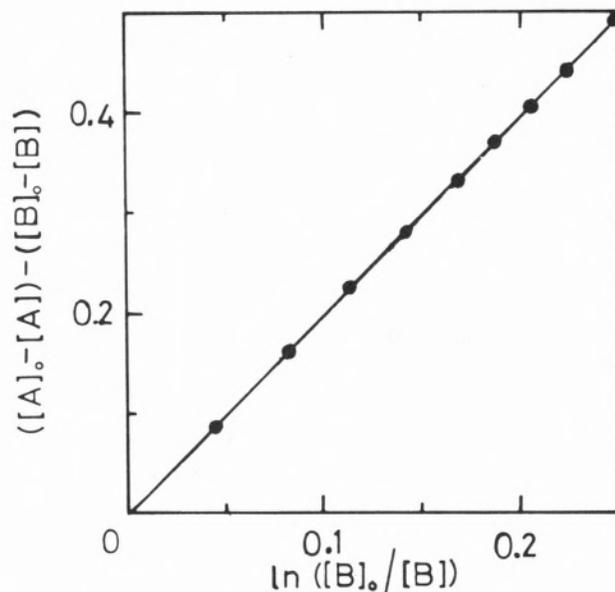
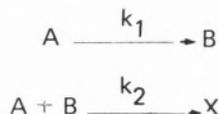


Fig. 7

$A \rightarrow D$ e $A + B \rightarrow C$ Estudo da variação de concentrações expressa na eq. (8); $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 1,25$, $k_1 = 0,1$ e $k_2 = 0,05$.

davia, a aplicação estrita desta relação poderá tornar algumas das constantes cinéticas extraordinariamente pequenas e conduzir a cálculos bastante demorados, em especial se realizados em pequenas máquinas de calcular. Por exemplo, para a reacção



com $k_2 [B] / k_1 > 10^3$, o MCM exige um tempo de cálculo manual apreciável se a escala de tempo for tal que $k_1 \ll 0,1$. Se bem que nestas condições as equações analíticas de velocidade de reacção possam ser facilmente obtidas, dentro da aproximação do método do estado estacionário, interessa verificar quais as possibilidades de, no MCM, minimizar o tempo de cálculo. Um processo de resolver este problema consiste em escolher uma escala de tempo que dê um valor razoável para k_1 , e.g., $k_1 = 0,1$. A primeira reacção é estudada pelo MCM

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1 - k_1)$$

$$[B]_{t+1} = k_1 [A]_t + [B]_t$$

sendo $k_2 [B]_{t+1} \gg k_1$, a segunda reacção é um processo rápido e todas as moléculas B podem ser consideradas convertidas em X durante a unidade de tempo escolhida. Dentro desta aproximação

$$[X]_{t+1} = [B]_{t+1} + [X]_t$$

$[B]_t \cong 0$ e a concentração real de A é

$$[A]_{t+1} = [A]_{t+1}' - [B]_{t+1}$$

concentração que será utilizada na matriz de concentrações. A fig. 8 apresenta as concentrações obtidas pelo processo descrito e o acordo entre a teoria e os resultados obtidos pelo MCM pode ser avaliado através da equação

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[X]}{dt} = -k_1 [A]$$

que é verificada com uma inclinação menor que o valor arbitrado em cerca de 18 %.

3.6 — REACÇÕES CONSECUTIVAS

A fig. 9 compara os resultados obtidos pelo MCM e as curvas teóricas de concentração-tempo para uma reacção de processos consecutivos de 1ª ordem



O acordo é bastante bom para [A] e [B]; para [C] há um desvio que só é significativo no início da reacção.

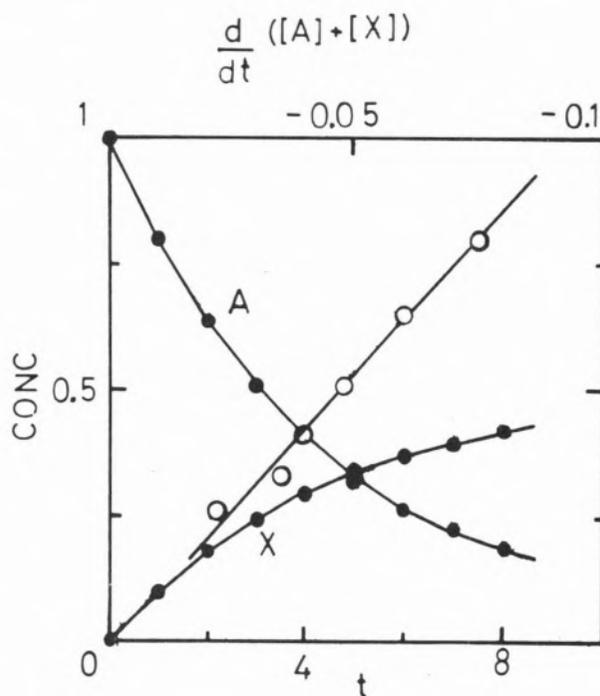


Fig. 8

$A \rightarrow B$ e $A + B \rightarrow X$ Variação das concentrações (●) em função do tempo e $\frac{d}{dt}([A] + [X])$ em função de [A] (○); $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,11$, $k_2 > 100$.

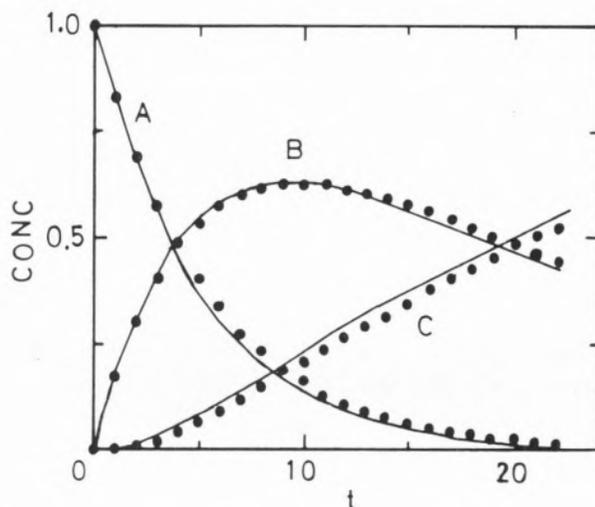
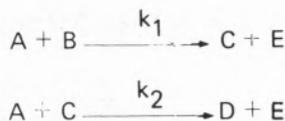


Fig. 9

$A \rightarrow B \rightarrow C$ Concentrações em função do tempo: ... MCM, — curvas teóricas; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,2$, $k_2 = 0,05$.

3.7 — REACÇÕES CONSECUTIVAS-CONCORRENTES

A reacção



se bem que simples no seu mecanismo, conduz a equações diferenciais que só foram resolvidas, sem aproximações, nalguns casos especiais [10]. Para $[A]_0 = 2[B]_0$ e $k_1/k_2 = 2$ demonstra-se que

$$[A]_0^{-1} - [A]^{-1} = -k_2 t$$

$$[B]_0 [B]^{-1} = (1 + k_2 [A]_0 t)^{-2}$$

$$[C] = [A]_0 k_2 t (1 + k_2 [A]_0 t)^{-2}$$

a matriz de transição para esta reacção é

$$\begin{bmatrix}
 1 - k_2[B] - k_2[C] & 0 & k_1[B]/2 & k_2[C]/2 & (k_1[B] + k_2[C])/2 \\
 0 & 1 - k_1[A] & k_1[A]/2 & 0 & k_1[A]/2 \\
 0 & 0 & 1 - k_2[A] & k_2[A]/2 & k_2[A]/2 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{bmatrix}$$

que, multiplicada pela matriz de concentração, conduz às seguintes fórmulas de recorrência para o cálculo das concentrações moleculares:

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1 - k_1 [B]_t - k_2 [C]_t)$$

$$[B]_{t+1} = [B]_t (1 - k_1 [A]_t)$$

$$[C]_{t+1} = [A]_t [B]_t + [C]_t (1 - k_2 [A]_t)$$

$$[D]_{t+1} = k_2 [A]_t [C]_t + [D]_t$$

$$[E]_{t+1} = k_1 [A]_t [B]_t + k_2 [A]_t [C]_t + [E]_t$$

O acordo com as equações teóricas é excelente (fig. 10) com erros de 0,5 % para [A], 2 % para [B] e 3 % para [C], ao fim de 50 % de reacção do componente B.

Quando um produto está em equilíbrio com um dos reagentes, como na reacção

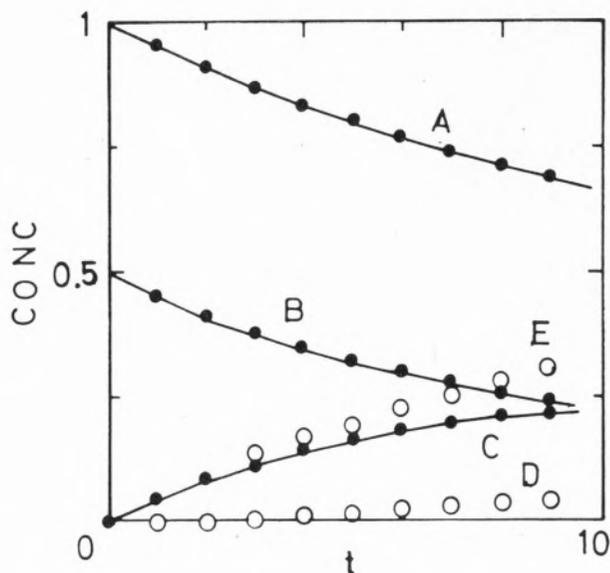
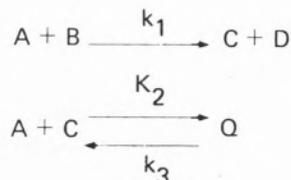


Fig. 10

$A + B \rightarrow C + E$ e $A + C \rightarrow D + E$ Concentrações em função do tempo: . . . MCM, — curvas teóricas; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,2$, $k_2 = 0,05$.

a resolução analítica do correspondente sistema de equações diferenciais é um problema bastante complicado [11]. Todavia, esta reacção não apresenta dificuldades adicionais quando estudada pelo MCM. A fig. 11 apresenta as concentrações dos diferentes componentes, em função do tempo de reacção, calculadas através das seguintes equações:

$$[A]_{t+1} = [A]_t (1 - k_1 [B]_t - k_2 [C]_t) + k_3 [Q]_t$$

$$[B]_{t+1} = [B]_t (1 - k_1 [A]_t)$$

$$[C]_{t+1} = k_1 [A]_t [B]_t + [C]_t (1 - k_2 [A]_t) + k_3 [Q]_t$$

$$[D]_{t+1} = k_1 [A]_t [B]_t + [D]_t$$

$$[Q]_{t+1} = k_2 [A]_t [C]_t + (1 - k_3) [Q]_t$$

3.8 - PIRRÓLISE DE UM HIDROCARBONETO

A pirrólise do neopentano segue, em certas condições, o seguinte mecanismo [2],

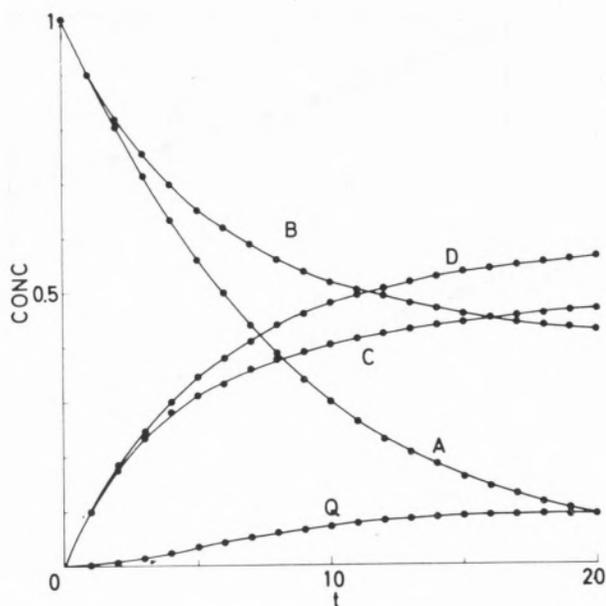
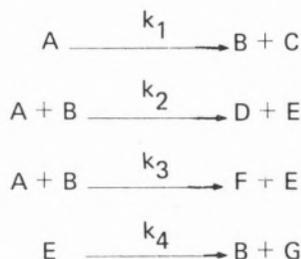


Fig. 11

$A + B \rightarrow C + D$ e $C + A \rightleftharpoons Q$ Concentrações em função do tempo;
 $[A]_0 = [B]_0 = 1$, $k_1 = 0,1$, $k_2 = 0,01$, $k_3 = 0,03$



Porque, em geral, não é possível obter uma solução analítica exacta para este tipo de mecanismos, o seu estudo cinético baseia-se na aproximação do método do estado estacionário. Todavia, quando os diferentes processos cinéticos têm constantes da mesma ordem de grandeza esta aproximação não é válida. O MCM permite, contudo, estudar cineticamente este tipo de mecanismos, como se ilustra na fig. 12.

3.9. - SISTEMAS DE FLUXO

Numa reacção de 1ª ordem num sistema aberto, as condições de estacionariedade em qualquer volume elementar, dV , do reactor e na ausência de processos significativos de difusão, conduz à relação

$$U d[A] + k_1 [A] dV = 0,$$

onde U é a velocidade de fluxo. Rearranjando a expressão anterior obtém-se

$$\frac{d[A]}{dV} = - \frac{k_1}{U} [A]$$

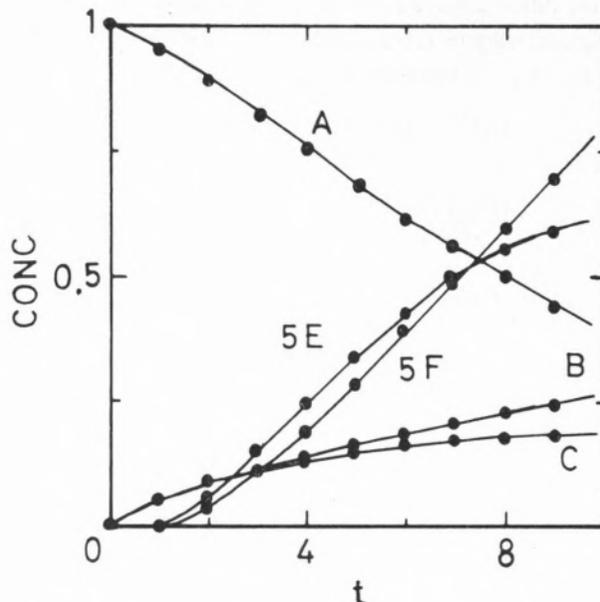


Fig. 12

Pirólise de um hidrocarboneto; $[A]_0 = 1$, $k_1 = 0,05$, $k_2 = k_3 = k_4 = 0,2$

Para este sistema também o MCM pode ser aplicado ao estudo da variação da concentração do reagente em função das coordenadas do reactor,

$$[A]_{V+1} = [A]_V \left(1 - \frac{k_1}{U}\right)$$

sendo $(k_1 / U) \ll 0,2$ para um erro $\ll 10\%$. De modo idêntico se obtêm as equações para uma reacção de 2ª ordem com dois reagentes,

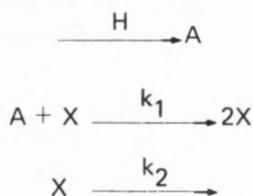
$$\begin{array}{l} [A]_{V+1} = [A]_V \left(1 - \frac{k_2}{U} [B]_V\right) \\ [B]_{V+1} = [B]_V \left(1 - \frac{k_2}{U} [A]_V\right) \end{array}$$

3.10 - REACÇÕES OSCILATÓRIAS

Uma das vantagens do MCM sobre outros métodos estocásticos de integração de equações complexas é a ausência de flutuações de acaso nos estádios finais das

reações químicas [1, 2]. Daí o poder-se aplicar o MCM ao estudo cinético de reações oscilatórias.

