

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 25(3/4) 125-217 (1983)
ISSN 0035-0419

Neste número, estão incluídos os textos de comunicações e conferência plenária proferida durante o 6.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química realizado em Aveiro (18-21 de Outubro de 1983)



REVISTA PORTUGUESA DE
QUÍMICA

VOLUME 25 1983



Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C.M. PULIDO

Editor adjunto LUÍS FILIPE VILAS-BOAS

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.M. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Subsidiada pelo INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração:

Instituto Superior Técnico — 1096 Lisboa Codex

Fotocomposição, montagem, fotolitos, impressão e acabamento:

PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, CRL
Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39-51 B — 1000 Lisboa

Capas:

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral — Número avulso: 150\$00

Assinatura (quatro números) — Portugal e Espanha: 500\$00; outros países: U.S. \$18.00

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva

NOTA DO EDITOR

Sendo este o número da Revista Portuguesa de Química em que é impresso pela última vez o mesmo nome de editor que aqui figura desde 1963, parece que poderia escrever-se a frase clássica: «...que até agora tem sido responsável pela publicação.» Mas há já alguns anos que essa responsabilidade tem cabido quase exclusivamente ao editor-adjunto Luís Vilas-Boas, cujo esforço tem permitido não só publicar a Revista, mas também, o que é muito mais difícil, recuperar atrasos e mantê-la praticamente em dia. E isso, contra ventos e faltas de maré, linguagem que ele cedo se habituou a compreender e lhe permitiu manter a embarcação em bom rumo, sem que piloto lhe fosse necessário para ir...

*«...mostrando
a navegação certa; e assim caminha
já mais seguro do que antes vinha.»*

(Lusiadas, Canto VI)

Nesta última *nota* não posso deixar de agradecer a confiança que em mim depositou o Prof. A. Herculano de Carvalho ao entregar-me a responsabilidade de realizar uma revista portuguesa de química, editada pela sociedade científica respectiva e inteiramente subsidiada por empresas industriais.

Essa realização só foi possível graças ao esforço conjunto da primeira Comissão Redactorial, constituída por Fernando Barreira, Renato Leal, Fraústo da Silva e Maria Inês Soares, os dois primeiros já tragicamente desaparecidos. Mas, uma vez realizado cada número da revista, pelo que à Química dizia respeito, havia que dar-lhe forma, feitiço e capa, tarefa que Luís Filipe de Abreu sempre se desempenhou da forma de que deixou testemunho ao longo de meia centena de capas e arranjos gráficos.

A impossibilidade de recorrer actualmente a outros meios de financiamento e a necessidade de reduzir os encargos ao mínimo aceitável, obrigou a enveredar pela uniformidade de apresentação, agora que a Revista apenas pode contar com o suporte financeiro do Instituto Nacional de Investigação Científica.

Este suporte que torna o Instituto Nacional de Investigação Científica merecedor da gratidão de todos os que nesta Revista publicam os seus trabalhos tem representado, nos últimos anos, o único esteio com que a Sociedade Portuguesa de Química conta para manter esta publicação.

C. Pulido

ERRATA

Devido a um lapso de paginação tinham aparecido trocados os dois últimos parágrafos da Nota do Editor (página 217 do volume 25).

A. M. AMORIM DA COSTA

Departamento de Química
Universidade de Coimbra
3000 COIMBRA
Portugal



RAMAN LONGITUDINAL ACOUSTIC MODE IN *N*-DODECYL COMPOUNDS

ABSTRACT

Raman spectroscopic measurements on different n-dodecyl compounds show that the frequency and bandwidth differences in the fundamental longitudinal acoustical mode are most likely associated with variations in end group effects and physical state which greatly affect the effective chain length mainly due to chain folding.

1 — INTRODUCTION

The observation and characterization of a longitudinal acoustic mode (LAM) in *n*-alkanes is well established [1-7]. The earliest observation of such a Raman active fundamental mode, whose frequency is inversely proportional to the planar zig-zag chain length was made by MIZUSHIMA and SHIMANOCHI [1]. A more detailed study was subsequently done by SCHAUFLELE and SHIMANOCHI [2] who observed higher orders of the LAM and showed that their frequencies were in a good agreement with calculated dispersion curves for an infinite planar zig-zag chain. Further studies have defined the frequencies and the detailed form of such modes and the effect of crystal and chain branching upon the LAM frequencies [4-7].

Following SCHAUFLELE and SHIMANOCHI studies, the frequency/chain length relationship found for *n*-alkanes has been widely used to deduce the length of the all-*trans* chain segments in polyethylene single crystals and to determine the paraffinic chain lengths and conformations in phospholipids and other hydrocarbon compounds [12,17-18]. Actually, it was found by FAIMAN *et al.* [17] that the relation between alkyl-chain length and accordion-mode vibration in saturated hydrocarbon chain anionic K, Na and Ca soaps of chain length C_{10} - C_{28} is more complex than for the corresponding alkyl chain in *n*-alkanes. They found that the divergence from the chain length/frequency relation increases as the temperature decreases for crystalline materials and also that it increases with increasing atomic weight of the cation. When the longitudinal acoustical modes of each soap are compared with their corresponding *n*-alkane chain-length using a frequency/chain length curve taken from Schaufele's polynomial expression, it appears that in the crystalline state the degree of chain bending increases with increasing size of cation.

The Raman spectra of the K and Na oleates show weak accordion modes at frequencies corresponding to chain lengths equivalent to nine carbon atoms [17]. Paralell studies of various synthetic phospholipids in the powder form show that the degree of chain extension in the case of lipids appears to be still more complex than in the case of soaps [17]. Not surprisingly, it has been observed [8-9] that the frequencies of the normal carbon saturated fatty acids in the acoustical region are slightly lower than

those for the same n -carbon alkanes. The same was reported recently for long chain n -primary amines [10].

Such a divergence from the Schaufele's chain length/longitudinal acoustical mode frequency relationship can either be due to disordered chains or to chain bending as an effect of interchain interactions, terminal chain groups and conformational or mass effects.

However, no systematic experimental investigations of interchain, mass, conformation and terminal group effects on the frequencies of longitudinal acoustical modes have been reported. The present work is a study of possible 'irregularities in the hydrocarbon chains' of some n -dodecyl compounds by looking at the effects of different terminal chain groups on the longitudinal acoustical mode Raman frequencies and band profiles.

2 — EXPERIMENTAL

Raman spectra were obtained with 514.5 nm excitation from a Spectra-Physics 164 argon ion laser. The scattered light from the sample was focused onto the entrance slit of a Varian Cary 82 Raman Spectrophotometer operating with a spectral slitwidth of $3\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ (constant over displacement $0\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$). The signal from the photon counting system was displayed on a strip chart recorder.

The n -dodecane, lauric acid, n -dodecanol, n -dodecanthiol, sodium lauryl sulphate and dodecylamine used in this study were of purum grade and have been purified either by distillation or by recrystallization from acetone. Dodecylamine hydrochloride and zinc laurate were prepared, respectively, by reacting a known quantity of dodecylamine with hydrochloride solution and lauric acid with zinc nitrate in solution. The salts were purified by recrystallization from acetone. Mixtures of dodecylamine with water were prepared by measured amounts of amine and double distilled water in sealed glass cells which were allowed phase equilibria during two days in a temperature bath of about 90°C .

The solid samples were contained in 1 mm melting point capillaries; solution samples were contained into $10 \times 10 \times 50\text{ mm}$ glass cells.

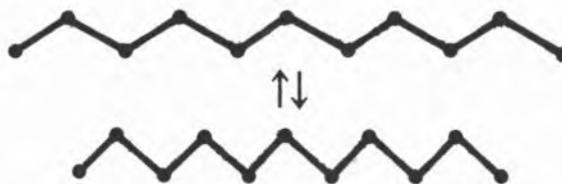
The accuracy in reported frequencies is estimated to be $\pm 2\text{ cm}^{-1}$.

Recordings above room temperature were achieved by a temperature bath design based on an insulated aluminium jacket fitted with an ITT Vulcan heater in the solid block. A temperature accuracy better than $\pm 2^\circ\text{C}$ was obtained for these recordings.

In the evaluation of peak intensities, Raman band heights were measured as the spectral heights above a background drawn as a straight line between minima in the spectra which is the combination of broad band luminescence with the Raman spectrum of the sample. The experimental error in these intensity measurements could be of the order of 10%. In the bandshape analysis, the effect of spectrometer slit was taken into consideration. For the samples studied here, a $3\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ slitwidth results in negligible band shape error, as it has been inferred by estimating its effect on the halfwidth of the band. Even so, some increased accuracy has been tried through deconvolution using a triangular slit function, following DIJKMAN and co-workers procedure [11].

3 — THEORY

The longitudinal acoustical modes represent the symmetric longitudinal accordion-like motion of an extended zig-zag carbon chain:



The Raman number shifts of these vibrations are approximately linear in (m/n) where m is the order of the vibration and n is the number of carbon atoms in the chain.