O primeiro modelo para um mecanismo cinético de reações oscilatórias foi proposto por LOTKA [12],



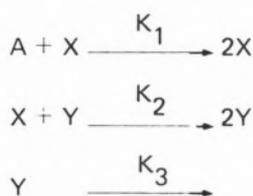
onde A é fornecido ao sistema a uma velocidade constante H. As concentrações moleculares calculadas pelo MCM são dadas pelas seguintes expressões

$$[A]_{t+1} = H + [A]_t (1 - k_1 [X]_t)$$

$$[X]_{t+1} = k_1 [A]_t [X]_t + [X]_t (1 - k_2)$$

Os parâmetros que afectam a ocorrência de oscilações num sistema homogéneo são as concentrações dos reagentes e produtos e as constantes cinéticas dos vários processos elementares. Para o mecanismo em questão o sistema apresenta oscilações amortecidas quando $(H / K_2) < 4 (K_2 / K_1)$, o que é ilustrado pelas figs. 13 e 14.

Em sistemas homogéneos LOTKA [13] mostrou que também são possíveis reações oscilatórias de amplitude constante. O mecanismo mais simples para este tipo de reações é o seguinte



onde [A] é constante. A matriz de transição para esta reacção,

$$\begin{array}{l} X \\ Y \end{array} \begin{bmatrix} 1 - k_2 [Y] + k_1 [A] & k_2 [Y] \\ 0 & 1 - k_3 + k_2 [X] \end{bmatrix}$$

conduz às seguintes equações para as concentrações de X e Y

$$[X]_{t+1} = [X]_t (1 - k_2 [Y]_t + k_1 [A])$$

$$[Y]_{t+1} = k_2 [X]_t [Y]_t + [Y]_t (1 - k_3 + k_2 [X]_t)$$

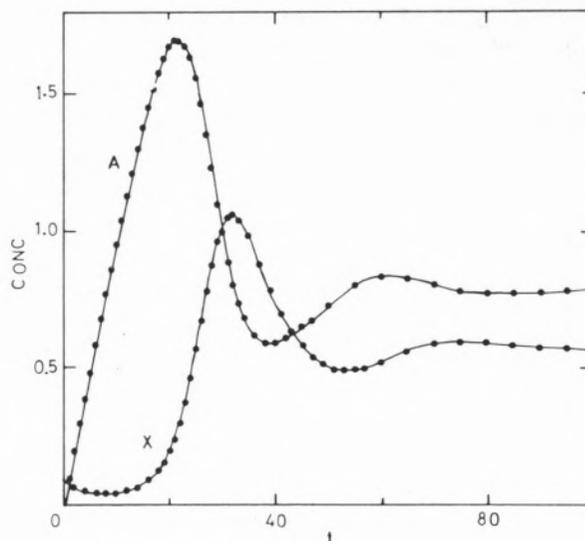


Fig. 13

Reacção oscilatória de Lotka I: $H = 0,1$, $[X]_0 = 0,1$, $k_1 = 0,25$ e $k_2 = 0,2$.

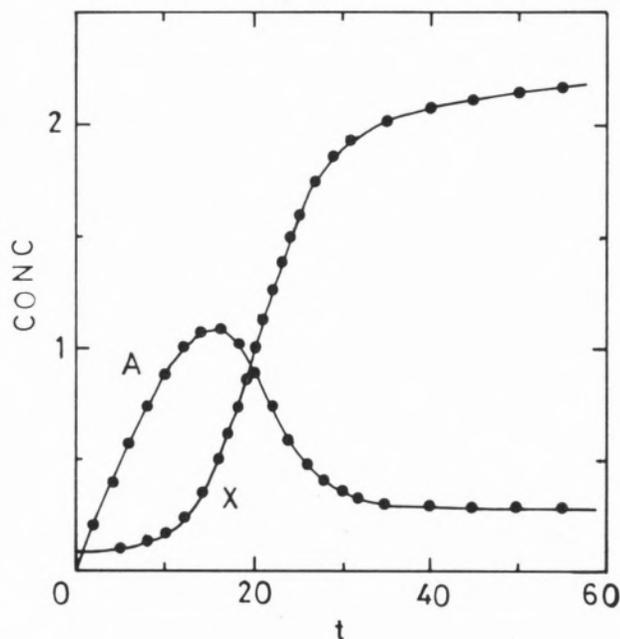


Fig. 14

Condições da fig. 13 excepto para $k_2 = 0,05$

LOTKA [13] mostrou analiticamente que este sistema oscila com um período $T = 2\pi / (\sqrt{k_1 k_3 [A]})$ e que as amplitudes dependem das concentrações iniciais de X e de Y.

Para reações oscilatórias deste tipo o erro de computação tem de ser bastante inferior a 10%, porque a propa-

reacção dos erros de transição para transição conduz a pequenas diferenças nos períodos de oscilação ($\sim 10\%$) de X e Y , que levam a uma apreciável variação das amplitudes de vibração de ciclo para ciclo ($20\text{--}30\%$ com $k_1 = k_3 = 0,1$ e $k_2 = 0,15$). Convém pois utilizar-se uma escala de tempo onde as constantes cinéticas tenham um valor acerca de 5–10 vezes inferior ao correntemente

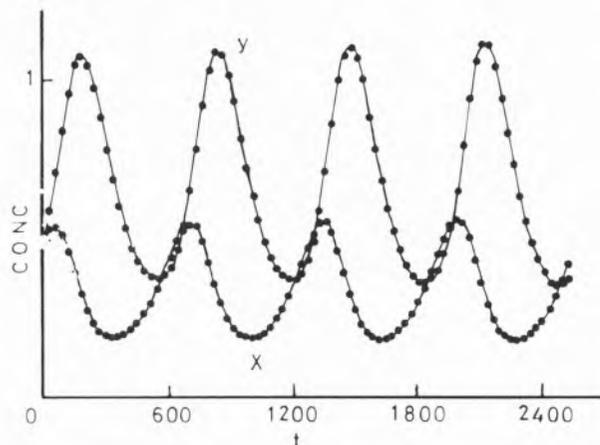


Fig. 15

Reacção oscilatória de Lotka II: $[X]_0 = [Y]_0 = 0,5$, $k_1 = k_3 = 0,01$, $k_2 = 0,015$.

utilizado. A fig. 15 apresenta o cálculo das concentrações de X e Y para $[A] = 1$, $k_1 = k_3 = 0,01$ e $k_2 = 0,015$; o período de oscilação é calculado por excesso com um erro de 2% e as amplitudes de vibração apresentam uma variação inferior a $2,5\%$, entre cada ciclo.

4 – CONCLUSÕES

Mostrou-se que o Método das Cadeias de Markov é uma técnica rápida e simples para a integração de sistemas cinéticos e que a precisão obtida pode ser superior à dos resultados experimentais. A aplicação desta técnica a reacções cinéticas conduz a expressões de recorrência das concentrações em função do tempo e pode levar ao estabelecimento de mecanismos de reacções e ao cálculo das constantes cinéticas, por comparação de dados experimentais com os resultados teóricos. O MCM pode ainda ser utilizado na construção de famílias de curvas de concentração-tempo para um dado mecanismo de reacção, curvas estas que permitem a determinação de constantes cinéticas [14].

Pela generalidade que revela o MCM compara-se favora-

velmente com os processos de integração numérica de equações cinéticas [15] onde cada mecanismo requer um tratamento matemático próprio, variando a precisão de caso para caso. A utilização de circuitos eléctricos, como modelos analógicos de mecanismos de reacção, é um método bastante utilizado [3, 4] na integração de equações cinéticas devido à rapidez destas técnicas, mas a precisão obtida é inferior à dos processos digitais e não têm a generalidade do MCM. A comparação entre o MCM e o método de Monte Carlo é ainda favorável ao primeiro porque, além de não apresentar oscilações estatísticas, a sua precisão é uma função linear do tempo de cálculo e não exige um aumento de capacidade de memória do computador. Pelo contrário, a precisão do método de Monte Carlo depende do número de moléculas sobre o qual incide a estatística e daí que um aumento de precisão exija um aumento de capacidade de memória do computador. No método de Monte Carlo a precisão de computação varia mais lentamente com o tempo de cálculo (nas melhores condições varia com \sqrt{t}) do que no MCM e para um dado mecanismo e idêntica precisão dos resultados, o MCM é uma técnica mais rápida do que o método de Monte Carlo.

AGRADECIMENTOS

Estamos gratos aos Professores Drs. V. P. Crespo e A. J. C. Varandas, pelos seus comentários e sugestões e ao Dr. M. M. Godinho, pelas suas informações sobre aplicações das cadeias de Markov noutros campos científicos. Este trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Química QC-1 com subsídios do INIC.

Recebido 16. Out. 1978

BIBLIOGRAFIA

- [1] SCHAAD, L. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3588 (1963).
- [2] RABINOVITCH, B., *J. Chem. Educ.*, **46**, 263 (1969).
- [3] WILLIAMS, T. J., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1631 (1958).
- [4] NEWTON, T. W. e BAKER, F. B., *Adv. Chem. Series*, **71**, 268 (1967).
- [5] MILLER, P. J., *Educ. in Chemistry*, **9**, 222 (1972).
- [6] FORMOSINHO, S. J. e MIGUEL, M. G. M., *J. Chem. Educ.*, **56**, 582 (1979).

- [7] MCQUARIE, D. A., "Stochastic Approach to Chemical Kinetics", Methuen Review Series in Applied Probability, vol. 8, Jerusalem, 1967.
- [8] BHARUDHA-REID, A. T., "Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications", McGraw-Hill Series in Probability and Statistics, New York, 1960.
- [9] KEMENY, J. C., SNELL, J. L. e THOMPSON, G. L., "Introduction to Finite Mathematics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1957, pp. 171-177 e 217-231.
- [10] Ver, por exemplo, FROST, A. A. e PEARSON, R. G., "Kinetics and Mechanism", John Wiley, New York, 1961.
- [11] TAYLOR, J. E., *J. Chem. Educ.*, **46**, 742 (1969).
- [12] LOTKA, A. J., *J. Phys. Chem.*, **14**, 271 (1910).
- [13] LOTKA, A. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1595 (1920).
- [14] MARGERISON, D., "Comprehensive Chemical Kinetics", ed. Bandford, C. H., e Tipper, C. F. H., Elsevier, Amsterdam, 1969, vol. 1, p. 401.
- [15] WIBERG, K. B. e RICHARDSON, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2800 (1962).

ABSTRACT

A discrete Markov chain method is used for plotting the course of elementary, complex and oscillatory chemical reactions. The accuracy of the method is a linear function of the computation time.

ANSELMO M. ELIAS
M. R. SALES GRADE
B. EDMÉE MARQUES

Centro de Química-Física e Radioquímica
Faculdade de Ciências
R. da Escola Politécnica
Lisboa - 2



ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO — γ ($E_{\text{máx}} = 0,662 \text{ MeV}$) EM LÍQUIDOS ORGÂNICOS⁽¹⁾

Absorções de radiação — γ ($E_{\text{máx}} = 0,662 \text{ MeV}$) por onze líquidos orgânicos foram medidas e comparadas entre si. Analisaram-se os coeficientes de atenuação mássico e discutiu-se a absorção em função da estrutura associativa por ligações hidrogénio dos líquidos em estudo. Conclui-se a necessidade da correcção da absorção do radiação — γ sempre que se trabalhe com compostos em que se encontrem na molécula grupos oxo e/ou hidroxilo.

1 – INTRODUÇÃO

Como radiação electromagnética, o radiação — γ é altamente penetrante na matéria e a sua absorção tem sido estudada principalmente em numerosas matrizes densas [1, 2, 3]. Estes efeitos têm sido observados em inúmeros elementos, compostos e outros materiais [3, 4, 5]. A interpretação das transferências de energia nestes meios tem seguido várias vias, sendo uma delas a do ponto de vista químico, que levou a numerosos trabalhos de radiólise.

São vários os valores acumulados em tabelas que permitem a determinação dos coeficientes de atenuação mássico, μ / ρ , onde μ é o coeficiente de atenuação e ρ a densidade. No caso particular de compostos, a regra das misturas tem sido de grande utilidade para cálculos de μ / ρ . Detectam-se, no entanto limitações a esta regra pois não nos dá conta de certas particularidades estruturais da matéria [5, 6].

Com energias de radiação — γ inferiores a 1 Mev, a atenuação observada em líquidos orgânicos é tão pequena que tem sido desprezada, visto que a colimação do radiação, diminuindo a área de influência, minimiza essa acção.

Anomalias observadas em processos extractivos quando da avaliação de radionuclídeos em certos líquidos, por exclusão de erros possíveis, só podem resultar de diferenças de absorção da radiação — γ [7].

Como suporte da necessidade deste estudo e sua interpretação sob o ponto de vista químico, podemos exemplificar todos os valores dos coeficientes de atenuação mássico calculados para alguns compostos, e ainda mostrar o grau de sensibilidade da radiação — γ às particularidades estruturais associativas de alguns líquidos orgânicos.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

Com um sistema de detecção Philips de baixo fundo onde se encontrava um cristal 3"x3" de NaI(Tl) de poço (altura $h=5 \text{ cm}$), para maior eficiência [8] e consequentemente maior actividade [9], realizou-se a análise

(1) Parte deste trabalho foi comunicado no I Encontro Nacional de Química por um de nós (A.M.E.).

dos sinais por um multicanal Didac 800. Na preparação de fontes internas utilizou-se a técnica das gotas, pela pesagem em balança Mettler H54 com $d=0,01$ mg. A solução padrão utilizada era de Cs^{137} em ácido clorídrico 0,1 M, com a actividade de $119,9 \mu Ci g^{-1}$ de solução, foi calibrada pelo "Radiochemical Center" de Amersham e contém $100 \mu g$ de Cs. O volume de solução padrão nas fontes preparadas variou entre 1,34–1,47 % V/V. A temperatura a que se trabalhou foi de $20^\circ C$. Porque a eficiência aparente do detector depende da temperatura, conseguiu-se $\Delta t = \pm 1^\circ C$ [10]. Os líquidos orgânicos foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. Vidro hysil foi utilizado nas medições das actividades das fontes internas tendo-as homogeneizado previamente.

A actividade foi avaliada pela soma de impulsos acumulados nos canais correspondentes ao pico-fotoeléctrico [11].

3 – RESULTADOS

Na Tabela I encontram-se os valores de permeabilidade, coeficientes de atenuação mássico, densidades e pontos de ebulição. Os valores de coeficientes de atenuação mássico foram calculados pela regra das misturas recorrendo a tabelas [5]; os valores da densidade e pontos de ebulição foram igualmente retirados de tabelas [12].

O total de impulsos emitidos pelas fontes foi comparado com as densidades (fig. 1), e com os pontos de ebulição dos líquidos orgânicos puros (fig. 2). O desvio padrão encontrado nas medidas de permeabilidade, expresso em percentagens variou entre 0,38–0,44. Desprezamos as correcções das densidades dos líquidos das fontes, devido ao erro cometido estar dentro do erro dos resultados da permeabilidade.

4 – INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO

Da Tabela I conclui-se que a fonte mais permeável é a de 1,4–dioxano sendo a de maior absorção a de 1,2–etanodiol. Dos valores de coeficiente de atenuação mássico podemos referir que os valores mais elevados se referem ao 2–butoxietanol e 1,4–dioxano e os mais baixos a 1,2–etanodiol e propanona; os valores de coeficientes de atenuação mássico referentes aos propanóis e butanóis aparecem indiscerníveis na tabela o que não permite informação acerca das particularidades estruturais de isómeros desses líquidos orgânicos.

A fig. 1 mostra diferenças de permeabilidade da radiação γ nas diferentes fontes estudadas em função das densidades. Os pontos *a* (2–propanol), *b* (propanona) e *c* (2–metil–2–propanol) definem a recta 2 com coeficiente angular positivo; os pontos *d* (1–butanol), e (2–butanol) e *f* (1–propanol) definem a recta 1 com

Tabela I

Líquidos orgânicos	$\frac{P}{imp \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}}$	$\frac{\mu}{cm^2} / \frac{\rho}{g \text{ cm}^{-3}}$	d $g \text{ cm}^{-3}$	Pe $^\circ C$
2–propanol (<i>a</i>)	136,87	868	0,7893	82,4
1–propanol (<i>f</i>)	140,26		0,8078	97,4
2–metil–2–propanol (<i>c</i>)	139,10	881	0,7925	82,2
1–butanol (<i>d</i>)	137,12		0,8132	117,3
2–butanol (<i>e</i>)	138,88	950	0,8112	99,5
2–butoxietanol (<i>g</i>)	134,34		0,9043	171,0
propanona (<i>b</i>)	138,41	857	0,7893	56,2
1,4–dioxano (<i>h</i>)	141,67	927	1,0333	101,0
1,5–pentanodiol (<i>i</i>)	135,44	867	0,9940	250,0
1,3–butanodiol (<i>j</i>)	134,87	863	1,0052	204,0
1,2–propanodiol (<i>l</i>)	134,01	858	1,0395	189,0
1,2–etanodiol (<i>m</i>)	132,52	853	1,1074	198,0

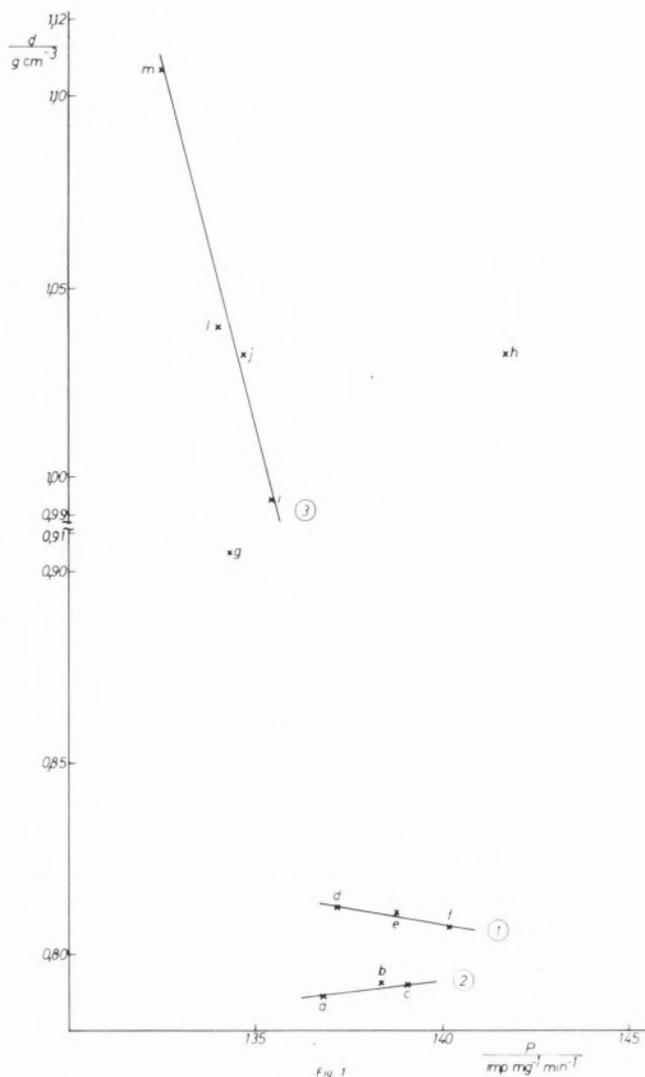


Fig. 1

coeficiente angular negativo e os pontos *i* (1,5-pentanodiol), *j* (1,3-butanodiol), *l* (1,2-propanodiol) e *m* (1,2-etanodiol) definem a recta 3 com coeficiente angular negativo. As fontes internas com 1,4-dioxano, ponto *h* e 2-butoxietanol, ponto *g*, não se encontram, coerentemente, no nosso estudo, com alguma relação linear.

Os líquidos que definem a recta 1 têm uma estrutura mais condensada do que aqueles que definem a recta 2; e a recta 3 é definida, sem dúvida, pelos que possuem uma condensação estrutural mais elevada; estes factores permitem-nos afirmar que a permeabilidade das fontes internas à radiação γ está certamente relacionada com o grau de associação visto a ligação hidrogénio ter um profundo efeito nas propriedades dos líquidos orgânicos. Se atendermos ao resultado para a fonte com 1,4-dio-

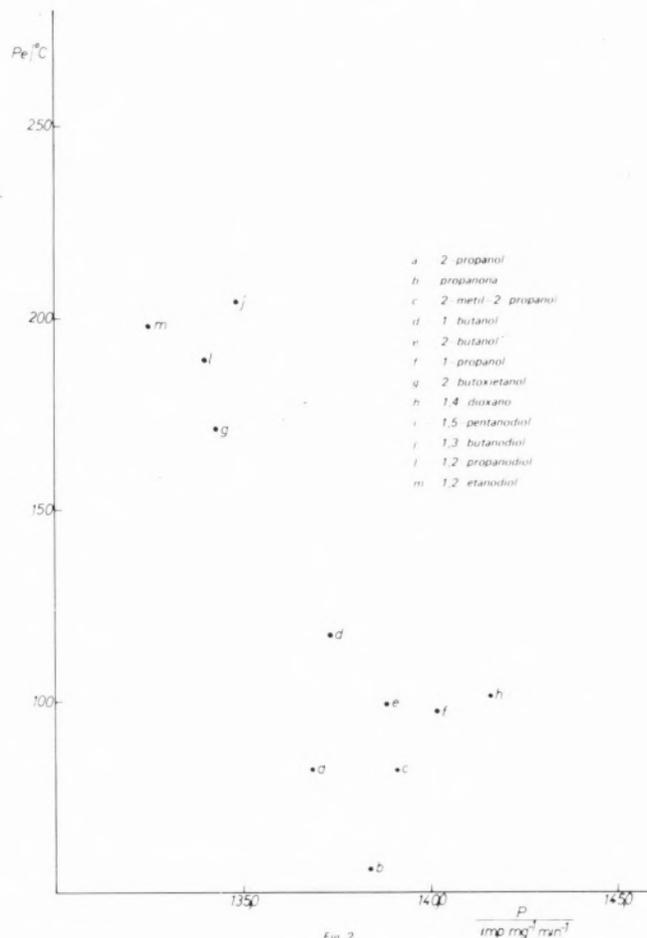


Fig. 2

xano, líquido não associado [13], os valores obtidos com os monóis, dióis, propanona e 2-butoxietanol confirmam que diversas formas de associação estão presentes.

A presença dos iões Cs^+ e Cl^- , mesmo em quantidades tão ínfimas nas fontes internas desordenam a estrutura da fonte onde se encontram e conseqüentemente provocam um aumento da entropia da matriz. Como suporte desta acção referem-se valores do coeficiente $-B$ da equação de Jones-Doles que são $-0,045$ e $-0,007 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ a 25°C [14]. Por outro lado, a presença de água favorecerá em alguns casos o rompimento ou a formação de algumas ligações.

Os líquidos orgânicos cujos pontos definem a recta 1 foram estudados admitindo estruturas associativas de grau de associação relativamente elevado, e que se consideram abertas [15]. Recorrendo a trabalhos de vários autores sobre a estrutura associativa dos líquidos orgânicos referidos nos pontos que definem aquela recta, podemos afirmar que: o 1-propanol possui um valor de $\Delta H=2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ e estruturas mono e diméricas

[16]; o 2-butanol de grau de associação 3,5 [15,17] e o 1-butanol possuirá o modelo de associação básica 1-3-8 [18], o que permite afirmar que a associação aumenta à medida que a permeabilidade diminui.

Da análise comparativa dos pontos que definem a recta 2 podemos dizer que o 2-propanol possui valores de variação de entalpia para a ligação hidrogénio entre 6,5 e 5,7 kcal mol⁻¹ determinados por estudos de R.M.N. [19] e I.V. [20] respectivamente, e os valores obtidos de ΔH de dimerização apresentam interferências devido a altos polímeros [19]. No caso da propanona, temos que considerar o efeito das moléculas presentes nas fontes internas. De facto para baixas concentrações em água, $0 < x_{H_2O} < 0,14$, existe um equilíbrio de ponte de hidrogénio do tipo $HOH + A \rightleftharpoons HOH \dots A$ e $A + HOH \dots A \rightleftharpoons A \dots HOH \dots A$ [21]. Para o 2-metil-2-propanol, vários autores referem a polimerização deste álcool [22, 23] e admite-se que será cíclica a preferida [24]; todavia o seu ponto de ebulição (fig. 2), o efeito dos iões Cl^- e Cs^+ e a pequena percentagem em H_2O nas fontes internas permitem supor que o resultado da baixa absorção deste composto será possivelmente devida a baixos polímeros (dímeros e monómeros) nas fontes [25]; tendo ainda em atenção que $E_{lig}(2\text{-propanol}) > E_{lig}(2\text{-metil-2-propanol})$ [23] pode explicar-se a posição relativa dos pontos a e c nas figuras 1 e 2. Da análise realizada acerca dos líquidos orgânicos referentes aos pontos a, b e c concluímos que:

- 1) São compostos cuja estrutura se considera facilmente influenciável pela presença de pequenas percentagens de outros componentes nas fontes internas;
- 2) as estruturas dos líquidos orgânicos puros são de alta complexidade;

podemos finalmente supor que a comparação com a permeabilidade nos possibilita uma certa informação da estrutura do líquido presente na fonte e que à medida que a densidade aumenta a permeabilidade aumenta em consequência de a associação diminuir.

Os pontos que definem a recta 3 referem-se a dióis com os quais foi possível obter fontes internas homogéneas. A absorção aumenta do 1,5-pentanodiol para o 1,2-etanodiol, acompanhando o aumento de densidade. Análises espectrais de dióis permitem concluir que as ligações intramoleculares são mais fracas que as ligações intermoleculares [26, 27]. Por outro lado, a introdução de mais um grupo OH nas moléculas de monóis não se

manifesta tão notável como era de esperar [28]. O 1,2-etanodiol, apesar da mais simples fórmula para dióis, apresenta um comportamento peculiar, em relação aos outros compostos do mesmo grupo.

A situação do ponto *m* nos gráficos parece ter uma correlação com a estrutura complexa do glicol, proposta por alguns autores [28]. De facto tem-se admitido a existência de dímeros de dímeros (tetrâmeros) e dímeros de trímeros (hexâmeros), e ainda de ligações intramoleculares entre os grupos OH, muito próximos entre si [29], sendo por isso uma estrutura condensada, os pontos *e*/*j*, bastante próximos quanto à absorção do radimento - γ , traduzem uma diferença estrutural que pode ser explicada devido à distorção da ligação intramolecular para 1,3-dióis [30]. Tal facto não se verifica com o 1,2-propanodiol, mantendo-se o mesmo grau de associação intermolecular. Autores admitem que um número reduzido de ligações intramoleculares está presente, no diol, com os grupos OH nas posições 1,5 [24]; por isso, a existência de número reduzido de ligações intramoleculares e estrutura polimérica aberta justificarão a posição na fig. 1.

Finalmente, podemos afirmar que tal como na recta 1, mas mais acentuadamente, a associação aumenta (inter e intramolecularmente) à medida que a permeabilidade diminui.

O ponto *g*, referente ao 2-butoxietanol permite afirmar que o líquido orgânico com um átomo de oxigénio e um grupo hidroxilo na molécula, apresentará uma estrutura intermédia entre monóis e dióis e particularmente com os últimos um pequeno grau de associação intramolecular, já que a associação intermolecular é superior à dos monóis certamente.

5 - CONCLUSÕES

Este trabalho, permitiu observar diferentes absorções do radimento - γ em vários líquidos orgânicos e ainda uma análise comparativa de inter-acções da radiação de $E_{m\acute{a}x} = 0,662$ MeV com as estruturas associativas dos compostos.