Considering the actual planar zig-zag geometry and methyl end groups, SCHAUFLELE *et. al.* [2-3] have shown that the frequencies of the accordion modes for finite polymethylene chains could be fitted to a polynomial in (m/n) of the form:

$$\nu = A_1 + A_2(m/n) + A_3(m/n)^2 + \dots + A_7(m/n)^6$$

where ν is the longitudinal acoustical mode frequencies and $A_1\text{--}A_7$ are parameters which can be determined from a least-squares treatment of the experimental frequencies.

In general, for a free end chain with n atoms per translational repeat unit and M repeat units, there are $3Mn$ vibrations, including six zero-frequency vibrations. These vibrations are distributed in $3n$ frequency branches at M phase angles [8]:

$$\phi_k = \frac{k\pi}{M} \quad \text{with } k=0,1,2,\dots,M-1$$

For an infinite chain it can be shown that only those vibrations which remain invariant under any primitive translation along the chain axis will be active either in the infra-red or Raman. These vibrations correspond to those with $k=0$, i.e., those with identical nuclear displacements. The frequency of the $k=1$ mode (or any $k=0$ mode) will be a function of the chain length, L [8].

The fundamental longitudinal acoustical vibration ($m=1$, LAM-1) is the most intense of the series observed for a particular chain length, with the intensities of the overtones approximately proportional to $(1/m)$. Only overtones corresponding to odd values of m are observed in the Raman spectra, as to a first approximation, since even values of m correspond to vibrations that give no change in the molecular polarizability [9].

The relationship between the LAM frequency (in cm^{-1}) and the length L of the straight-chain segment consisting of identical CH_2 groups unperturbed by intermolecular effects is [3,7]:

$$\nu(\text{LAM-}k) = \frac{k}{2cL} \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2}$$

where E is Young's elastic modulus, ρ is the density, c is the speed of light, L refers to the equilibrium distance between chain units. As mentioned above, the observed values of $\nu_{(\text{LAM-}1)}$ were found to be linearly related to $1/L$ for the all-*trans* n -paraffins. The way in which the all-*trans* chain is terminated does, however, play a role in variations of the chain mode frequencies. It has been shown [8] that while the selection rules for free ethylene chains are

$$\phi_k = k \frac{\pi}{M} \quad \text{with } k=0,1,2,3,\dots,M-1, \text{ a polyethylene}$$

chain with both ends fixed has allowed frequencies

$$\phi_j = j \frac{\pi}{M+1} \quad \text{with } j=1,2,3,\dots,M \text{ on the same dis-}$$

persion curve. If a particular k mode is allowed in the Raman for a free polyethylene chain, then the $j+1$ vibration is allowed for the fixed end chain.

The fundamental longitudinal acoustical mode frequencies of normal carbon saturated fatty acids [8] and long chain n -alkylamines [10] are slightly lower than those for the same n -carbon chainlength corresponding to a decrease in phase angle from a lighter end to a heavier end polyethylene chain.

Variations in the halfwidth of LAM-1 are an indicative of the uniformity of the chain length. An increase in linewidth usually indicates a decrease in periodic order of the chain core [12]. However, quantitative determinations of the shape of the distribution have not yet been reported partly because it is difficult to measure accurately the Raman spectra in the low frequency region. In addition to the problem of reducing background scattering, the effect of finite spectrometer slitwidth and the natural width of the LAM-1 Raman band are factors that must be considered.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

The frequencies and fullwidths at halfheight corrected for the instrumental widths of the fundamental longitudinal acoustical mode for the systems studied are listed in Table 1. This Table includes also the nominal Raman length which is the length of an all-*trans* n -paraffin having the same LAM-1 frequency as that of a given sample under study. This length has been calculated using SCHAUFLE'S data [3] on variation of primary longitudinal mode frequencies for polymethylene solids and liquids with the number of chain units.

Assuming that each sample can be thought of as resembling a stack of coupled lamellae vibrating in phase, it has been observed [13] that the nominal Raman length is always larger by 10 to 20% than the average lamellar thickness, being, however, equal to the segment length between folds. Thus, the different nominal Raman lengths of the dodecyl compounds under study must be related with differences in structure of the chain fold due to peculiarities in its morphological structure as an effect of end group substitution.

It is known [14] that in the LAM-1 vibration the largest contribution to the vibrational energy occurs at the ends of the chain, since the nodal carbon is at the chain center. Bulky end groups would lower the LAM-1 frequency. LIPPERT and PETICOLAS [8] have made an attempt to fit the LAM frequencies of some fatty acids using a fixed end calculation.

Table 1
Fundamental longitudinal acoustical mode frequencies, bandwidths
and nominal Raman chain lengths

System	Physical state	m. p. (K)	Frequency (cm ⁻¹)	Width (cm ⁻¹)	Nom. Length (CH ₂ units)
<i>n</i> -dodecane	Liquid (295 K)	263	239	36 ± 2.5	11
<i>n</i> -dodecanol	Liquid (295 K)	299	235	45 ± 2.5	12
<i>n</i> -dodecanethiol	Liquid (295 K)	264	226	45 ± 2.5	12
Sodium lauryl sulphate	Solid (295 K)	—	225	26 ± 2.5	10
Lauric acid	Solid (295 K)	317	207	12 ± 1.5	11
Zinc laurate	Solid (295 K)	401	189	—	13
<i>n</i> -dodecylamine	Solid (295 K)	301	184	8 ± 1.5	13
<i>n</i> -dodecylamine hydrochloride	Solid (295 K)	371	183	8 ± 1.5	13
25% dodecylamine in water	a) Solid solution	295 K	—	185	16 ± 1.5
		320 K	—	185	36 ± 2.5
	b) Isotropic solution (335 K)		190	—	

But, such a calculation predicts higher LAM frequencies than the LAM frequencies of *n*-alkanes, contrary to what is observed. To explain the experimental lowering of the LAM-1 frequencies one must admit that the functional end group has mobility. With a mobile polar group as the chain end it is necessary to know how its size could affect the degree of all-*trans* chain configuration which depends not only on chain length but also on the size of such a polar group.

Two different structural models of chain fold have been frequently invoked, the so-called 'tight chain folds' in which the chain is supposed to be folded in a short, tight hair pin turn, and the 'loose loops' model which assumes the chain to meander along an irregular path of considerable length before reentering the stack lamellae. In any case, the coupling between consecutive lamellae will be significant only when chains become numerous. Here weak interlamellar forces will result in a characteristic upward shift of the frequencies of the longitudinal acoustic modes, which is independent of the chain length. They are van der Waal's forces, not only operative at the chain ends but also, although reduced in strength, on neighbouring layers. The penetration depth of these interlamellar forces is unknown; however, the effect of the resulting constraints will lead to a retarding force upon (or barrier to) molecular motion. For a flexible molecule,

such an effect will integrate conformational changes and molecular distortions.

On this basis, it seems possible to advance some conclusions on the possible morphology of chains for the studied *n*-dodecyl compounds:

As compared with the all-*trans* crystalline *n*-dodecane which has a LAM-1 frequency of 194 cm⁻¹ [15], a higher LAM-1 frequency occurs for the liquids *n*-dodecane, *n*-dodecanol and *n*-dodecanethiol and for the solids sodium lauryl sulfate and lauric acid. The distortion of the chain in the three referred liquids, where micellar aggregation occurs, due to an intermolecular effect which leads to a chain alignment in a parallel ordering with a decrease in the fraction of the chain having a *trans* geometry, resulting in two conformational distributions and chain shortening, explains the observed increase in the fundamental longitudinal acoustic mode frequency. In solid sodium lauryl sulfate and lauric acid it appears that the heavy groups SO₄²⁻ and COOH respectively, and the dimerization which will exist in the case of the acid, act like an anchor fixing the chain end and even leading to possible tight chain folding.

— Zinc laurate, *n*-dodecylamine and *n*-dodecylamine hydrochloride in the solid state have a LAM-1 frequency lower than the all-*trans* crystalline *n*-dodecane LAM-1 frequency. The bulky end groups of these compounds instead of anchoring the chain

seem to have a great amount of mobility. And this mobility is expected to lower the LAM-1 frequency as it has been mentioned above.

— As it has been observed previously [13], within the experimental error, no change of the LAM-1 frequency is expected with change of temperature. The LAM-1 frequency change we had observed for the 25% dodecylamine in water on raising the temperature from 320 K to 335 K should be interpreted not as a temperature effect upon the frequency of the longitudinal acoustic mode but rather as a temperature effect upon the composition of the system: a solid solution of dodecylamine plus dodecylamine monohydrate at 295 K; solid solution of dodecylamine plus dodecylamine tetrahydrate at 320 K; and dodecylamine-water isotropic solution at 335 K [16].

— The progressive broadening of the primary longitudinal acoustic band with increasing frequency undoubtedly results from an increasing number of gauche rotations. As has been already mentioned, from the all-*trans* crystalline solid to the amorphous or to the liquid, the *trans* geometry effectively vanishes resulting in two conformational distributions, one relatively narrow and the other quite broad. The observed increase in the LAM-1 linewidth indicates a decrease in the periodic order of the crystalline core.

— The chain length of large molecules has been related with some of their thermodynamic properties, namely, the melting temperature, the osmotic pressure, the surface tension, the volume and entropy changes, etc. [19]. From a statistical point of view, the melting may be considered as the introduction of new equilibrium positions into the solid. For large molecules long enough to act in segments, the entropy of fusion will be that of the disorder and rotation of segments, and the heat of fusion will be that for the deforming of bonds required to introduce the new equilibrium positions for segments. Thus, the melting point will be determined mainly by the properties of the segments.

In this way, there is a limiting melting point for all series of long chain hydrocarbon compounds, a temperature about 395 K. For even paraffins, odd paraffins, olefins and alcohols, it has been observed [19], there is an amounting of *ca.* 20° per each CH₂ group increase of the chain length. Therefore, the estimated ratio melting temperature (K)/20 will give the effective chain length in CH₂ groups. Applying this criterium to the compounds under study, the

following effective chain lengths for the solids, are obtained:

<i>n</i> -dodecane	13 CH ₂ groups	Zinc laurate	20 CH ₂ groups
<i>n</i> -dodecanol	15 » »	<i>n</i> -dodecylamine	15 » »
<i>n</i> -dodecanethiol	13 » »	<i>n</i> -dodecylamine	
Lauric acid	16 » »	hydrochloride	18 » »

These results show that for all these compounds the effective chain length obtained by the melting temperature method is longer than the nominal Raman chain length based upon the fundamental longitudinal acoustical mode frequencies. Nevertheless, such a method clearly shows the effect of strong chain interaction in dodecanol, lauric acid, dodecylamine, dodecylamine hydrochloride and zinc laurate. They are compounds where further than the 'normal' van der Waals forces responsible for chain association, hydrogen bonding and strong ionic interactions are possible and expected. Considering the nominal Raman length as the effect of the hydrocarbon interactions added to the 'normal' van der Waals forces due to the chain end groups, one could conclude that the functional group introduces additional mass which leads to folding of the chain. The effects of that folding result in an acoustical mode frequency which generally overestimates the actual length as compared with all-*trans* crystalline homolog *n*-alkanes.

Received 26. November. 1982

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support from JNICT and the work facilities in the Department of Chemistry of the University of Coimbra are greatly acknowledged.

REFERENCES

- [1] S.I. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCI, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1320 (1949).
- [2] R.F. SCHAUFLE, T. SHIMANOUCI, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967).
- [3] R.F. SCHAUFLE, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4168 (1968).
- [4] M. TASUMI, S. KRIMM, *J. Chem. Phys.*, **46**, 755 (1967).
- [5] T. SHIMANOUCI, M. TASUMI, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **9**, 958 (1971).
- [6] J.F. RABOLT, B. FANCONI, *Macromolecules*, **11**, 740 (1948).
- [7] R.G. SNYDER, S. J. KRAUSE, J.R. SCHERER, *J. Polym. Sci. Polym Phys. Ed.*, **16**, 1593 (1978).
- [8] J.L. LIPPERT, W.L. PETICOLAS, *Biochim. Biophys. Acta*, **282**, 8 (1972).

- [9] C.H. WARREN, D.L. HOOPER, *Can. J. Chem.*, **51**, 3901 (1973).
- [10] A.M. AMORIM DA COSTA, C.F.G. GERALDES, J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, *J. Raman Spectrosc.*, **13**, 56 (1982).
- [11] F.G. DIJKMAN, J.H. VANDER MASS, *Appl. Spectroscop.*, **30**, 545 (1976).
- [12] J.L. KOENIG, D.L. TABB, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B9**, 141 (1974).
- [13] H.G. OLF, A. PETERLIN, W.L. PETICOLAS, *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, **12**, 359 (1974).
- [14] B. FANCONI, J. CRISSMAN, *J. Polym. Sci: Polym. Lett. Ed.*, **13**, 421 (1975).
- [15] S.I. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1320 (1949).
- [16] A.W. RALSTON, C.W. HOERR, E.J. HOFFMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1516 (1942).
- [17] R. FAIMAN, G. VERGOTEN, Y. MOSCHETTO, D.A. LONG, Proc. 5th International Conference on Raman Spectroscopy, Freiburg, Germany, September, 1976, pp. 544-5.
- [18] G. VERGOTEN, G. FLEURY, Y. MOSCHETTO, in «Advances in Infrared and Raman Spectroscopy» (Ed. R.J.H. Clark and R.E. Hester, Heyden and Sons Ltd., 1978), vol. 4, pp. 195-269.
- [19] R.E. POWELL, C.R. CLARK, H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, **9**, 268 (1941).

RESUMO

Modo longitudinal acústico do espectro de Raman em compostos de *n*-dodecilo

*Por análise da frequência e largura das bandas devidas ao primeiro modo longitudinal acústico do espectro de Raman, procura racionalizar-se o efeito de diferentes grupos terminais sobre o comprimento efectivo da cadeia hidrocarbonada de alguns compostos de *n*-dodecilo.*

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

VOLUME 25

1983



Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C.M. PULIDO

Editor adjunto LUÍS FILIPE VILAS-BOAS

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.M. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Subsidiada pelo INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração:

Instituto Superior Técnico — 1096 Lisboa Codex

Fotocomposição, montagem, fotolitos, impressão e acabamento:

PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, CRL
Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39-51 B — 1000 Lisboa

Capas:

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral — Número avulso: 150\$00

Assinatura (quatro números) — Portugal e Espanha: 500\$00; outros países: U.S. \$18.00

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva

índice de autores

- A** AGUILAR PERIS, José — Fenomenos de Transporte a Traves de Membranas 11
- B** BATISTA, M. Manuela Mota
vd. MIRANDA, C. Ferreira de
- BERMEJO, M.R.
vd. IRISARRI, J.
- C** CALADO, Jorge C.G. — Lionel Staveley and the Development of Thermodynamics Abroad 115
- CARVALHO, R. de
vd. SEQUEIRA, C.A.C.
- CASTAÑO, M.V.
vd. IRISARRI, J.
- CORREIA, A.J. Ferrer — Formação Profissional de Químicos Analíticos 133
- COSTA, A.M. Amorim da — Raman Longitudinal Acoustic Mode in *N*-Dodecyl Compounds 57
- D** DIAS, José J.C. Teixeira — Electronic Configurations vs Orbital Energies 36
- E** EFE, V.O., GHOSE B.N. — Organopentafluorosilicates: A Reagent for the Synthesis of σ -Bonded Organotransition Metal Compounds 151
- EVERETT, Douglas — Lionel Staveley: His Wider Influences 118
- F** FARELO, M.F., GOMES, A. — Retention Modified Solid-Liquid Equilibrium 193
- FERNANDEZ GUTIERREZ, A.
vd. ROMAN, M.
- FERREIRA, M.A. Almoester
vd. JARDIM, M.E.
- FIGUEIREDO, José Luís — Química Analítica na Indústria 125
- G** GAYOSO, M.
vd. IRISARRI, J.
- GHOSE, B.N. — Synthesis of Some Schiff Bases 147
- GHOSE, B.N.
vd. EFE, V.O.
- GOMES, A.
vd. FARELO, M.F.
- GUBBINS, Keith E. — The Impact of Lionel Staveley's Research on the Theory of Liquid Mixtures 74
- GUPTA, S.P.
vd. MITTAL, M.
- GUTIERREZ, A. Fernandez
vd. ROMAN, M.
- H** HANLEY, H.J.M. — Prediction of Transport Properties: Application of Basic Theory 27
- HILLS, Graham, SILVA, Fernando — The Adsorption of Isoquinoline at the Hg/Aqueous Alkaline Solution Interface 208
- I** IRISARRI, J., BERMEJO, M.R., CASTAÑO, M.V., GAYOSO, M. — Derivados Interhalogenados do Tl(III). II. Complexos de TlXX₂ con HMTP 174