Revelou-se que em qualquer processo químico onde estejam presentes compostos orgânicos com grupos oxo e hidroxilo, dada a estrutura associativa que esses compostos apresentam quer aberta quer cíclica há necessidade de corrigir a absorção do radimento - γ nessas matrizes por parâmetros convenientes.

ABSTRACT

γ - Rays ($E_{\text{máx}} = 0,662 \text{ MeV}$) absorptions for eleven organic liquids were determined and compared. Massic attenuation coefficients were analysed and the absorption as a function of associative structure by hydrogen bond of liquids is discussed. It was concluded that a correction for the absorption of γ - radiations is necessary when working with compounds containing oxo or -and hydroxy groups in the molecule.

Recebido 15 Fevereiro 1978

AGRADECIMENTO

Agradece-se o suporte financeiro concedido pelo Instituto Nacional de Investigação Científica, que permitiu a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] CURIE, Mad. P., Radioactivité, Hermann Éditeurs, Paris (1935).
- [2] LATYSHEV, G. D., *Rev. Mod. Phys.*, **19**, 132 (1947).
- [3] HUBBELL, J. H., Proc. of Int. Symp. on Rad. Phys. 3-17 (1974).
- [4] RACAH, G., *Nuovo Cimento*, **11**, 462 (1934).
- [5] HUBBELL, J. H., *NSRDS-NBS*, **29**, 85 (1969).
- [6] DESLATTES, R. D., *Acta Cryst.*, **A 25**, 89 (1969).
- [7] MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., Resumo do XXXI Congresso Luso-Espanhol, Cádiz (1974).
- [8] RIEPPO, R., *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, **27**, 491 (1976).
- [9] MAEDER, D. e WINTERSTEIGER, V., *Physica*, **28**, 1147 (1952).
- [10] SCHNEID, E. J., KAMIKOWSKI, E. A. e SWANSON, F. R., *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, **24**, 168 (1977).
- [11] VERHEIJKE, M. L., *Inst. J. Appl. Rad. Isot.*, **15**, 559 (1964).
- [12] Handbook of Chemistry and Physics, C. R. C. Press, 53rd Ed., 1972.
- [13] FRANKS, F. e IVES, J. G., *Quart. Rev.*, **20**, 1 (1966).
- [14] The Int. Enc. of Phys. Chem. and Chem. Phys., **3**, 37 (1965).
- [15] THOMAS, L. H. e MEATYRAD, R., *J. Chem. Soc.*, 1986 (1963).
- [16] SINGH, S. e RAO, C. N. R., *J. Phys. Chem.*, **71**, 4 (1967).
- [17] THOMAS, L.H., *J. Chem. Soc.*, 1995 (1963).
- [18] KIRCHNEROVÁ, J. e CAVE, C. B. G., *Can. J. Chem.*, **54**, 3917 (1976).
- [19] DAVIS, J. C., PITZER, K. S. e RAO, C. N. R., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1744 (1960).
- [20] BLANKS, R. F. e PRAUSNITZ, J. M., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1500 (1963).
- [21] SIMONYI, M., KARDOS, J. e NESZMÉLYI, A., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **76**, 69 (1973).
- [22] KIRCHNEROVÁ, J. e CAVE, C. B. G., *Can. J. Chem.*, **54**, 3929 (1976).
- [23] MURTHY, A. S. N. e RAO, C. N. R., *Appl. Spect. Rev.*, **2**, 69 (1968).
- [24] FEENEY, J. e WALKER, S. M., *J. Chem. Soc.*, 1148 A (1966).
- [25] A muito pequena percentagem de água contida nas fontes com o 2-metil-2-propanol provocou a diminuição do ponto de fusão do líquido orgânico puro.
- [26] KUHN, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).
- [27] YONEZAWA, T., SAITÔ, H., MATSUOKA, S. e FUKUI, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1431 (1965).
- [28] THOMAS, L. H. e MEATYARD, R., *J. Chem. Soc.* 92 A (1966).
- [29] KRUEGER, P. J. e METEE, H. D., *J. Mol. Spec.*, **18**, 131 (1965).
- [30] JULIA, S., VOUCH, D., BURER, T. e GUNTARD, H. H., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1623 (1960).



MECANISMO DA DESAMINAÇÃO DE AMINAS ALIFÁTICAS PELO ÁCIDO NITROSO

II – Desaminação da isobutilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com sulfóxido dimetílico

Fez-se o estudo da desaminação pelo ácido nitroso da isobutilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com sulfóxido dimetílico, efectuando-se a análise das proporções relativas de produtos por cromatografia gasosa. Procurou encontrar-se um mecanismo que explicasse a variação das proporções relativas de produtos consoante o meio reaccional usado.

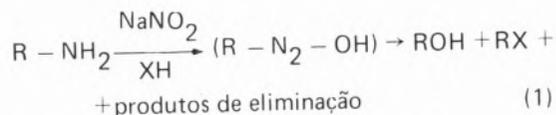
1 – INTRODUÇÃO

A importância relativa dos processos inter e intramoleculares de formação de produtos de substituição e de eliminação na decomposição de diazo-hidróxidos, compostos que têm sido postulados [2, 3] como intermediários na desaminação de aminas primárias pelo ácido nitroso, tem sido objecto de numerosos estudos [3, 4]. Descreve-se neste artigo¹ a pesquisa efectuada no Laboratório Químico da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra visando elucidar os modos de formação de produtos na desaminação da isobutilamina, mediante o estudo da variação das proporções relativas de produtos em função da composição do meio de reacção.

2 – SISTEMA ESCOLHIDO

A escolha do sistema baseou-se sobretudo em duas considerações:

- As percentagens relativas de produtos (equação 1) devem variar consoante as características do meio reaccional, nomeadamente a sua polaridade e a sua concentração em nucleófilo, XH.

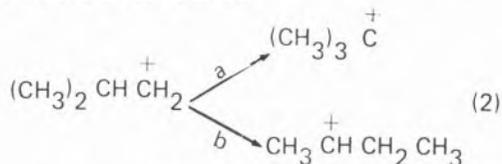


- Se no sistema escolhido houver possibilidade de rearranjo, a extensão desse rearranjo deverá ser função de composição do meio, nomeadamente da concentração dos nucleófilos presentes, dada a capacidade destas espécies de capturar qualquer intermediário catiónico formado no processo em competição com o eventual rearranjo desse mesmo intermediário.

Não prevendo as inúmeras dificuldades experimentais que viriam a ser encontradas escolheu-se como substrato a isobutilamina, dada a possibilidade de rearranjo quer a partir do ião carbénio caso se venha a formar (vide equação 2, a e b) ou a partir de outra espécie

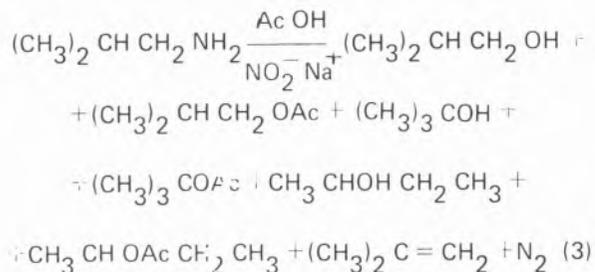
(1) O primeiro artigo desta série está referenciado em (1).

em que o carbono ainda esteja ligado ao azoto, por migração de hidreto ou de metilo concomitante com a cisão da ligação carbono azoto:



Como meio de reacção escolheu-se o ácido acético (XH, na equação 1), que, além de poder servir como nucleófilo nestas reacções [3, 5], também tem a função de originar o ácido nitroso necessário à desaminação por reacção com o nitrito de sódio, misturado em proporções variáveis com o sulfóxido dimetílico. Este solvente, em princípio incapaz de reagir com os intermediários formados na reacção de desaminação, tem uma muito mais elevada polaridade que o ácido acético e, além disso, a amina e os produtos esperados, (equação 3), são solúveis nele e nas respectivas misturas com ácido acético.

Us possíveis produtos da reacção (equação 3) são todos compostos bem conhecidos e de fácil obtenção.



Antes de conhecer os resultados, previa-se que quanto maior fosse a concentração de ácido acético no meio mais elevadas seriam as proporções relativas de acetatos e de produtos de substituição sem rearranjo.

3 – TÉCNICA USADA. ANÁLISE DOS PRODUTOS

As concentrações iniciais de amina estiveram compreendidas entre 0,143 e 0,162 moles por litro de solução, tendo-se utilizado um ligeiro excesso de nitrito (1,2 a 1,4 moles de nitrito por mole de amina).

Todas as reacções foram efectuadas com o balão de reacção mergulhado num banho termostático a $23,0 \pm 0,5$ °C durante uma hora. A adição de nitrito foi feita lentamente e com agitação, mantendo-se o sistema fechado e deixando por vezes escapar para a atmosfera alguns vapores nitrosos para aliviar o excesso de pressão.

Após tratamento (vide Parte Experimental), que inclui a passagem dum corrente de azoto através da mistura reaccional (esta passagem da corrente de azoto destinase a arrastar os vapores nitrosos e assim regenerar quantitativamente os álcoois formados na desaminação [1, 6, 7] e concentração final dos produtos por destilação, as soluções concentradas foram analisadas por cromatografia gasosa. Usou-se uma coluna de 3% OV-17 sobre cromosorb W e para se obter uma separação razoável dos produtos de substituição (vide equação 3) teve de se efectuar a análise à temperatura ambiente. Indicam-se a seguir os valores dos tempos de retenção numa análise típica:

Éter etílico.3,3 minutos
Álcool t-butílico4,1 minutos
Álcool s-butílico8,8 minutos
Álcool isobutílico10,1 minutos
Acetato de t-butilo17,6 minutos
Acetato de s-butilo27,1 minutos
Acetato de isobutilo.29,2 minutos

Verificou-se que devido à cauda do pico do éter, presente ainda em quantidade relativamente elevada nas amostras analisadas¹, não foi possível determinar a percentagem de álcool t-butílico em nenhuma das reacções efectuadas. Por comparação com os picos dos outros componentes foi contudo possível estimar que este composto se formou numa percentagem significativamente inferior a 5% (em relação ao total de produtos de substituição) em todas as reacções efectuadas. A percentagem de isobutileno também não foi determinada devido à alta volatilidade que se traduz na sua perda no decurso da reacção e tratamento subsequente. A técnica usada foi encontrada após vários ensaios em que se verificou nomeadamente:

- a) Que efectuando as extracções (vide Parte Experimental) à temperatura ambiente se

(1) Devido ao facto de os produtos de substituição serem relativamente voláteis (pontos de ebulição compreendidos entre 83 °C e 118 °C) não é possível obter por destilação amostras em que a percentagem de éter seja realmente muito pequena sob pena de se darem perdas significativas daqueles produtos.

verificava apreciável hidrólise dos acetatos. Conseguiu-se evitar esta hidrólise efectuando as extracções a baixa de temperatura (0° – 3° C).

- b) Na fase de concentração o uso duma coluna de fraccionamento traduzia-se em perda de componentes mais voláteis, nomeadamente acetatos. Usando duas colunas de fraccionamento em série e outras precauções (vide Parte Experimental) consegue-se evitar perda de componentes, com excepção do acetato de t-butilo, composto para o qual se verifica uma perda de aproximadamente 4 % nos ensaios de destilação e testes de controle efectuados de acordo com esta técnica. A identificação dos componentes e a calibração do aparelho de cromatografia foram efectuadas com amostras autênticas de todos os produtos de substituição.

foi submetida às condições de reacção, tratamento e concentração subsequentes (vide Parte Experimental) sem que se lhe tivesse adicionado contudo nitrito de sódio. A outra porção foi submetida às condições de reacção incluindo a adição de nitrito, tratamento (incluindo passagem duma corrente de azoto para arrastar vapores nitrosos) e concentração subsequentes.

A comparação dos resultados obtidos nas análises das correspondentes soluções concentradas e na análise da mistura original revelou que as quantidades relativas dos compostos eram idênticas nos três casos, com excepção para o acetato de t-butilo, composto para o qual se verificava uma perda de aproximadamente 4 % nas soluções concentradas. Conclui-se não ter havido hidrólise de acetatos, esterificação dos álcoois ou transesterificação, ocorrendo apenas uma pequena perda de acetato de t-butilo durante a concentração, perda essa que não foi possível superar.

Também foi verificado que nas condições de reacção e tratamento subsequente o isobutileno não se transforma em álcoois e/ou acetatos (vide Parte Experimental).

4 – TESTES DE CONTROLE

Preparou-se uma mistura dos três álcoois e dos três acetatos em sulfóxido dimetílico que se analisou por cromatografia gasosa e se dividiu seguidamente em duas porções após adição de ácido acético. Uma das porções

5 – RESULTADOS

Os resultados obtidos constam da Tabela I e correspondente fig. 1.

Ao considerar estes elementos (tabela e gráfico) deve

Tabela I

Reacção n.º	Percentagem volumétrica de ácido acético (1)	Percentagens moleculares de produtos de substituição ⁽²⁾				
		Sem rearranjo		Com rearranjo		
		Álcool isobutílico	Acetato de isobutilo	Álcool s-butílico	Acetato de s-butilo	Acetato de t-butilo
1	100	4,8	16,0	0,7	23,9	54,6
2	66,4	5,7	20,9	1,7	24,2	47,5
3	49,9	14,9	30,1	1,8	17,4	35,8
4,5 ⁽³⁾	33,6	48,4±3,2	28,2±0,2	3,1±1,0	9,8±1,5	10,5±0,9
6	15,3	70,0	30,0	–	–	–

(1) Volume de ácido acético + volume de sulfóxido dimetílico = 100 %. Os volumes de ácido e de sulfóxido dimetílico foram calculados a partir dos respectivos pesos.

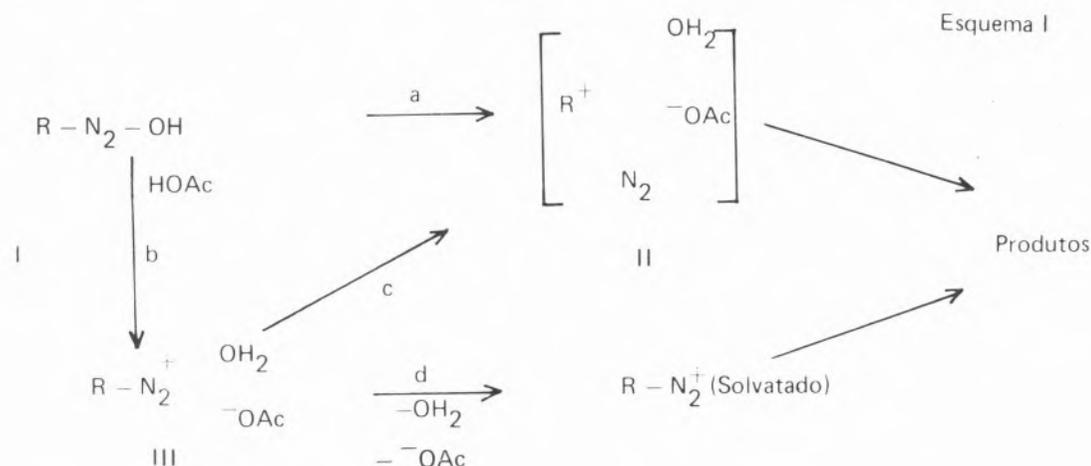
(2) Álcool isobutílico + acetato de isobutilo + álcool s-butílico + acetato de s-butilo + acetato de t-butilo = 100 %.