- J** JARDIM, M.E., FERREIRA, M.A. Almoester — Electron Impact Mass Spectra of Bis-Thiolato Complexes of Molybdenum(IV) and Tungsten(IV) 179
- L** LAL, Keemti
vd. MITTAL, M.
- LEITE, M.T.P. — Complexes with Pyridine Derivates. VII. Acetatocomplexes of Cobalt(II) and Nickel(II) with Several Monosubstituted Pyridines 197
- LINFORD, Roger — Some Impressions of Lionel Staveley 65
- M** MACHADO, Adélio A.S.C.
vd. CORREIA, A.J. Ferrer
- MAHEDERO, M.C.
vd. ROMAN, M.
- MARTINS, Gil Pires, TAVARES, M. Jesus — Interação Laboratórios da Indústria - Laboratórios Exteriores 131
- MASON, E.A. — Extended Principle of Corresponding States and Intermolecular Forces 1
- MIRANDA, C. Ferreira de, BATISTA, M. Manuela Mota, SILVA, M. de Lourdes Pimenta da — Availability Indices, Physico-Chemical Aspects. I. Available Molybdenum in Some Alentejo Soils 45
- MITTAL, M., LAL, Keemti, GUPTA, S.P. — 4,5-Dimethyl-2-Hydroxyacetophenone Oxime as an Analytical Reagent: Gravimetric Estimation of Palladium(II), Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Titanium(IV) 213
- MUÑOZ DE LA PEÑA, A.
vd. ROMAN, M.
- NEVES, Higuinaldo J. Chaves das, VASCONCELOS, Ana Maria Pestana de — Separação e Análise Quantitativa de Aminoácidos por Cromatografia Gás-Líquido. Ésteres *N*-Etoxicarbonil Isopropílicos e Ésteres *N*-Etoxicarbonil-O-(S)-Trimetilsilil Isopropílicos 184
- P** PARSONAGE, Neville G. — Lionel Staveley's Contribution to the Thermodynamic Study of Solids: Selected Topics 94
- PEÑA, A. Muñoz de la
vd. ROMAN, M.
- PEREIRA, L. Chainho — Photophysical Parameters of Benzene in the Solid, Liquid and Vapour Phases 203
- PERIS, José Aguilar — Fenomenos de Transporte a Traves de Membranas 11
- PESSOA, João José Melo — Automação em Laboratórios Industriais 126
- R** ROMAN, M., FERNANDEZ-GUTIERREZ, A., MAHEDERO, M.C., MUÑOZ DE LA PEÑA, A. — Alizarincomplexona como Reactivo de In(III). Determinacion Espectrofotometrica de Cantidades Traza de In(III) 41
- S** SANTOS, M. Isabel A. Oliveira
vd. TRIGO, M. Joaquina S.A. Amaral
- SAVILLE, Graham — Thermodynamics and Statistical Mechanics of the Fluid State 89
- SEQUEIRA, C.A.C — Condutividades Iónica e Electrónica dum Óxido Puro MO_y com Desordem de Frenkel 155
- SEQUEIRA, C.A.C., CARVALHO, R. de — Aplicação da Teoria de Grahame ao Estudo do Comportamento de uma Célula Electrolítica Percorrida por uma Corrente Alternada 161
- SILVA, Fernando
vd. HILLS, Graham
- SILVA, M. de Lourdes Pimenta da
vd. MIRANDA, C. Ferreira de

- SMITH, Kevin M. — Synthetic and Spectroscopic Studies of Hemes and Heme Proteins 138
- STAVELEY, Lionel A.K. — Some Random Reflections of a Retiring Thermodynamicist 122
- STREET, W.R. — The Experimental Research of L.A.K. Staveley on Thermodynamics of Liquids 83
- T** TAVARES, M. Jesus
vd. MARTINS, Gil Pires
- TRIGO, M. Joaquina S.A. Amaral, SANTOS, M. Isabel A. Oliveira — A new Method for the Synthesis of Symmetrically Cyclic Peptides of L-Cystine 53
- V** VASCONCELOS, Ana Maria Pestana de
vd. NEVES, Higuinaldo J. Chaves das
- W** WEIR, R.D. — A Review of the Solids Research of Dr. L.A.K. Staveley 100
- WESTRUM, JR., Edgar F. — The Experimental Cryogenic Calorimetric Craft of Lionel Staveley 108

índice por assuntos

- A** AMINOÁCIDOS — Separação e Análise Quantitativa de Aminoácidos por Cromatografia Gás-Líquido. Ésteres *N*-Etoxicarbonil Isopropílicos e Ésteres *N*-Etoxicarbonil-O-(S)-Trimetilsilil Isopropílicos (*Higuinaldo J. Chaves das Neves e Ana Maria Pestana de Vasconcelos*) 184
- ANALÍTICA, QUÍMICA — Automação em Laboratórios Industriais (*João José Melo Pessoa*) 126
- Interação Laboratórios da Indústria - Laboratórios Exteriores (*Gil Pires Martins e M. Jesus Tavares*) 131
- Formação Profissional de Químicos Analíticos (*A.J. Ferrer Correia e Adélio A.S.C. Machado*) 133
- 4,5-Dimethyl-2-Hydroxyacetophenone Oxime as an Analytical Reagent: Gravimetric Estimation of Palladium(II), Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Titanium(IV) (*M. Mittal, Keemti Lal e S.P. Gupta*) 213
- B** BENZENO — Photophysical Parameters of Benzene in the Solid, Liquid and Vapour Phases (*L. Chainho Pereira*) 203
- C** CISTINA — A new Method for the Synthesis of Symmetrically Cyclic Peptides of L-Cystine (*M. Joaquina S.A. Amaral Trigo e M. Isabel A. Oliveira Santos*) 53
- COMPLEXOS — Alizarincomplexona como Reactivo de In(III). Determinacion Espectrofotometrica de Cantidades Traza de In(III) (*M. Roman, A. Fernandez-Gutierrez, M.C. Mahedero e A. Muñoz de la Peña*) 41
- Organopentafluorosilicates: a Reagent for the Synthesis of σ -Bonded Organotransition Metal Compounds (*V.O. Efe e B.N. Ghose*) 151
- Derivados Interhalogenados do Tl(III). II. Complexos de TlX_2' con HMTP (*J. Irisarri, M.R. Bermejo, M.V. Castaño e M. Gayoso*) 174
- Electron Impact Mass Spectra of Bis-Thiolato Complexes of Molybdenum(IV) and Tungsten(IV) (*M.E. Jardim e M.A. Almoester Ferreira*) 179
- Complexes with Pyridine Derivatives. VII. Acetatocomplexes of Cobalt(II) and Nickel(II) with Several Monosubstituted Pyridines (*M.T.P. Leite*) 197
- CONDUTIVIDADE — Condutividades Iónica e Electrónica dum Óxido Puro MO_y com Desordem de Frenkel (*C.A.C. Sequeira*) 155
- CONFIGURAÇÕES ELECTRÓNICAS — Electronic Configurations vs Orbital Energies (*José J.C. Teixeira-Dias*) 36
- CRISTALIZAÇÃO — Retention Modified Solid-Liquid Equilibrium (*M.F. Farelo e A. Gomes*) 193
- CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO — Separação e Análise Quantitativa de Aminoácidos por Cromatografia Gás-Líquido. Ésteres *N*-Etoxicarbonil Isopropílicos e Ésteres *N*-Etoxicarbonil-O-(S)-Trimetilsilil Isopropílicos (*Higuinaldo J. Chaves das Neves e Ana Maria Pestana de Vasconcelos*) 184
- D** DODECILO — Raman Longitudinal Acoustic Mode in *N*-Dodecyl Compounds (*A.M. Amorim da Costa*) 57

- E** ELECTROQUÍMICA — Aplicação da Teoria de Grahame ao Estudo do Comportamento de uma Célula Electrolítica Percorrida por uma Corrente Alternada (*C.A.C. Sequeira e R. de Carvalho*) 161
- The Adsorption of Isoquinoline at the Hg/Aqueous Alkaline Solution Interface (*Graham Hills e Fernando Silva*) 208
- ENERGIAS ORBITAIS — Electronic Configurations vs Orbital Energies (*José J.C. Teixeira-Dias*) 36
- EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO — Retention Modified Solid-Liquid Equilibrium (*M.F. Farelo e A. Gomes*) 193
- ESPECTROMETRIA DE MASSA — Electron Impact Mass Spectra of Bis-Thiolato Complexes of Molybdenum(IV) and Tungsten(IV) (*M.E. Jardim e M.A. Almoester Ferreira*) 179
- F** FOTOFÍSICA — Photophysical Parameters of Benzene in the Solid, Liquid and Vapour Phases (*L. Chainho Pereira*) 203
- G** GRAVIMETRIA — 4,5-Dimethyl-2-Hydroxyacetophenone Oxime as an Analytical Reagent: Gravimetric Estimation of Palladium(II), Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Titanium(IV) (*M. Mittal, Keemti Lal e S.P. Gupta*) 213
- I** IMPEDÂNCIA — Aplicação da Teoria de Grahame ao Estudo do Comportamento de uma Célula Electrolítica Percorrida por uma Corrente Alternada (*C.A.C. Sequeira e R. de Carvalho*) 161
- ÍNDIO — Alizarincomplexona como Reactivo de In(III). Determinación Espectrofotométrica de Cantidades Traza de In(III) (*M. Roman, A. Fernandez-Gutierrez, M.C. Mahedero e A. Muñoz de la Peña*) 41
- ISOQUINOLINA — The Adsorption of Isoquinoline at the Hg/Aqueous Alkaline Solution Interface (*Graham Hills e Fernando Silva*) 208
- L** LABORATÓRIOS — Automação em Laboratórios Industriais (*João José Melo Pessoa*) 126
- Interacção Laboratórios da Indústria - Laboratórios Exteriores (*Gil Pires Martins e M. Jesus Tavares*) 131
- Formação Profissional de Químicos Analíticos (*A.J. Ferrer Correia e Adélio A.S.C. Machado*) 133
- M** MOLIBDÉNIO — Availability Indices, Physico-Chemical Aspects. I. Available Molybdenum in some Alentejo Soils (*C. Ferreira de Miranda, M. Manuela Mota Batista e M. de Lourdes Pimenta da Silva*) 45
- P** PÉPTIDOS — A new Method for the Synthesis of Symmetrically Cyclic Peptides of L-Cystine (*M. Joaquina S.A. Amaral Trigo e M. Isabel A. Oliveira Santos*) 53
- PIRIDINA — Complexes with Pyridine Derivatives. VII. Acetatocomplexes of Cobalt(II) and Nickel(II) with Several Monosubstituted Pyridines (*M.T.P. Leite*) 197
- PROTEÍNAS — Synthetic and Spectroscopic Studies of Hemes and Heme Proteins (*Kevin M. Smith*) 138
- R** RAMAN — Raman Longitudinal Acoustic Mode in *N*-Dodecyl Compounds (*A.M. Amorim da Costa*) 57
- S** SCHIFF, BASES DE — Synthesis of some Schiff Bases (*B.N. Ghose*) 147
- SÍNTESE — Synthetic and Spectroscopic Studies of Hemes and Heme Proteins (*Kevin M. Smith*) 138
- Synthesis of some Schiff Bases (*B.N. Ghose*) 147
- Organopentafluorosilicates: a reagent for the Synthesis of σ -Bonded Organotransition Metal Compounds (*V.O. Efe e B.N. Ghose*) 151

— Derivados Interhalogenados do Tl(III). II. Complexos de TlXX ₂ com HMTP (<i>J. Irisarri, M.R. Bermejo, M.V. Castaño e M. Gayoso</i>)	174	— Fenômenos de Transporte a Traves de Membranas (<i>José Aguilar Peris</i>)	11
SOLOS — Availability Indices, Physico-Chemical Aspects. I. Available molybdenum in some Alentejo Soils (<i>C. Ferreira de Miranda, M. Manuela Mota Batista e M. de Lourdes Pimenta da Silva</i>)	45	— Prediction of Transport Properties: Application of Basic Theory (<i>H.J.M. Hanley</i>)	27
STAVELEY RETIREMENT MEETING, THE LIONEL		— The Impact of Lionel Staveley's Research on the Theory of Liquid Mixtures (<i>Keith E. Gubbins</i>)	74
— The Lionel Staveley Retirement Meeting	63	— The Experimental Research of L.A.K. Staveley on Thermodynamics of Liquids (<i>W.R. Street</i>)	83
— Some Impressions of Lionel Staveley (<i>Roger Linford</i>)	65	— Thermodynamics and Statistical Mechanics of the Fluid State (<i>Graham Saville</i>)	89
— Publications of L.A.K. Staveley	68	— Lionel Staveley's Contribution to The Thermodynamic Study of Solids: Selected Topics (<i>Neville G. Parsonage</i>)	94
— The Impact of Lionel Staveley's Research on the Theory of Liquid Mixtures (<i>Keith E. Gubbins</i>)	74	— A Review of the Solids Research of Dr. L.A.K. Staveley (<i>R.D. Weir</i>)	100
— The Experimental Research of L.A.K. Staveley on Thermodynamics of Liquids (<i>W.R. Street</i>)	83	— The Experimental Cryogenic Calorimetric Craft of Lionel Staveley (<i>Edgar F. Westrum, Jr.</i>)	108
— Thermodynamics and Statistical Mechanics of the Fluid State (<i>Graham Saville</i>)	89	— Lionel Staveley and the Development of Thermodynamics Abroad (<i>Jorge C.G. Calado</i>)	115
— Lionel Staveley's Contribution to the Thermodynamic Study of Solids: Selected Topics (<i>Neville G. Parsonage</i>)	94	— Lionel Staveley: His Wider Influences (<i>Douglas Everett</i>)	118
— A Review of the Solids Research of Dr. L.A.K. Staveley (<i>R.D. Weir</i>)	100	— Some Random Reflections of a Retiring Thermodynamicist (<i>Lionel A.K. Staveley</i>)	122
— The Experimental Cryogenic Calorimetric Craft of Lionel Staveley (<i>Edgar F. Westrum, Jr.</i>)	108	TRANSPORTE — Extended Principle of Corresponding States and Intermolecular Forces (<i>E.A. Mason</i>)	1
— Lionel Staveley and the Development of Thermodynamics Abroad (<i>Jorge C.G. Calado</i>)	115	— Fenômenos de Transporte a Traves de Membranas (<i>José Aguilar Peris</i>)	11
— Lionel Staveley: His Wider Influences (<i>Douglas Everett</i>)	118	— Prediction of Transport Properties: Application of Basic Theory (<i>H.J.M. Hanley</i>)	27
— Some Random Reflections of a Retiring Thermodynamicist (<i>Lionel A.K. Staveley</i>)	122	— Condutividades Iônica e Eletrônica dum Óxido Puro MO _y com Desordem de Frenkel (<i>C.A.C. Sequeira</i>)	155
T — TERMODINÂMICA — Extended Principle of Corresponding States and Intermolecular Forces (<i>E.A. Mason</i>)	1		

Rev. Port. Quím., 25, N.º 3/4
Pp. 125-217 — Lisboa, 1983

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
Editor adjunto	LUÍS FILIPE VILLAS-BOAS
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
Fotocomp., montagem,
impressão e acabamento
Capa

Instituto Superior Técnico — 1096 Lisboa Codex
PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráfica, CRL,
Rua D. Carlos Mascarenhas, 39-51 B — 1000 Lisboa
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

índice

JOSÉ LUIS FIGUEIREDO	125	QUÍMICA ANALÍTICA NA INDÚSTRIA
JOÃO JOSÉ MELO PESSOA	126	AUTOMAÇÃO EM LABORATÓRIOS INDUSTRIAIS
GIL PIRES MARTINS M. JESUS TAVARES	131	INTERACÇÃO LABORATÓRIOS DA INDÚSTRIA – LABORATÓRIOS EXTERIORES
A. J. FERRER CORREIA ADÉLIO A.S.C. MACHADO	133	FORMAÇÃO PROFISSIONAL DE QUÍMICOS ANALÍTICOS
KEVIN M. SMITH	138	SYNTHETIC AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF HEMES AND HEME PROTEINS
B.N. GHOSE	147	SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASIS
V.O. EFE B.N. GHOSE	151	ORGANOPENTAFLUROSILICATES: A REAGENT FOR THE SYNTHESIS OF σ -BONDED ORGANOTRANSITION METAL COMPOUNDS
C.A.C. SEQUEIRA	155	CONDUTIVIDADES IÓNICA E ELECTRÓNICA DUM ÓXIDO PURO MO _y COM DESORDEM DE FRENKEL
C.A.C. SEQUEIRA R. DE CARVALHO	161	APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRAHAME AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE UMA CÉLULA ELECTROLÍTICA PERCORRIDA POR UMA CORRENTE ALTERNADA
J. IRISARRI M.R. BERMEJO M.V. CASTAÑO M. GAYOSO	174	DERIVADOS INTERHALOGENADOS DO Tl(III). II. COMPLEXOS DE TlX ₂ ' CON HMTP
M.E. JARDIM M.A. ALMOSTER FERREIRA	179	ELECTRON IMPACT MASS SPECTRA OF BIS-THIOLATO COMPLEXES OF MOLYBDENUM(IV) AND TUNGSTEN(IV)
HIGUINALDO J. CHAVES DAS NEVES ANA MARIA PESTANA DE VASCONCELOS	184	SEPARAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DE AMINOÁCIDOS POR CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO ÉSTERES N-ETOXICARBONIL ISOPROPÍLICOS E ÉSTERES N-ETOXICARBONIL-O-(S)-TRIMETILSILIL ISOPROPÍLICOS
M.F. FARELO A. GOMES	193	RETENTION MODIFIED SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM
M.T.P. LEITE	197	COMPLEXES WITH PYRIDINE DERIVATIVES. VII. ACETATOCOMPLEXES OF COBALT(II) AND NICKEL(II) WITH SEVERAL MONOSUBSTITUTED PYRIDINES
L. CHAÍNH O PEREIRA	203	PHOTOPHYSICAL PARAMETERS OF BENZENE IN THE SOLID, LIQUID AND VAPOUR PHASES
GRHAM HILLS FERNANDO SILVA	208	THE ADSORPTION OF ISOQUINOLINE AT THE Hg/AQUEOUS ALKALINE SOLUTION INTERFACE
M. MITTAL KEEMTI LAL S.P. GUPTA	213	4,5-DIMETHYL-2-HYDROXYACETOPHENONE OXIME AS AN ANALYTICAL REAGENT: GRAVIMETRIC ESTIMATION OF PALLADIUM(II), COPPER(II), NICKEL(II), COBALT(II)
	217	NOTA DO EDITOR

QUÍMICA ANALÍTICA NA INDÚSTRIA

Integrado nas actividades do 6.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, realizou-se em Aveiro no dia 21 de Outubro de 1983 um debate sobre *Química Analítica na Indústria*.