(3) Os valores indicados para os desvios correspondem às diferenças entre a média e os valores obtidos em cada experiência.

ter-se em conta que:

- Os valores apresentados para o acetato de t-butilo pecam sempre por defeito (cerca de 4 %) como se viu.
- Não é indicado qualquer valor para o álcool t-butílico, devendo contudo salientar-se que este composto se forma sempre numa percentagem significativamente inferior a 5 % do total dos restantes produtos de substituição.
- Não se faz qualquer menção ao produto de eliminação.

Estes erros sistemáticos não alteram, na nossa opinião, o significado dos resultados e, por serem sistemáticos,



não interferem com a interpretação teórica dos mesmos (vide secção seguinte).

6 -- INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Por considerações teóricas baseadas na maior ou menor facilidade de cisão da ligação N—O, é geralmente aceite [3, 8] que a decomposição dos diazo-hidróxidos em meio ácido se dá com adição dum protão para formar o diazo-hidróxido protonado, admitindo-se que a adição do protão e a cisão da ligação azoto-oxigénio sejam simultâneas. Também em outros estudos por nós efectuados [7] se verificou que mesmo para baixas concentrações de ácido a decomposição se dá com protonação.

É controverso contudo se as ligações azoto-carbono se cindem simultaneamente ou se primeiro se cinde a ligação azoto-oxigénio e só posteriormente sofre cisão a ligação carbono-azoto¹ (vide Esquema 1). Nesta últi-

ma hipótese formar-se-ia um ião diazónio associado a uma molécula de água e a um ião acetato, III, e, como os iões diazónio alifáticos são muito instáveis [2, 3], a sua decomposição pode ser tão rápida que conduza à espécie II ou equivalente². Na opinião de outros autores [9] o que determinaria o modo de cisão, síncrono ou assíncrono, seria a estabilidade do ião carbénio resultante, propondo que a cisão seria síncrona nos casos em que se forma um ião carbénio relativamente estável, já que devido à formação duma molécula muito estável a cisão da ligação carbono-azoto é exotérmica.

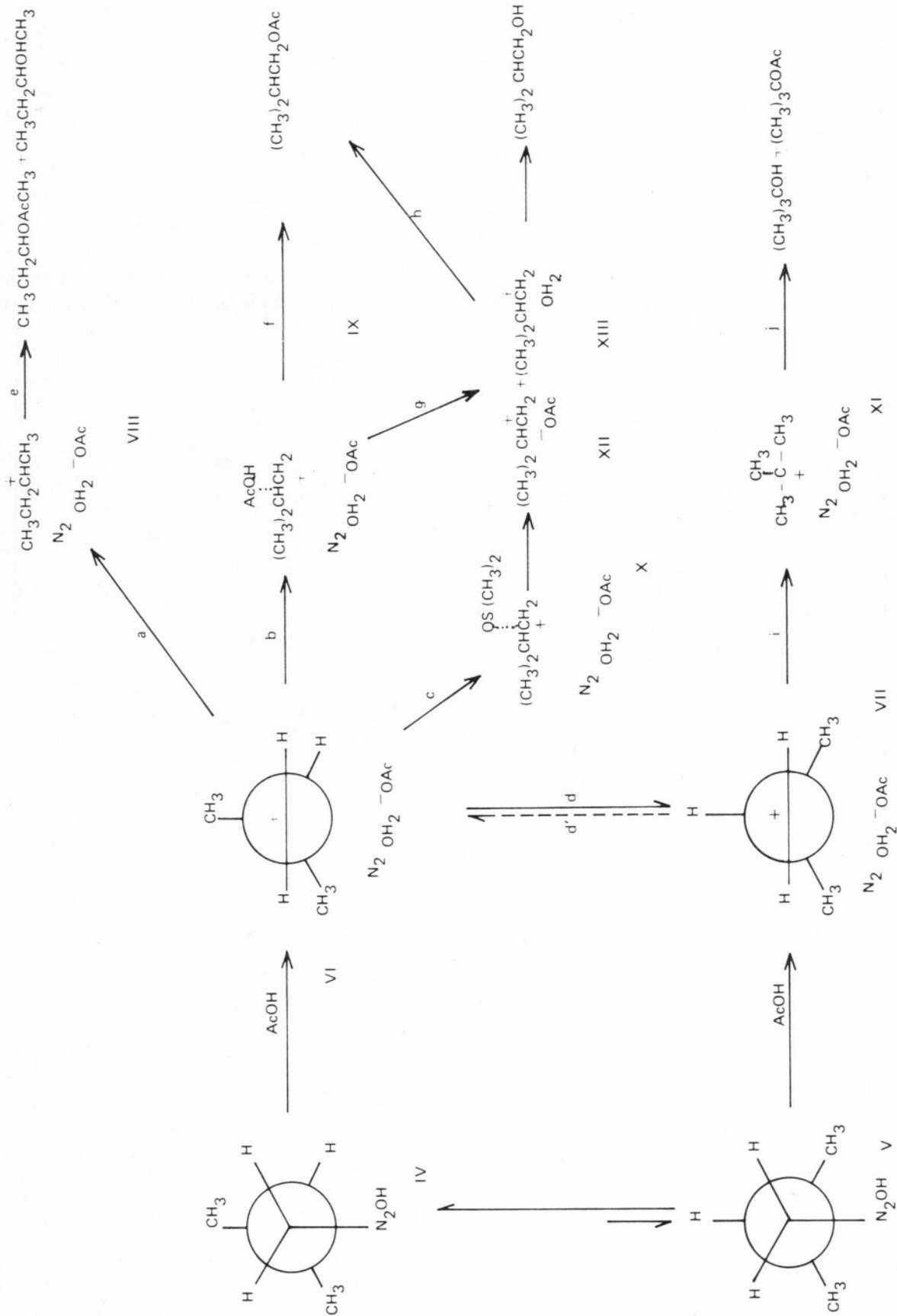
Ao procurar um esquema mecanístico (vide Esquema II) que explicasse os resultados por nós obtidos ba-

seamo-nos nas seguintes considerações:

- Ao aumento da concentração de sulfóxido dimetílico no meio corresponde um desaparecimento brusco (veja-se especialmente o gráfico 1) do rearranjo, tudo se passando como se este solvente inibisse o rearranjo. Proporemos tratar-se dum fenómeno de solvatação.
- Para elevadas concentrações de sulfóxido dimetílico esperar-se-ia uma mais rápida separação das espécies (ião carbénio, água e acetato em II ou ião diazónio, acetato e água em III) dada a elevada constante dieléctrica do meio, o que deveria conduzir a uma maior percentagem de produto intermolecular. Observa-se

(1) Em artigo de revisão [3] E. White propõe uma cisão assíncrona e a formação da espécie II (via b, c, vide esquema I).

(2) A espécie II é considerada [3] como sendo de alta energia, não solvatada, intermédia entre par íntimo (XII ou XIII) e par separado por moléculas de solvente.



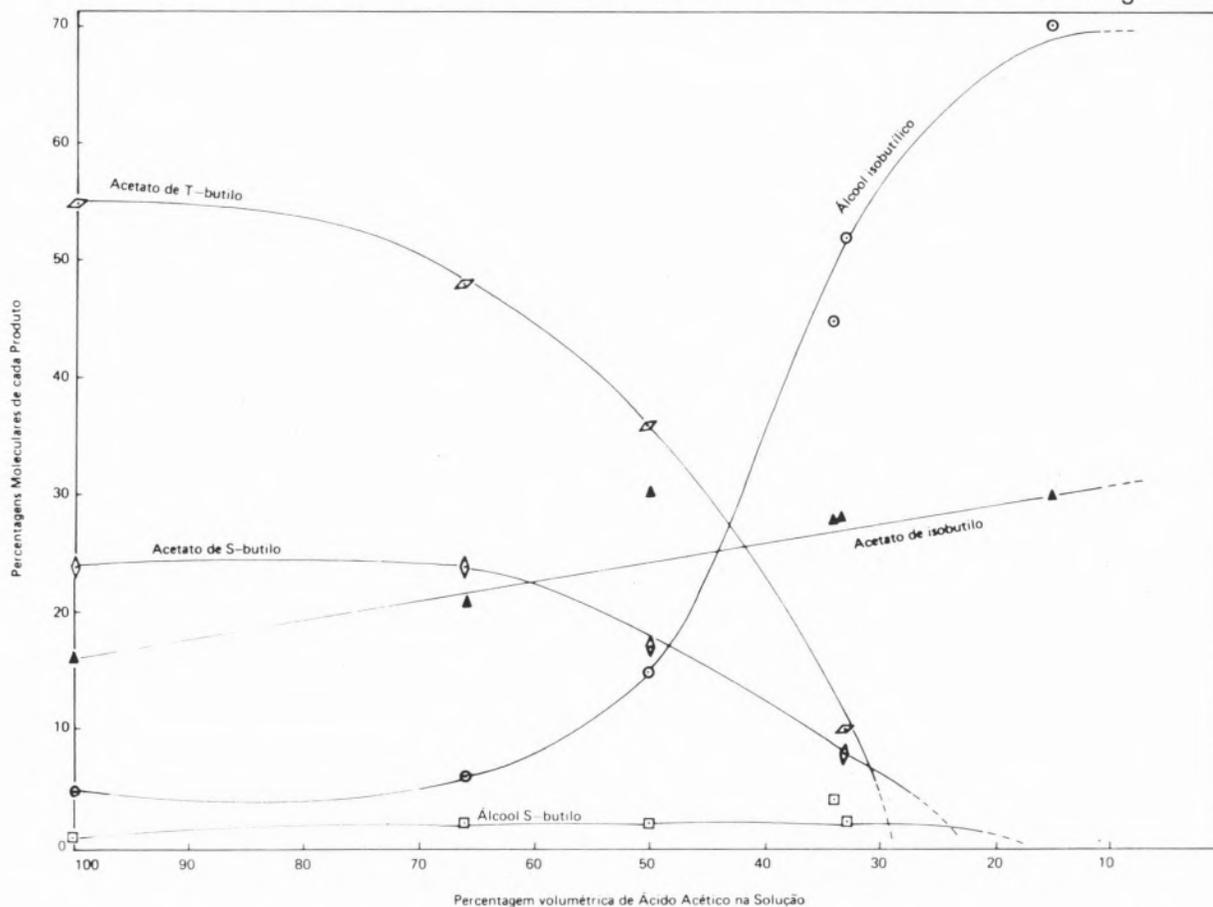
ESQUEMA II

contudo que a percentagem de álcool, produto intramolecular por excelência, se torna máxima, o que na prática requer uma decomposição síncrona ou praticamente síncrona.

- c) Os resultados obtidos nas reacções com elevada concentração de ácido são também passíveis de explicação supondo que a cisão é síncrona.
- d) A tendência actual (também aceite no citado artigo de revisão [3]) consiste em admitir que

comparáveis com os tempos associados a rotações em torno de ligações simples) e determinadas pelas proximidades relativas das moléculas de solvente, do contra-íão (ou água) e dos substituintes no carbono vizinho.

“Para ter na devida conta essas posições relativas há que considerar as conformações mais notáveis do diazo-hidróxido (IV, V) e do ião carbénio (VI, VII) devendo notar-se neste último a disposição relativa do orbital $2p$ vazio do átomo de carbono Sp^2 e do orbital ligante do átomo de carbono vizinho a um grupo $-CH_3$ (em VI) e



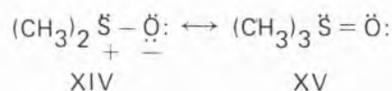
todos os produtos se formam via ião carbénio. O ião carbénio formado na desaminação seria uma espécie de alta energia, curto período de vida e fracamente solvatada [3, 10] (formada quer directamente, quer via III por uma dissociação não assistida pelo solvente [3]) em contraste com os iões carbénio formados na maioria das reacções de solvólise. As reacções consequentes desses iões seriam rápidas (os tempos associados com essas reacções, após a formação inicial do ião, seriam inferiores ou

ao $-H$ (em VII) favorável à migração destes grupos respectivamente segundo *a* e *i*.

Para não complicar desnecessariamente o esquema não se mostram processos de solvatação para a espécie VII (análogos a *b* e *c* para VI) por pensarmos ser muito rápido o processo de rearranjo do ião primário não solvatado para dar o ião terciário; pela mesma razão a interconversão conformacional VII \rightarrow VI será menos provável que VI \rightarrow VII. Não se consideram também para as espécies VIII e XI processos de solvatação análogos aos de VI ou de ataque por solvente análogo ao ataque

a IX, processo *f*. O ataque do ácido às espécies VIII e XI (para dar acetatos) poderá constituir uma razão para as baixas percentagens de álcoois formados com rearranjo; outra razão é o maior afastamento da molécula de água do centro de carga positiva nas espécies VIII e XI.

A hipótese fundamental implícita no esquema consiste em admitir que a solvatação do ião carbénio VI pelo sulfóxido dimetílico (para dar X, processo *c*) se dá muito mais rapidamente e é muito mais forte do que a correspondente solvatação por ácido acético, suprimindo praticamente o rearranjo (processos *a* e *i*) quando a concentração do meio em sulfóxido dimetílico se torna apreciável ou seja entre as percentagens volumétricas de 50 e 70 % daquele solvente. Sabe-se com efeito que o sulfóxido dimetílico é um óptimo solvente de catiões [11] devido à presença dum átomo de oxigénio com elevada carga parcial negativa, como se vê pelas respectivas estruturas de ressonância, XIV e XV:



e pelo alto momento de dipolo (4, 11D). Também devido à ausência de ligações de hidrogénio entre as moléculas de sulfóxido dimetílico é de crer que estas moléculas estejam mais disponíveis que as de ácido para solvatar um ião carbénio.

A supressão de rearranjo causada por solvatação é aceite por HARRIS¹ no seu artigo de revisão [12] sobre reacções de solvólise onde se faz uso da teoria generalizada do par iónico proposta originalmente por WINSTEIN [13].