Na origem desta iniciativa esteve a *Divisão de Química Analítica* recentemente criada na Delegação Norte da SPQ, e que para o efeito contou com o apoio e colaboração da Comissão Organizadora do Encontro. O objectivo principal desta realização, que foi amplamente conseguido, era motivar o interesse dos colegas que na sua vida profissional se encontram mais directamente ligados à Química Analítica, procurando identificar problemas e necessidades comuns.

O debate foi orientado por um painel de individualidades convidadas para o efeito, incluindo professores universitários e técnicos de laboratórios, serviços e empresas. Seleccionaram-se para discussão três tópicos de grande interesse e actualidade:

- Automação da análise laboratorial;
- Ligação entre o laboratório da empresa e o laboratório exterior;
- Formação profissional no sector da Química Analítica.

Em cada caso, a discussão foi precedida da apresentação do tema respectivo por parte de um especialista; os textos correspondentes são publicados nas páginas seguintes.

A conclusão mais importante que se extraiu das diversas intervenções é de que existe um vasto campo de actividades para a Divisão de Química Analítica, desde a informação à formação.

Uma das acções que parece ser prioritária é a divulgação dos laboratórios de prestação de serviços

existentes no País. De facto, constata-se que a grande maioria dos Químicos Analistas não sabe a quem deve recorrer para resolver determinados problemas específicos que saem fora da sua rotina. Aqui, a missão da Divisão seria a de promover e facilitar os contactos entre o utente e o serviço. Nesse sentido, procurar-se-á iniciar em breve a publicação de elementos referentes aos serviços existentes, no Boletim da SPQ.

Uma outra área de actuação importante é a da formação e actualização profissional. Com efeito, num sector como o das Análises Químicas, onde o desenvolvimento tecnológico tem permitido a introdução sistemática de novos métodos instrumentais, a desactualização de conhecimentos é rápida e inevitável. A Divisão poderá promover e patrocinar os cursos necessários e outras acções destinadas à actualização dos analistas.

Dada a importância que o Laboratório de Análises ocupa na Indústria — Química, Farmacêutica, Alimentar — estamos certos de que esta iniciativa encontrará junto dos profissionais do sector o entusiasmo e apoio indispensáveis para que possa desenvolver-se e frutificar. Dos colegas universitários, mais vocacionados para este tipo de actividades, espera-se uma colaboração activa e dinamizadora.

Como conclusão final deste debate fica-nos uma certeza: a Divisão de Química Analítica tem razão de ser.

José Luís Figueiredo
(Professor Catedrático, FEUP)

DIVISÃO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Os interessados nas actividades da Divisão devem contactar com:

J.L. Figueiredo
Faculdade de Engenharia
4099 Porto Codex

A adesão é livre, pressupondo apenas a inscrição em qualquer das três Delegações (Norte, Centro e Sul) da Sociedade Portuguesa de Química.



AUTOMAÇÃO EM LABORATÓRIOS INDUSTRIAIS *

A automação de laboratórios industriais conhece um grande avanço devido à baixa de preços de microprocessadores e computadores e às exigências das novas técnicas analíticas.

Essa automação é susceptível de uma aproximação modular tendo por base os componentes de uma análise. — Amostragem, tratamento da amostra, medição e calibração, controle dos parâmetros instrumentais, tratamento de resultados e relatório, distribuição e arquivo. A forma mais completa de automação é a dos analisadores "on-line".

A automação exige do analista uma sólida formação em química, complementada com conhecimentos de instrumentação, programação e electrónica.

* Comunicação apresentada no Painel sobre Química Analítica na Indústria realizado em 21 de Outubro de 1983 em Aveiro e integrado no programa do 6.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química.

1 — INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, falar de automação em laboratórios era falar de laboratórios clínicos. O grande volume de amostras de tipos pouco variados (normalmente sangue e urina), a existência de métodos estabelecidos e padronizados facilitaram muito a sua automação.

O mesmo não se passava nos laboratórios industriais em que a grande variedade de amostras, o seu número comparativamente menor e a existência de múltiplos métodos retardaram essa via.

Nos tempos mais recentes, no entanto, a automação vem fazendo a sua entrada nos laboratórios industriais, e isso devido a 2 tipos de factores: Por um lado, a introdução de microprocessadores e microcomputadores no laboratório, que levaram à generalização do equipamento automático a baixo custo. Por outro lado, a aparição de métodos cada vez mais sensíveis e precisos de análise, exigindo cada vez mais "habilidade" manual e portanto solicitando a precisão da máquina.

Um exemplo: A câmara de grafite exige que um pequeno volume de amostra 20 μ l seja introduzido através de um orifício de 1 mm de diâmetro e depositado sempre no mesmo ponto da parede de um tubo, a fim de assegurar a reprodutibilidade da análise.

2 — COMPONENTES DE UMA ANÁLISE

Considerando-se os diversos componentes de uma análise vamos ver a automação de cada um deles (Quadro 1).

Quadro 1
Componentes de uma análise

- Amostragem
- Tratamento de amostra
- Medição da amostra. Calibração
- Controle dos parâmetros instrumentais
- Tratamento de resultados
- Relatório, distribuição e arquivo

2.1 — AMOSTRAGEM

A amostragem é, de todos os componentes da análise, o menos automatizado, em primeiro lugar devido ao afastamento físico entre a fábrica e o

laboratório. Uma excepção óbvia são os analisados processuais.

2.2 — PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Pelo contrário a preparação da amostra — concentração, diluição, adição de reagentes, etc. — tem sido frequentemente automatizada (fig. 1).

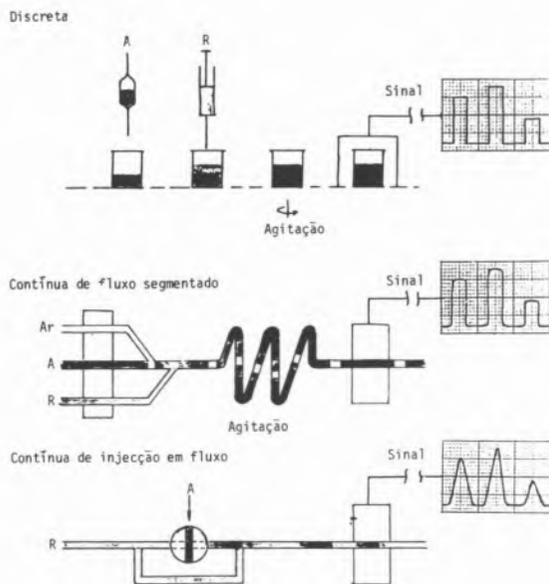


Fig. 1
Preparação de amostra

amostra automatizada é-nos dado pela câmara de grafite (fig. 2):

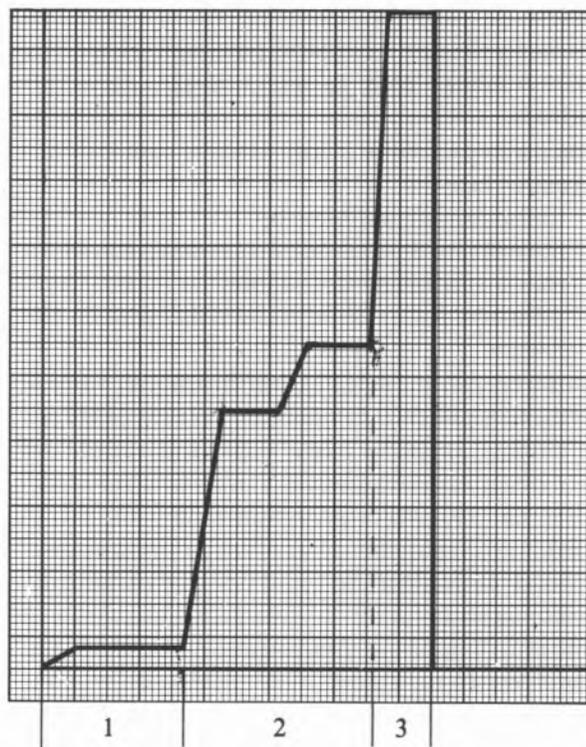


Fig. 2
Preparação de amostra em câmara de grafite
1. Secagem; 2. Decomposição; 3. Atomização

Dois tipos de preparação da amostra se podem utilizar:

- discreta, em que a amostra é colocada num recipiente que se move ao longo do processo;
- contínua, em que a amostra é introduzida num fluido em movimento (no limite a própria amostra) no seio do qual se processa a preparação. A preparação contínua dá origem a 2 tipos de processos.

O 1.º — fluido segmentado por bolhas de ar — não difere nos seus princípios do processo discreto — a análise é levada a cabo em fase homogénea e no equilíbrio. Totalmente diferente é o caso da injeção em fluido. Nesse caso o fluido é contínuo, recebendo a amostra e reagentes sem segmentação. A homogeneização não é evidentemente atingida e as exigências de precisão do equipamento são muito grandes. A rapidez de análise conseguida é no entanto grande. Um exemplo particular de uma preparação da

Como sabemos, na análise por absorção atômica a amostra é sucessivamente seca, decomposta e atomizada. Enquanto que na chama esses diversos passos se dão simultaneamente e portanto de modo pouco controlável, na câmara de grafite é possível conduzi-los separadamente — Numa 1.ª fase a amostra é seca, numa 2.ª é decomposta libertando-se da matriz e numa 3.ª é atomizada e a concentração do componente de interesse medida. Amostras excepcionalmente complexas podem ser tratadas com mais passos intermédios. A temperatura e duração de cada um dos passos podem ser ajustados a cada tipo de amostra de modo a assegurar os melhores resultados possíveis. Uma vez definido um método de tratamento de amostra o mesmo é metido em memória e repetido automaticamente. Só assim é possível diminuir as interferências e conseguir trabalhar aos baixos níveis de concentração que a câmara de grafite permite.

2.3 — *MEDIÇÃO DE AMOSTRA. CALIBRAÇÃO*

Só muito raramente os métodos instrumentais de análise nos dão resultados em valores absolutos, sendo geralmente necessário comparar as medidas físicas obtidas com as que nos são dadas por padrões.

Este passo da análise é normalmente composto das seguintes fases:

- Introdução de um branco;
- Introdução de padrões de diversas concentrações e verificação dos valores de medida corrigidos obtidos, ou seja, traçado da curva da calibração;
- Introdução da amostra, verificação do valor de medida obtido e comparação com os padrões.

A automação deste passo é particularmente útil quando se analisam grandes números de amostras e se torna necessário periodicamente verificar ou recalibrar o aparelho. O grau de automação que é possível obter depende tanto do sistema de tratamento de dados como do sistema de introdução da amostra. Vejamos o funcionamento de um espectrofotómetro de absorção atómica com um amostrador automático. Por indicação do amostrador a calibração é efectuada incluindo um branco e até 3 padrões. Cada um pode ser repetido até 9 vezes e o aparelho calcula a média e desvio padrão das repetições, usando essa média para traçar uma curva que se ajuste aos 4 valores determinados, o que permite trabalhar muito fora da zona de linearidade. Subsequentemente, cada amostra pode ser igualmente repetida várias vezes, a sua concentração calculada a partir da curva traçada e a média e desvio padrão das repetições calculados e impressos. Ao longo da análise o branco pode ser reintroduzido e a curva ajustada com um único padrão.

Um caso particular da medição de amostra é a análise qualitativa em que apenas se pretende obter um resultado afirmativo ou negativo. A automação desta decisão leva às técnicas de "reconhecimento de padrão" de que as bibliotecas de espectros computadorizados são exemplo mais conhecido.

2.4 — *CONTROLE DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS*

A automatização completa da análise é grandemente facilitada se for possível alterar as condições do aparelho de modo automático, i.e. sem a intervenção do operador.

As vantagens que assim se conseguem são de 3 tipos:

- em 1.º lugar, e como é óbvio, a possibilidade de ajustar o aparelho e aprontá-lo para a execução da análise sem a presença do operador, permitindo assim um melhor aproveitamento das horas mortas;
- Em 2.º lugar, a possibilidade de evitar o erro humano no ajustamento das condições operacionais, o qual pode por vezes levar ao desperdício de toda uma análise;
- em 3.º lugar, a possibilidade de conseguir ajustamentos de muito maior precisão.

Vejamos o exemplo de um cromatógrafo controlado por computador: uma vez iniciado o programa ajusta as temperaturas do injector, detector e válvulas. Acerta os fluxos de gás portador, a temperatura inicial do forno e programação de temperaturas. Actua em devido tempo nas válvulas. Ao operador resta injectar a amostra.

2.5 — *TRATAMENTO DE RESULTADOS*

É no campo de tratamento de dados que a automação tem tido maiores avanços, mais pelas perspectivas que abre do que pelas aplicações já em rotina. A introdução de sistemas de tratamento de dados em tempo real já de si recente sofreu nos últimos dois anos uma explosão caracterizada por 2 tendências:

- a passagem de sistemas dedicados a um único instrumento a sistemas mais flexíveis, baseados por vezes em microcomputadores de baixo preço;
- a passagem de um "software" protegido, "secreto", a um "software" disponível e publicado em quantidades crescentes (este ano aparece a 1.ª revista dedicada exclusivamente às aplicações de computadores em laboratórios).

Estes avanços no domínio da informática deram mesmo origem a uma nova técnica — a espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier — que pôs a análise de traços ao alcance de técnica de infravermelhos e possibilita a sua utilização como detector cromatográfico extremamente específico. Mas não esqueçamos que o grande avanço neste campo foi o dos custos. Um sistema de tratamento de dados incluindo um microcomputador de 64 K, unidades de gravação, impressores, interfaces e "software" para análises cromatográficas pode ser

conseguidos hoje por preços equivalentes aos de um bom integrador há cinco anos.

2.6 — RELATÓRIO, DISTRIBUIÇÃO E ARQUIVO

Como nós sabemos um laboratório analítico é, em muitos aspectos também um escritório. Concluída a análise, há que dar seguimento à papelada — preenchimento de boletins, envio de resultados, arquivo de cópias, etc. Com todos os problemas que normalmente ocorrem — resultados mal copiados, cópias extraviadas, resultados dados sem a aproximação correcta e pastas de arquivo acumuladas, aonde é impossível encontrar o único resultado que nos interessa, etc.

Neste campo, as soluções de automação não diferem das que se praticam num escritório — impressão de boletins efectuada sob o comando do computador, substituição do arquivo por discos ou bandas. Com as seguintes adendas — execução dos arredondamentos correctos, verificação e alerta para resultados anómalos — possibilitando a repetição mais pronta da análise —, execução de tratamentos estatístico de resultados e de balanços contabilísticos por tipo de análise, etc.

Se ligado a um rede de terminais os resultados podem mesmo ser impressos directamente no utilizador ou comunicados ainda mais directamente ao seu computador.

3 — UMA BREVE REFERÊNCIA AOS ANALISADORES PROCESSUAIS

Já os mencionamos ocasionalmente e ao fazê-lo não pensamos fugir ao âmbito deste painel, já que embora fisicamente afastados do laboratório são instrumentos de controle analítico e não diferem nos seus princípios, nem muitas vezes na sua técnica, dos utilizados no laboratório (Quadro 2).

Um analisador processual é o exemplo mais acabado da análise não assistida já que ele a efectua desde a toma de amostra até à apresentação dos resultados em forma legível pelos utilizadores. A necessidade de trabalhar em ambientes severos e de dar resultados de confiança durante um grande número de análises efectuadas sem assistência, ditam as características desses aparelhos — robustos e simples de funcionamento.

Quadro 2
Analisadores processuais

Componente analisado	Corrente	Técnica
Hidrocarbonetos	Etileno e Propileno	Cromatografia gasosa
CO e CO ₂	Propileno	Cromatografia gasosa
O ₂	Água	Célula electrolítica
O ₂	Gases	Termomagnética
Etano	Etileno	NDIR
pH	Água	Potenciometria
Silica	Água	Colorimetria
Sódio	Água	Eléctrodo selectivo
H ₂	Água	Condutividade térmica

4 — O ELEMENTO HUMANO

Um laboratório moderno, equipado com métodos instrumentais de análise e automatizado quanto baste, exige menos do analista em termos de habilidade “manual”, mas exige muito mais de conhecimentos de análise química. Não esqueçamos que no essencial um computador (e por maioria de razões outros equipamentos menos inteligentes), tem uma memória e capacidade de trabalho notáveis, mas a sua capacidade de raciocínio é a de uma criança de 6 anos. Limita-se a repetir o que lhe ensinaram, “ipsis verbis”.

A função do analista já não será agora tanto a de executar fisicamente a análise, mas a de controlar os resultados desta, a de corrigir a máquina.

E se o analista não tem uma sólida base teórica em que se apoiar, ou se confia demasiado na máquina, o resultado não pode deixar de ser uma má “performance” do laboratório. O que cresce não é a eficiência, mas o ritmo a que fornece resultados errados.

Mas se a formação em análise química é cada vez mais a base, ela necessita de ser complementada com conhecimentos de instrumentação, electrónica e programação. Idealmente mesmo o laboratório deveria ter no seu “staff” um instrumentista especializado em electrónica, e aprvisionar-se com tanto cuidado de circuitos, transistores e material semelhante como de reagentes e material de vidro.

5 — O LABORATÓRIO DO FUTURO?

Um computador actua a toma de amostras e envia-as para os instrumentos respectivos, aonde ajusta

os parâmetros instrumentais e realiza a análise. Recebe dos instrumentos os resultados, efectua com eles cálculos, determina as concentrações, verifica os valores anómalos e manda repetir as análises respectivas e envia os resultados assim trabalhados para o cliente, ou seja, a fábrica. Mas como também aí a automação progrediu,

quem os recebe não é um operário mas um computador de processo que interpreta os resultados obtidos e em função deles actua válvulas, vigia temperaturas, aumenta pressões. Este sistema é já realizável (com efeito ele existe já parcialmente, e em funcionamento). Será ele o laboratório industrial do futuro?