Nas reacções de decomposição de nitrosoamidas, que seguem mecanismo análogo ao da desaminação, encontram-se também exemplos de participação activa do solvente.

O gradual aumento da razão álcool isobutílico/acetato de isobutilo a partir da concentração de 35 % em volume de sulfóxido dimetílico à medida que a concentração deste solvente no meio da reacção aumenta pode resultar: (a) do gradual desaparecimento de ataque do ácido ao ião carbénio (processo *f*) para dar acetato de isobutilo e (b) principalmente da intervenção simultânea do aumento da constante dieléctrica do meio e da diminuição da carga no carbono devido à solvatação pelo dimetilsulfóxido (vide espécie X), facilitando a separação de iões de sinal contrário. Devido à existência de ligações de hidrogénio entre a água e o solvente

(mas não entre o ião acetato e sulfóxido dimetílico), a molécula de água poderia ficar relativamente retida na proximidade do ião positivo, até colapso provável para dar par íntimo (espécie XIII).

Uma outra possível explicação dos resultados consiste em admitir que: (a) nas regiões de elevada concentração de sulfóxido dimetílico a cisão do diazo-hidróxido seria síncrona com participação do solvente, que facilitaria a cisão da ligação carbono-azoto, conduzindo portanto à espécie X e às consequências já consideradas; (b) nas regiões de elevada concentração de ácido a cisão seria assíncrona, formar-se-iam iões diazónio com as conformações correspondentes aos seus precursores (IV e V), não solvatados e muito susceptíveis a sofrerem rearranjo (o rearranjo pode dar-se com migração de hidreto ou metilo ajudando a cindir concomitantemente a ligação carbono-azoto) para darem espécies semelhantes a VIII e a XI. Nesta hipótese a diminuição da proporção relativa de álcool (aproximadamente 5,5 % na desaminação em ácido puro) dever-se-ia a um maior afastamento da molécula de água no tempo que medeia entre a cisão da ligação azoto-oxigénio e a cisão da ligação carbono-azoto. As baixas energias de activação associadas a todos estes processos [5] tornam realmente possível que haja mudança de mecanismo devido a alteração relativamente pequena das condições em que se efectua as reacções, nomeadamente variações na composição do meio.

A predominante inversão de configuração (84 %) observada na desaminação da α -deutero-butilamina opticamente activa em ácido acético [5], reacção que também é acompanhada de apreciável rearranjo, pode quanto a nós ser explicada por ataque do ácido ao muito pouco estável ião carbénio primário (processos análogos *a* e *b* e *f* no esquema II) pelo lado oposto àquele onde estaria o contra-ião. Os resultados, semelhantes aos nossos, obtidos por aqueles autores ficariam assim explicados, sem necessidade de recorrer à hipótese (5) dum ataque tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ a um ião diazónio formado intermediariamente.

7 – PARTE EXPERIMENTAL

7.1 – Tratamento e concentração dos produtos das reacções de desaminação

(1) Este autor propõe [12] que a solvatação do ião carbénio pelo lado oposto àquele em que está o contra-ião impede o rearranjo (vide equações 38 e 39, no citado artigo).

O balão de reacção é retirado do banho termostático e faz-se passar através da solução uma corrente de azoto para arrastar os vapores nitrosos remanescentes [1, 7, 8]. A corrente gasosa saída do balão atravessa um condensador arrefecido com ar líquido (para reter quaisquer produtos de reacção arrastados pelo gás). Verificou-se quando a mistura de reacção estava livre de vapores nitrosos, fazendo borbulhar a corrente gasosa numa solução a 20 % de iodeto de potássio, pela ausência da cor amarela característica do iodo.

Seguidamente juntou-se ao conteúdo do balão de reacção (cerca de 30 ml) o resultante da lavagem com 30 ml de água (a 3 ± 1 °C) e 30 ml de éter arrefecido do balão de reacção, condensador e outros acessórios. Neutralizou-se o excesso de ácido com uma solução de hidróxido de potássio, o que se efectua muito lentamente e mantendo a temperatura sempre vizinha de 0 °C. Separa-se a fase orgânica da aquosa, sendo esta extraída com 4 ou 5 porções de 60 ml de éter etílico. A fase etérea (todas as fracções reunidas) é extraída por duas vezes com 30 ml de ácido clorídrico 0,4N a baixa temperatura (cerca de 3 °C), para retirar a amina que não reagiu. A fase ácida foi depois extraída com 40 ml de éter etílico, saturada com cloreto de sódio e de novo extraída com 40 ml de éter. A solução orgânica final (todas as fracções etéreas reunidas) é então concentrada por destilação usando duas colunas de fraccionamento em série. A destilação é feita lentamente e no topo da coluna superior colocou-se um funil de decantação com cerca de 20 ml de sulfóxido dimetílico (ponto de ebulição = 189 °C) que gotejava constantemente durante toda a destilação para ir arrastando para a solução remanescente no balão quaisquer produtos de substituição e evitar assim a sua perda.

Consegue-se assim uma solução dos produtos de substituição em sulfóxido dimetílico, na qual a percentagem de éter etílico já é relativamente baixa.

7.2 Testes de controle

Foram usados em todos eles o tratamento descrito em 7.1 e condições de reacção indicadas na secção 3.

Para verificar que o isobutileno não se transforma em qualquer dos produtos de substituição, aquele composto (preparado por desidratação do álcool t-butílico com ácido fosfórico) foi feito passar através de um frasco lavador com ácido fosfórico, em seguida por um frasco lavador com hidróxido de sódio, após o que foi feito borbulhar num balão contendo ácido acético

glacial a $23 \pm 0,5$ °C durante cerca de uma hora. Após tratamento do conteúdo do balão e conseqüente concentração, a análise cromatográfica da solução concentrada não revelou a presença de qualquer dos álcoois e/ou acetatos.

Recebido 15 Março 1978

BIBLIOGRAFIA

- [1] BOTELHO, A. D. C., *Rev. Port. Quím.*, **15**, 71 (1973).
- [2] ZOLLINGER, H., "Azo and Diazo Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.
- [3] WHITE, E.H. e WOODCOCK, D. J., em "Chemistry of the Amino Group" Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1968, p. 440-483.
- [4] a) BOUTLE, D. L. e BUNTON, C. A., *J. Chem. Soc.*, 761 (1961).
b) MOSS, R. A. e LANE, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5655 (1967).
c) WHITE, E. H. e STUBER, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2168 (1963).
- [5] STREITWIESER, A. Jr. e SCHAEFFER, W. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2888 (1957).
- [6] JANKOWSKI, E. J., "Ph. D. Thesis", Universidade de Pittsburgh, 1966.
- [7] BOTELHO, A. D. C., "Ph. D. Thesis", University of Pittsburgh, 1970.
- [8] COHEN, T. e JANKOWSKI, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4217 (1964).
- [9] a) MASKILL, H., SOUTHAM, R. M. e WHITING, M. C., *Chem. Commun.*, 496 (1965).
b) WHITING, M. C., *Chemistry in Britain*, 482 (1966).
- [10] a) CRAM, D. J. e MCCARTHY, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2866 (1957).
b) CIERESZKO, L. S. e BURR, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5431 (1952).
- [11] STANLEY, W. J., ROSENBAUM, E. E. e WOOD, D. C., "Dimethyl Sulfoxide", Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.
- [12] HARRIS, J. M., em "Progress in Physical Organic Chem.", vol. 11 (1974), p. 89-174.

- [13] WINSTEIN, S., CLIPPINGER, E., FAINBERG, A. H., HECK, R. e ROBINSON, G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).
- [14] WHITE, E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6014 (1955).

ABSTRACT

Research was done on the deamination by nitrous acid of isobutylamine in acetic acid and in mixtures of acetic acid and dimethylsulfoxide. The relative proportions of the products were determined by gas chromatography. A mechanism is proposed to explain the variation of those proportions when the composition of the reaction media is changed.



A FREE-ELECTRON MODEL FOR THE DELOCALIZATION ENERGIES OF ANNULENES

A one-dimensional free-electron theory with a harmonic potential is set up to calculate delocalization energies of cyclic polyenes. The only parameters in this theory are the harmonic-potential amplitude, V_0 , and the chain length, L . Delocalization energies of cyclic polyenes are calculated as the differences between their ground state energies and those of the analogous linear polyenes. Results are presented for the series of cyclic polyenes up to [40] annulene. These results are compared with those obtained by other authors with more elaborated methods. The use of these calculations to interpret the aromaticity of annulenes is discussed. It is concluded that the general trends of the aromatic and anti-aromatic properties of the annulenes may be explained to a considerable extent by means of the very simple model proposed.

1 — INTRODUCTION

A very considerable amount of work has been dedicated to the understanding of the concept of aromaticity, its experimental introduction and its theoretical background. The origin of the term is uncertain but by 1925 ROBINSON [1] had recognized clearly the need for the concept of aromaticity in order to explain the electronic properties of certain compounds. ROBINSON [1] considered that the enhanced stability shown by these compounds was due to the association of the six valence electrons in benzene and its derivatives, the "aromatic sextet". This idea of an aromatic sextet was later included in the famous Hückel ($4n + 2$) rule [2] which states that those monocyclic, planar systems of trigonally hybridized atoms which contain $(4n + 2)$ π -electrons will possess relative electronic stability. One of the recurring difficulties around the concept of aromaticity is the identification of precisely what experimental facts one is trying to explain. The chemical stability is, in itself, too vague a concept for any theory to be checked against it. DEWAR [3, 5] and BRESLOW [6, 7] interpreted this stability in terms of the heats of formation. A cyclic compound is then considered aromatic if the electronic delocalization brings about a negative contribution to the heats of formation. This will be discussed at greater length below.

The aromatic character of some cyclic conjugated hydrocarbons and especially the contrasting properties of $[4n]$ and $[4n + 2]$ annulenes produces some very striking effects in their magnetic properties [8, 9]. The magnetic susceptibility or the NMR chemical shift is best understood in terms of the ring current induced in the molecule by an external magnetic field [10-13].

When a molecule is placed in a magnetic field this perturbs the electron system in such a way as to create a flow of electronic currents which for cyclic conjugated hydrocarbons may usefully and simply be described by the ring current [12]. The current has two terms: the diamagnetic current corresponds to the classical Larmor precession of the whole π -electron cloud; the paramagnetic current depends on the contributions from the excited states of the molecule [14]. For $[4n + 2]$ annulenes there are no low-lying excited-states and hence the paramagnetic part of the ring current is small. This results in the molecule being strongly diamagnetic, which shows up as an exaltation of the diamagnetic susceptibility of the molecule as a whole and of the NMR chemical shifts of its constituent parts.

The link between this behaviour of the magnetic properties and the chemical stability discussed before is probably to be found in the fact that both correlate with the HOMO-LUMO separation (i.e. the energy difference between the Highest-Occupied Molecular-Orbital and the Lowest-Unoccupied Molecular-Orbital). In fact the HOMO-LUMO separation may be related to the reactivity of the molecule [15].

2 – DELOCALIZATION ENERGY

The idea that, in an aromatic hydrocarbon, the π -electrons cannot in any reasonable way be associated with individual bonds reflects itself in valence bond theory in the fact that several Kekulé structures may be written for each molecule. The energy gained from writing the wave function as a linear combination of the functions associated with each individual structure as compared with the energy of one of these structures is called resonance energy. This name comes from the fact that the simplified form of valence bond theory normally used in these calculations (involving *only* these 'singly-excited' Kekulé structures) is known as resonance theory. In molecular orbital theory this same fact is reflected in a set of molecular orbitals which in themselves, or after a transformation, cannot be clearly associated with individual bonds. Comparison of the energy of this system with that of a similar system but with localized bonds will lead to a delocalization energy. The immediate difficulty here is defining such a reference system for comparison which is close enough to the original system for the energy difference to be associated with the delocalization effect alone.

Direct comparison between a cyclic polyene and its linear-polyene analogue is not straightforward since bond lengths change. For this reason DEWAR and co-workers [3-5] calculate their resonance energies from expressions in which a number of parameters representing energies associated with certain features of the molecule were adjusted to fit experimental results. In this way they compensated for the energy of compression and extension of single and double bonds relative to the bond lengths observed in cyclic polyenes.

FIGEYS [16, 17] has used the LCAO-BETA [18] method to calculate π -electron energies and σ -compression energies and from these has estimated the delocalization energies of annulenes by a method which has some resemblance to that of Dewar.

In the next section we show how a simple free-electron model may be applied in order to understand the delocalization energies of annulenes. We use simple free-electron models to calculate the energies of cyclic and linear polyenes and estimate delocalization energies as the difference between the two.

3 – FREE-ELECTRON MODEL FOR DELOCALIZATION ENERGIES

Simple one-dimensional, quasi-free-electron models for linear and cyclic polyenes are compared to estimate the gain in energy which results from cyclization. This gain in energy is identified with the delocalization energy of the cyclic polyene.

The alternating single and double bonds are simulated by a harmonic potential with negative lobes in the regions of double bonds. For linear polyenes, an extra bond length is added at each end. For cyclic polyenes (the annulenes), a periodic boundary condition is applied. The one-dimensional Schrödinger equation to be solved reads.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi}{ds^2} + (V_0 \cos \frac{2\pi}{L} m s - E) \psi = 0$$

where s is a length coordinate varying in $[0, L]$, m is the number of double bonds and V_0 is the amplitude of the harmonic potential. The wavefunction ψ_k (state k) is written as a linear combination of trigonometric functions,

$$\psi_k = \sum_{\nu=1} C_{\nu}^{(k)} \cos \nu \phi + \sum_{\nu'=1} S_{\nu'}^{(k)} \sin \nu' \phi$$

with

$$\phi \equiv \frac{s}{L} \pi, \quad \phi \in [0, \pi]$$

For annulenes, the coefficients $C_{\nu}^{(k)}$ are determined from the system of linear equations

$$\begin{cases} (q \mu^2 - E_k) C_{\mu}^{(k)} + V_0 \frac{1}{2} (C_{m-\mu}^{(k)} + C_{m+\mu}^{(k)}) = \nu & \mu < m \\ (q m^2 - E_k) C_m^{(k)} + V_0 \frac{1}{2} (2C_0^{(k)} + C_{2m}^{(k)}) = \nu & \mu = m \\ (q \mu^2 - E_k) C_{\mu}^{(k)} + V_0 \frac{1}{2} (C_{\mu-m}^{(k)} + C_{m+\mu}^{(k)}) = \nu & \mu > m \end{cases}$$

with $q = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ and E_k is the energy of the k -level. Similarly the coefficients $S_{\nu}^{(k)}$ are determined from

the system of linear equations

$$\begin{cases} (q \mu^2 - E_k) S_\mu^{(k)} + V_0 \frac{1}{2} (S_{m+\mu}^{(k)} - S_{m-\mu}^{(k)}) = 0 & \mu < m \\ (q m^2 - E_k) S_m^{(k)} + V_0 \frac{1}{2} S_{2m}^{(k)} = 0 & \mu = m \\ (q \mu^2 - E_k) S_\mu^{(k)} + V_0 \frac{1}{2} (S_{\mu-m}^{(k)} + S_{\mu+m}^{(k)}) = 0 & \mu > m \end{cases}$$

We get two families of solutions, cos-and sin-type functions, which alternate in the spectrum of energies.

For linear polyenes an infinite-potential boundary condition is applied. When the origin of the coordinates is taken at one end of the potential well, only sin-type functions are allowed. The coefficients $S_\nu^{(k)}$ and the energies E_k are obtained from the system of linear equations

$$(q \mu^2 - E_k) S_\mu^{(k)} - \sum_{\nu} \frac{8 \mu \nu (2m+1) V_0 / \pi}{[\mu^2 - (2m+1)^2 - \nu^2] - 4\nu^2 (2m+1)^2} S_\nu^{(k)} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots$$

where the summation \sum_{ν} extends over all ν of the same parity as μ , m is the number of double bonds and q' is a parameter, $q' = (\hbar^2 \pi^2 / 2m_0 L^2)$.

The standard bond length for a cyclic polyene was taken, $\ell = 140$ pm. Hence, the parameter L for cyclic polyenes is given the value $m \times 2\ell$. From previous experience [19, 20] it was expected that a reasonable value for the harmonic potential V_0 was 2.40 eV. The choice of the bond lengths for the linear polyenes is arbitrary to a point. Typical values may be obtained from the bond lengths in butadiene [21], $\ell_2 = 133.7$ and $\ell_1 = 148.3$ pm, but these values change slightly from molecule to molecule.

For propylene it is [22] $\ell_1 = 150.1$ pm and $\ell_2 = 133.6$ pm. In free-electron models for linear polyenes it is common practice to extend the potential well at each end of the hydrocarbon chain. To appreciate the effects of varying the extensions of the hydrocarbon chains and of varying the harmonic potential V_0 , some trial calculations of the first (vertical) excitation energies of a number of linear polyenes were run. The results are shown in Table I, along with the respective experimental values.

As a result of comparing the calculated values listed in the last six columns of Table I with their respective experimental values, it was decided to adopt $V_0 = 2.40$ eV with a chain-length increase of one bond length at each end. To achieve the finer tuning of the calculated values, an average bond-length of $2\ell = 283$ pm was assumed, which is well within the expected distension of the bonds in linear polyenes when compared with the assumed $2\ell = 280$ pm for the

cyclic polyene.

The free-electron theory outlined above, with the choice of parameters described, is now applied to linear and cyclic polyenes with a number, m , of double bonds running from 2 to 20.

4 – RESULTS AND DISCUSSION

We define the delocalization energy of a cyclic polyene as the difference between its ground-state energy and that of the associated linear polyene. These energies are calculated by use of free-electron models as described in section 3, with such simple models we avoid introducing fitting parameters which make the theoretical interpretation of the results less certain. The choice of magnitudes for the few parameters required in our model was described above. The value adopted for the harmonic potential is not crucial as the same value is used for both the linear and cyclic models.

Probably more important for the fine analysis of the results is the choice of the amount of bond compression. From known experimental geometries it was expected that this compression (of single bond-length plus double bond length) would be of the order of 2 to 4 pm.

The final choice of 3 pm was made for best fit to the experimental excitation-energies of a large number of linear polyenes, as discussed above (see Table I).

Table II lists the results of such energy calculations for polyene systems containing up to 40 π -electrons.

For the annulenes lower in the series it is clear that they are predicted to satisfy the $[4n+2]$ -Hückel rule. On the other hand $[4n]$ annulenes are predicted to have a negative delocalization energy ("anti-aromaticity"), i.e., the annulene is predicted to have an electronic energy higher than its linear polyene analogue. For the annulenes higher in the series definite conclusions are more difficult to draw. Molecules in the $[4n+2]$ -category still have delocalization energies above those in the $[4n]$ -family, but the differences become small. For practical purposes the only result which might be tentatively derived from these results is that the contrast in the behaviour of $[4n+2]$ and $[4n]$ annulenes becomes less marked as one goes up in the series.

This should be related with the bond alternation observed for the $[4n]$ annulenes due to Jahn-Teller or, more correctly, RENNER [24]-type distortion and also for the higher $[4n+2]$ annulenes [25, 27].

Recently, the bond alternation observed for higher

Table I
First excitation energies of linear polyenes (nm)

Number of double bonds m	Experimental (†)	Adopted Parameters (#)	Calculated					
			Half bond length at each end (2ℓ = 280 pm)			One bond length at each end (2ℓ = 280 pm)		
			V ₀ = 1.20 eV	V ₀ = 2.40 eV	V ₀ = 3.60 eV	V ₀ = 1.20 eV	V ₀ = 2.40 eV	V ₀ = 3.60 eV
2	217-235	228.2	187	169	152	292.6	265.5	241.5
3	260-282	282.0	283	264	206	393.9	334.4	302.7
4	295-308	323.1	368	296	243	487.0	410.8	349.8
5	326-348	355.0	442	339	268	572.6	466.5	386.1
6	352-371	380.0	508	372	286	651.2	513.3	414.2
7	374-403	400.0	565	397	298	723.2	552.6	436.1
8	396-422	414.4	615	417	307	789.3	585.7	453.2
9	413-447	430.3	658	433	314	849.8	614.0	467.7
10	432-461	437.3	697	445	319	902.7	632.4	472.0
11	449-473	448.7	730	455	323	956.2	657.2	486.3
12	461-482	456.3	759	464	326	1002.8	674.3	493.5

(†) see ref. [23]

(#) V₀ = 2.40 eV; bond length, 2ℓ = 283.3 pm

Table II
Free-electron-model energies for linear and cyclic systems (eV)

m	Total energy		Delocalization energy	Delocalization energy per electron
	cyclic	linear		
2	6.8204	5.6380	- 1.1824	- 0.2956
3	7.1796	8.1718	+ 0.9922	+ 0.1654
4	10.8280	10.6990	- 0.1290	- 0.0161
5	12.8022	13.2252	+ 0.4230	+ 0.0423
6	15.7620	15.7522	- 0.0098	- 0.0008
7	18.1434	18.2822	+ 0.1388	+ 0.0099
8	20.8820	20.8208	- 0.0612	- 0.0038
9	23.4002	23.3918	- 0.0084	- 0.0005
10	26.0576	25.9404	- 0.1172	- 0.0059
11	28.6270	28.5224	- 0.1046	- 0.0047
12	31.2528	31.1166	- 0.1362	- 0.0057
13	33.8422	33.7172	- 0.1250	- 0.0048
14	36.4552	36.3224	- 0.1328	- 0.0048
15	39.0542	38.9306	- 0.1236	- 0.0041
16	41.6616	41.5412	- 0.1204	- 0.0038
17	44.2620	44.1538	- 0.1082	- 0.0032
18	46.8674	46.7670	- 0.1004	- 0.0028
19	49.4702	49.3802	- 0.0900	- 0.0023
20	52.0746	51.9894	- 0.0852	- 0.0021

[4n + 2]-annulenes has been related to the instability [28] of the Hartree-Fock solutions for the π-electron model. FENTON [29] suggests that bond alternation is due to an Overhauser charge density wave.

HARRIS and FALIKOV [30], however, contend that, when the physical values are taken for the input parameters, charge density wave ground states do not exist and that spin density wave functions do not exhibit bond alternation. Bond alternation, but a very weak one, is found only for the normal ground states wave functions whose energies are higher than the spin density wave ones. More recently, the work of TOYOTA et al. [31] appears to indicate that the presence of a charge density wave will necessarily lead to bond alternation, i.e., the lattice of conjugated hydrocarbons is sufficiently soft to feel that effect.

Notice that in the current model a decrease in the delocalization energies of the higher annulenes is obtained *without* forcing the bond alternation by, for example, appropriate adjustment of the one-electron potential. These general trends of the calculated delocalization energies are more easily seen in fig. 1 where the [4n + 2]- and [4n]- series are drawn separately. For comparison, results reported by DEWAR and GLEICHER [4] and by FIGEYS [17] are also plotted. The more important disagreement between these different calculations

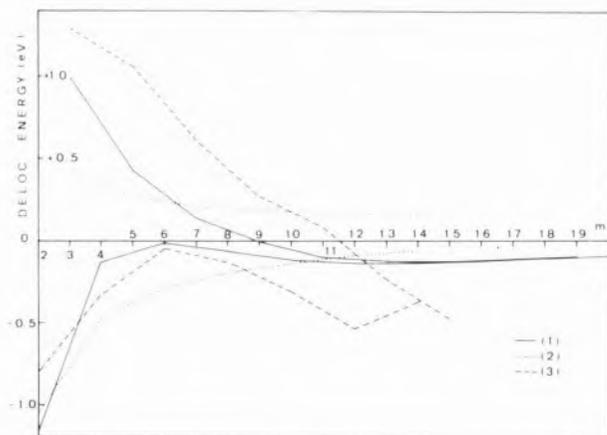


Fig. 1
Delocalization energies of $[4n+2]$ - and $[4n]$ -annulenes as a function of the number of double bonds, m .
(1) This work; (2) FIGEYS [13]; (3) SPO method, DEWAR and GLEICHER [4]

concerns the behaviour of $[4n+2]$ annulenes higher in the series. FIGEYS [17] method predicts a steady delocalization energy while DEWAR and GLEICHER [4] and the work reported here do not allow such a conclusion to be drawn. It is very difficult to find hard experimental evidence to decide on the validity of these results for our calculations refer to model systems with idealized geometries and experimentalists have to deal with real molecules. These may be non-planar or conclusions may have to be drawn from some of their derivatives when the annulene itself is too hard to synthesize and isolate.

For benzene SALEM [32] gives a resonance energy of 1.56 eV while DEWAR and DE LLANO [33] give a value of 0.869 eV, both results being derived from thermochemical data. This compares with the value of 0.992 eV calculated by the method reported here. It should be noted that, if the calculation of DEWAR and GLEICHER [4] referred to above and plotted for comparison in fig.1 were repeated using DEWAR and DE LLANO'S [33] more recent estimate for the resonance energy of benzene, a correction of $m \times (-0.150)$ eV would be introduced into those results, thereby changing completely the appearance of this figure. This is a good example of the effects which may be obtained by fitting parameters, especially when they are adjusted to quantities which are not immediately attainable experimentally as is the case with resonance energies. Thermochemical data on [18] annulene [34] suggest an important delocalization

energy which was estimated by DEWAR and DE LLANO [33] to be 0.12 eV. Our model predicts a delocalization energy close to zero for this molecule while the estimates of FIGEYS [16] and DEWAR and GLEICHER [4] vary from 0.185 eV to 0.382 eV.

5 - CONCLUSIONS

On the strength of the calculations reported, it is concluded that the aromatic or anti-aromatic properties of cyclic polyenes may be interpreted in a semi-quantitative way via a simple model of quasi-free-electrons. The model adopted involves no parameters which have been adjusted to fit any of the delocalization energies being calculated.

Excitation energies of linear annulenes are used to select the bond distortion of linear vs. cyclic polyenes. A standard bond length of 140 pm is used for the cyclic polyenes while 141.5 pm is assumed for the linear ones. A conventional value of 2.40 eV for the harmonic potential V_0 is used throughout. The delocalization energies calculated by this method compare very favourably with those obtained by DEWAR and GLEICHER [4] by use of a number of parameters which were fitted to experimental heats of formation.

Discrepancies that remain are difficult to evaluate for lack of the reliable experimental data.

ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to thank Dr. R. B. Mallion for helpful discussions and comments on the contents of an earlier draft of the present manuscript.

Financial support from INIC (Lisboa) is gratefully acknowledged.

(Received 16. Oct. 1978)

REFERENCES

- [1] ARMIT, J. W. and ROBINSON, R., *J. Chem. Soc.*, **125**, 1604 (1927).
- [2] HÜCKEL, E., *Z. Physik*, **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931).
- [3] CHUNG, A. L. H. and DEWAR, M. J. S., *J. Chem. Phys.*, **42**, 756 (1965).

- [4] DEWAR, M. J. S. and GLEICHER, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 685 (1965).
- [5] DEWAR, M. J. S., in "Aromaticity", The Chem. Soc. (London), Special Publication No.21, 1967 p. 177.
- [6] BRESLOW, R., *Chem. Eng. News*, 90 (June 28, 1965).
- [7] BRESLOW, R., BROWN, J. and GAJEWSKI, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4383 (1967).
- [8] LONGUET-HIGGINS, H. C., in "Aromaticity", Special Publication N^o 21, The Chemical Society, London, 1967, p.109.
- [9] POPLE, J. A. and UNTCH, K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4811 (1966).
- [10] PAULING, L., *J. Chem. Phys.*, **4**, 673 (1936).
- [11] LONDON, F., *J. Physique Radium*, **8**, 397 (1937).
- [12] ATKINS, P. W. and GOMES, J. A. N. F., *Molec. Phys.*, **32**, 1036 (1976).
- [13] COULSON, C. A., GOMES, J. A. N. F. and MALLION, R. B., *Molec. Phys.*, **30**, 713 (1975).
- [14] VAN VLECK, J. H., "Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford, 1932.
- [15] FUKUI, K., *Topics in Curr. Chem.*, 15/1, 1 (1970).
- [16] FIGEYS, H. P., *Tetrahedron*, **26**, 4615 (1970).
- [17] FIGEYS, H. P., *Tetrahedron*, **26**, 5225 (1970).
- [18] FIGEYS, H. P. and DEDIEU, P., *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, **9**, 82 (1967).
- [19] GOMES, J. A. N. F., D. Phil. Thesis, Oxford, 1976.
- [20] BAER, F., KUHN, H. and REGEL, W., *Z. Naturforsch.*, **22a**, 103 (1966).
- [21] MURREL, J. N. and HARGET, A. J., "Semi-Empirical Self-Consistent-Field Molecular-Orbital Theory of Molecules", John Wiley Sons Ltd., 1972.
- [22] LIDE, D. R. and CHRISTENSEN, D., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1374 (1961).
- [23] BÄR, F., HUBER, W., HANDSCHIG, G., MARTIN, H. and KUHN, H., *J. Chem. Phys.*, **32**, 470 (1960).
- [24] RENNER, R., *Z. Phys.*, **92**, 172 (1934).
- [25] HAIGH, C. W. and SALEM, L., *Nature*, **196**, 1307 (1962).
- [26] HADDON, R. C., HADDON, V. R. and JACKMAN, L. M., *Topics in Current Chemistry*, **16**, 103 (1971).
- [27] COULSON, C. A., O'LEARY, B. and MALLION, R. B., "Huckel Theory for Organic Chemists", Academic Press, London, 1978, pp. 79-81 and 172.
- [28] CIZEK, J. and PALDUS, J., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3976 (1967).
- [29] FENTON, E. W., *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1427 (1968).
- [30] HARRIS, R. H. and FALIKOV, L. M., *J. Chem. Phys.*, **51**, 5034 (1969).
- [31] TOYOTA, A., TANAKA, T. and NAKAJIMA, T., *Int. J. Quantum Chem.*, **10**, 917 (1976).
- [32] SALEM, L., "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems". Benjamin, New York, 1966.
- [33] DEWAR, M. J. S. and DE LLANO, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 789 (1969).
- [34] BEEZER, A. E., MORTIMER, C. T., SPRINGALL, D. H., SONDHEIMER, F. and WOLOVSKY, R., *J. Chem. Soc.*, 216 (1965).

RESUMO

Propõe-se uma teoria unidimensional de electrões livres sob um potencial harmónico para o cálculo de energias de deslocalização de polienos cíclicos. Os únicos parâmetros desta teoria são o potencial harmónico V_0 e o comprimento de cadeia, L . As energias de deslocalização dos polienos cíclicos são calculadas pela diferença entre as energias dos seus estados fundamentais e as dos correspondentes polienos lineares. Apresentam-se os resultados dos cálculos para a série de anulenos até ao [40] anuleno e comparam-se com resultados obtidos por outros autores, com métodos mais elaborados. Discute-se a aplicação destes cálculos na interpretação da aromaticidade dos anulenos. Conclui-se que as tendências gerais da aromaticidade e anti-aromaticidade dos anulenos podem ser razoavelmente bem explicadas por um modelo tão simples como o que aqui é proposto.

tan thermocouple located near the pellet, without touching it. The copper cylinder was placed inside a long stainless steel can which was then immersed in a liquid nitrogen cryostat. All connections from the cell to the measuring apparatus came along the stainless steel can and through a cap. Conductivity wires were duly grounded. The heating resistor was connected to a Variac potentiometer. In this way, a given temperature could be reached and stabilized before doing a conductivity measurement. In fig. 1, we plot $\log \sigma$ vs $1/T$ for average values taken from measurements made as the temperature was being lowered and from measurements made as the temperatures were increasing. The reproducibility was good.

Various attempts to measure the ionic and the electronic transport numbers were made without complete success. In fact, several attempts to use Tubandt's method [3], which consists on the measurement of the weight changes in a series of electrolyte pellets, placed against each other upon passage of current, resulted in the formation of silver filaments across the pellets, dropping the resistance drastically. From this experiments, we could, however, estimate the ionic transport number to be close to 1. Also the application of an electron blockade [4], consisting of an AgI pellet inserted in the measuring circuit, placed against the pellet of the silver complex salt, did not cause reduction on the conductivity. On the contrary, it enhanced it, probably by facilitating the injection of silver ions in the sample pellet.

Silver ion selective electrodes were also made from this material, with almost nernstian response [5]. Such electrodes are in general very reproducible and stable, with slopes of the order of -55 mV per decade in silver ion concentration.

3 - DISCUSSION

As it can be concluded from the previous section and as it can be seen from fig. 1, this silver salt fits in the general pattern of an ionic conductor, the silver ion being the charge carrier.

Its conductivity follows the well known expression [6]

$$\sigma = n q \mu = \frac{n q^2 \nu a^2}{kT} e^{-E_m / kT} \quad (1)$$

n is the concentration of defects, q is the charge of the ion and μ , the mobility which is given by

$$\mu = \frac{q \nu a^2}{kT} e^{-E_m / kT} \approx A e^{-E_m / kT} \quad (2)$$

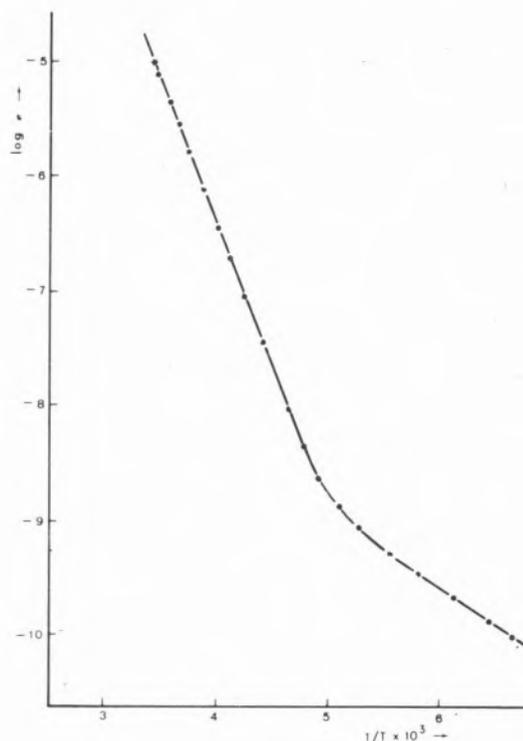


Fig. 1
Temperature dependence of the electrical conductivity of the silver salt of silver malonitriledithiolate, $\log \sigma$ vs. $1/T$ plot

with ν , the jumping frequency, a , the lattice constant, k , the Boltzmann constant and E_m , the activation energy for migration. The concentration, n , of charged pairs, Schottky or Frenkel defects, depends exponentially on the temperature,

$$n = B e^{-E_f / 2kT} \quad (3)$$

E_f , being the potential barrier for the formation of a pair.

The pre-exponential factor for the mobility is in general several orders of magnitude higher than that of the concentration of defects. Therefore, in the intrinsic region, where the concentration of defects is high compared to the impurity concentration, the slope of a $\log \sigma$ vs $1/T$ plot is given by $(E_m + E_f/2) / k$, while in the lower temperature region, the slope is essentially E_m/k . From the plot in fig. 1 we get $E_m = 0.13$ eV and $E_f = 0.71$ eV.

We can also estimate the concentration of defects, approximately given by the inverse of the pre-exponential factor in the expression for n . This is of the order of $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$.

REFERENCES

- [1] ALCACER L. and MAKI, A. H., *J. Phys. Chem.*, **78**, 215 (1974).
- [2] WERNET, H. and BAHR, G., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **9**, 740 (1970).
- [3] HEYNE, L., *Electrochimica Acta*, **15**, 1251 (1950).
- [4] BARTKOWICZ, I. and MROWEC, S., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **49**, 101 (1972).
- [5] ALCACER, L., ALMEIDA, R. A., BARBOSA, M. R. and MARZAGÃO, M. F., *Rev. Port. Quím.*, **15**, 192 (1973).
- [6] KITTEL, C., "Introduction to Solid State Physics", 4th Ed. John Wiley, 1971.

RESUMO

O estudo da condutividade eléctrica do sal de prata do maleo-nitrioditiolato de prata mostra que este composto é um condutor iónico com valores da condutividade da ordem de $6,8 \times 10^{-6}$ (ohm. cm)⁻¹ à temperatura ambiente. A partir dos resultados experimentais, pode estimar-se em 0,13 eV, a energia de activação para a migração iónica e em 0,71 eV a altura da barreira de potencial para a formação de defeitos.

M. JOAQUINA S. A. AMARAL

M. ISABEL A. OLIVEIRA

Centro de Investigação em Química
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
Portugal



L-CYSTINE DERIVATIVES. SYNTHESIS OF T-BUTYL AND BENZHYDRYL ESTERS OF NN'-BIS- PHTHALOYL-L-CYSTINE

The preparations of NN'-bis-phthaloyl-L-cystine bis-t-butyl ester and NN'-bis-phthaloyl-L-cystine bis-benzhydryl ester are described. Removal of the N-protecting group from the t-butyl ester gave L-cystine bis-t-butyl ester, but attempts to remove the N-protecting groups from the benzhydryl ester were unsuccessful.

The possibility of preparing *L*-cystine bis-*t*-butyl ester and *L*-cystine bis-benzhydryl ester by removing the *N*-phthaloyl group from the corresponding fully protected derivatives of *L*-cystine has been investigated. *NN'*-Bis-phthaloyl-*L*-cystine bis-*t*-butyl ester has been synthesized by the procedure described by TASCHNER *et al.* [1] for other amino-acids which involves treatment of the *N*-protected amino-acid with *t*-butyl acetate and aqueous perchloric acid. The *N*-phthaloyl group was removed by the action of hydrazine in excess at room temperature, as described in the literature [2] for other derivatives, and *L*-cystine bis-*t*-butyl ester was obtained. *NN'*-Bis-phthaloyl-*L*-cystine bis-benzhydryl ester has been prepared by the procedure applied by HISKEY *et al.* [3] to the synthesis of *N*-phthaloylglycine benzhydryl ester. Attempts to remove the *N*-phthaloyl group from this cystine derivative were unsatisfactory; an excess of hydrazine at room temperature failed to react with the compound which was recovered unchanged while hydrazine in boiling methanol appeared to cause strong decomposition of the compound.

EXPERIMENTAL

The purity of all compounds was confirmed by t.l.c. on kieselgel 60 F₂₅₄, usually in the two systems benzene-chloroform-ethanol (12:12:1) and chloroform-methanol (9:1). Compounds were revealed by the (NH₄)₂SO₄-H₂SO₄ method [4]. Evaporations and concentrations were all carried out under reduced pressure with a rotary evaporator. Extracts were dried over magnesium sulphate. Optical rotations were measured with a Bellingham and Stanley Pepol 66 polarimeter. N.m.r. spectra were recorded at 33 °C with a Perkin-Elmer R32 90 MHz spectrometer. The microanalyses were carried out by Dr. Ilse Beetz (Kronach, Germany).

NN'-Bis-phthaloyl-*L*-cystine was prepared by the procedure of NEFKENS *et al.* [5], using a 5% excess of *N*-ethoxycarbonylphthalimide and *NN'*-dimethylformamide to improve the solubility of the *L*-cystine.

NN'-Bis-phthaloyl-*L*-cystine bis-*t*-butyl ester. To a suspension of *NN'*-phthaloyl-*L*-cystine (1.00 g; 0.002 mol) in *t*-butyl acetate (20 ml) was added aqueous 60% perchloric acid (0.086 g; 0.0005 mol). The clear solution obtained was kept at room temperature with occasional stirring for three days. After addition of ethyl acetate (40 ml), the solution was washed (1M aqueous sodium hydrogen carbonate and water), dried, and evaporated,

yielding an oil which solidified on trituration with light petroleum (40–60 °C). Crystallisation from methanol gave a solid material (0,5 g) which by chromatographic analysis was shown to be a mixture of two components. Chromatography on a column of silica gel (7.0 g) and elution with chloroform yielded the diester chromatographically homogeneous (0.36 g; 29 %), m.p. 129–131 °C, $[\alpha]_D^{20} -286.4^\circ$ (c 1.00 in CHCl_3), τ (CDCl_3) 1.90–2.60 (8H, complex, C_6H_4), 4.60–5.00 (2H, t, CH) 6.39–6.70 (4H, d, CH_2), 8.30–8.70 (18H, s, Bu^t) (Found: C, 58.5; H, 5.7; N, 4.4; S, 10.1. $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ requires C, 58.8; H, 5.3; N, 4.6; S, 10.5).

L-Cystine bis-t-butyl ester. *NN'*-bis-phthaloyl-*L*-cystine bis-*t*-butyl ester (0.612 g, 0.001 mol) was dissolved in ethanol (2.5 ml) containing hydrazine hydrate (0.125 g; 0.0025 mol). The yellow solution was stirred at room temperature for 18 h during which time the phthalazine precipitated out. The solid was filtered and the filtrate was evaporated to dryness. The oily residue obtained was dissolved in a mixture of ether (15 ml) and aqueous 1*M*-sodium hydrogen carbonate (5 ml). The organic layer was washed with saturated aqueous sodium chloride, dried and evaporated to yield a chromatographically homogeneous oil (0.15 g; 43 %) which was chromatographically identical with a sample of *L*-cystine bis-*t*-butyl ester obtained by direct esterification of *L*-cystine [6].

NN'-Bis-phthaloyl-*L*-cystine bis-benzhydryl ester. To a solution of benzhydrol (1.93 g; 0.0104 mol) in dry benzene was added *NN'*-bis-phthaloyl-*L*-cystine (2.50 g; 0.005 mol) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.09 g; 0.0005 mol). The mixture was refluxed for 24h under a Dean-Stark trap. A small precipitate was filtered and the cooled filtrate was extracted successively with aqueous 0.1*M* – sodium hydrogen carbonate and saturated aqueous sodium chloride, dried, and evaporated to dryness. The residue was triturated with light petroleum

(b.p. 40–60 °C), giving a solid (2.8 g; 67 %) m.p. 76 °C (softening from 64 °C). Two recrystallisations from ethyl acetate-light petroleum (b.p. 40–60 °C) followed by another two from ethyl acetate-ethanol, gave the pure ester, m.p. 112–114 °C (2.1 g; 55 %), $[\alpha]_D^{20} -210.0^\circ$ (c 1.00 in CHCl_3), τ (CDCl_3) 2.20–2.40 (8H, complex, C_6H_4), 2.40–2.78 (20H, complex, Ph), 3.10–3.20 (2H, s, CH), 4.42–4.80 (2H, t, CH), 6.30–6.60 (4H, d, CH_2) (Found: C, 68.7; H, 4.4; N, 3.5; S, 7.6. $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ requires C, 69.2; H, 4.4; N, 3.4; S, 7.7).

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Professor F. O. dos S. P. Serrão for encouragement and the National Institute of Scientific Research for financial support and a research grant to M. J. A.

Received 16 January 1979

REFERENCES

- [1] TASCHNER, E., WASIELEWSKI, C. and BIERNAT, J. F., *Annalen*, **646**, 119 (1961).
- [2] CALLAHAN, F. M., ANDERSON, G. W., PAUL, R. and ZIMMERMAN, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 201 (1963).
- [3] HISKEY, R. G. and ADAMS, Jr. J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3969 (1965).
- [4] ZIMIŃSKI, T. and BOROWSKI, E., *J. Chromatog.*, **23**, 480 (1966).
- [5] NEFKENS, G. H. L., TESSER, G. I. and NIVARD, R. J. F., *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 688 (1960).
- [6] AMARAL, M. J. S. A., MACEDO, M. A. and OLIVEIRA, M. I. A., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 205 (1977).