GIL PIRES MARTINS

M. JESUS TAVARES

LNETI — Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

Instituto de Tecnologia Industrial

Departamento Central de Estudos e Análises Industriais



INTERACÇÃO LABORATÓRIOS DA INDÚSTRIA - - LABORATÓRIOS EXTERIORES *

Há indústrias que por necessidade própria ou por condicionamento legal têm que instalar laboratório que lhes permita efectuar o controle directo das matérias-primas utilizadas e/ou dos produtos acabados com a finalidade de assegurar uma qualidade constante, quer de umas, quer de outras.

Esse laboratório pode, contudo, apenas cobrir parte do fabrico ou a sua totalidade.

Para que o laboratório da indústria satisfaça a finalidade para que foi criado há determinadas condições básicas que deverão ser respeitadas e cuja observância é fundamental para um correcto cumprimento da sua missão.

As condições básicas serão, quanto a nós, as seguintes:

- Instalações adequadas à natureza e dimensão das tarefas a desempenhar pelo laboratório;
- Equipamento apropriado ao fim em vista e devidamente assistido;
- Pessoal convenientemente habilitado e preparado para a realização dos ensaios e análises requeridos e estudo das técnicas que se vier a considerar necessário implementar;
- Documentação técnica sobre a matéria respeitante às actividades desenvolvidas;

Se a acção do laboratório se estende a todo o processo de fabrico, cabe-lhe, do ponto de vista analítico, a verificação das características e qualidade das matérias-primas entradas, a verificação dos produtos intermédios nas várias fases das operações tecnológicas e, como objectivo principal, a dos produtos finais. Não se exclui, ainda e complementarmente, o controle de sub-produtos e a recuperação industrial dos desperdícios.

O controle laboratorial deverá orientar-se no sentido da verificação da conformidade do produto acabado com as normas, especificações ou características fixadas, garantindo ainda a uniformidade dentro dos padrões da qualidade pre-estabelecida. Se o laboratório apenas cobrir uma parte do processo de fabrico deverá a empresa, na parte não coberta, recorrer a um laboratório acreditado. Mas o recurso a este laboratório exterior à empresa não é de considerar apenas quando o seu laboratório não abrange todo o fabrico. Muitos problemas surgem que justificam esse recurso a um laboratório exterior que deverá ser independente e isento.

Nestas condições um laboratório exterior ao laboratório industrial deverá poder prestar um apoio

* Comunicação apresentada no Painel sobre Química Analítica na Indústria, realizado em 21 de Outubro de 1983 em Aveiro e integrado no programa do 6.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química.

diversificado, dada a multiplicidade de problemas que lhe possam ser postos.

Este apoio poderá, fundamentalmente, verificar-se nos seguintes campos:

- *Assistência técnica* — envolve a promoção da utilização mais adequada das matérias-primas, bem como da melhoria dos processos de fabrico através do controle das características dos produtos iniciais, intermédios e finais.
 - *Promoção da qualidade dos produtos* — realização de ensaios e análises correntes, controle da qualidade de produção, certificação de qualidade dos produtos, apoio à normalização de produtos e de técnicas analíticas, entre outros.
 - *Formação técnica* — concessão de estágios de curta e média duração, realização de cursos e colóquios.
 - *Documentação e informação técnica* — promoção da difusão de informação técnica e fornecimento de documentação necessária à realização das actividades em vista.
 - *Investigação aplicada* — promoção e realização de programas e projectos de I e D nos domínios directamente relacionados com a actividade industrial exercida na empresa.
- O apoio que o laboratório exterior pode prestar ao laboratório industrial pode concretizar-se nos seguintes tipos:
- *Pontual* — resposta a solicitações pontuais que se caracteriza por análises e ensaios correntes, assistência e informação técnicas e formação, nomeadamente concessão de estágios.
 - *Avenças* — apoio sistemático em assistência técnica e análises e ensaios mediante pagamento em determinado prazo para os serviços acordados. Qualquer trabalho executado para além do âmbito da avença é pago suplementarmente.
 - *Acordos e convénios* — traduzidos em colaboração entre a indústria e o laboratório exterior e cobrem várias áreas de cooperação: assistência, formação e informação técnicas.
 - *Contratos-programas* — são normalmente projectos de I e D bem definidos que podem incluir outros parceiros além do laboratório industrial e do laboratório exterior.

O LNETI COMO LABORATÓRIO EXTERIOR À INDÚSTRIA

O Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, criado pelo Decreto-Lei n.º 548/77, de 31 de Dezembro, pode considerar-se como um laboratório exterior à Indústria em condições de satisfazer ao que se referiu como correspondendo às características desejáveis para um laboratório desse tipo.

Resultou da reunião dos vários laboratórios do Ministério da Indústria e Energia que se encontravam repartidos por diversos Organismos e Direcções-Gerais que se dedicavam a actividades em campos diferenciados e em ramos que abrangiam desde produtos minero-metalúrgicos, cerâmicos e de vidro, alimentares e combustíveis a outros ligados às indústrias de óleos essenciais, química, etc.

Tais actividades foram reorganizadas e, com as adaptações necessárias, distribuídas pelos seguintes Departamentos do *Instituto de Tecnologia Industrial*:

- Departamento Central de Estudos e Análises Industriais
- Departamento de Electrónica e Equipamento Eléctrico
- Departamento de Metalurgia e Metalomecânica
- Departamento de Tecnologia de Indústrias Alimentares
- Departamento de Tecnologia de Indústrias Químicas

O LNETI, através dos departamentos competentes, poderá prestar ao laboratório industrial o apoio que envolva nomeadamente

- a realização de análises e ensaios de matérias-primas e produtos;
- a investigação e desenvolvimento de métodos de análise química, física, biológica e instrumental;
- a assistência e apoio técnicos nos domínios de controle e tratamento de efluentes fabris, da corrosão e protecção de materiais e do aproveitamento de resíduos industriais.

Poderá ainda, dadas as suas características de independência e isenção, proceder à certificação da qualidade dos produtos e intervir, como laboratório de desempate, em casos de conflito ou litígio, no que se refere à qualidade, entre as empresas e os clientes ou fornecedores.

A.J. FERRER CORREIA

Departamento de Química
Universidade de Aveiro
3800 AVEIRO

ADÉLIO A.S.C. MACHADO

Departamento de Química
Faculdade de Ciências do Porto
4000 PORTO



FORMAÇÃO PROFISSIONAL DE QUÍMICOS ANALÍTICOS*

Este tema foi introduzido mediante breves apresentações de dois tópicos separados, a saber: formação pós-escolar (A.A.S.C.M.) e formação escolar (A.J.F.C.). O primeiro foi considerado porque, sendo a «Química Analítica na Indústria» uma das componentes do Sexto Encontro Nacional de Química, estavam presentes os químicos portugueses que, em actividade industrial ou semelhante, vivem pessoalmente o problema de modo directo. O interesse do segundo tópico mencionado é ainda mais lato, pelo que a sua inclusão nem sequer merece qualquer justificação. Também é óbvio que não existe uma fronteira de separação bem definida entre os dois tópicos pelo que eles não se podem considerar totalmente estanques.

* Comunicação apresentada no Painel sobre Química Analítica na Indústria, realizado em 21 de Outubro de 1983 em Aveiro e integrado no programa do 6.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química.

1 — O PAPEL DA UNIVERSIDADE NA FORMAÇÃO PÓS-ESCOLAR DOS QUÍMICOS ANALÍTICOS: REFLEXÕES SOBRE A REALIZAÇÃO DE CURSOS BREVES E ESTÁGIOS

Como um de nós (A.A.S.C.M.) dispõe de experiência neste campo, embora limitada, pareceu interessante apresentar algumas conclusões de uma reflexão feita sobre a actividade desenvolvida nele, com o fim de suscitar uma discussão generalizada do tópico.

Como ponto prévio, vale a pena caracterizar sumariamente as condições em que as actividades deste tipo se têm de processar no nosso país. Por um lado, no que diz respeito à Universidade, os seus recursos humanos e materiais são limitados; como têm de ser naturalmente concentrados na formação escolar tradicional, a capacidade para desenvolver actividade na formação pós-escolar é, salvo raras excepções, limitada. Além disso, como a Química Analítica envolve actualmente um número muito grande de técnicas instrumentais muito diversificadas, algumas delas de aplicação restrita, a Universidade portuguesa, mesmo globalmente, nem sequer tem dimensão e meios para cobrir todas essas técnicas. Por outro lado, no que se refere à Indústria, o facto de a estrutura industrial portuguesa ser dominada por um grande número de empresas de pequena e média dimensão, muito variadas, arrasta como consequência uma pulverização dos interesses dos químicos analíticos a exercer a sua profissão na Indústria. As respectivas necessidades de formação são muito diversificadas, e os grupos com campos de interesse limitados e bem definidos são pouco numerosos e, quando existem, têm pequena dimensão. Estes factos dificultam enormemente, como se discutirá a seguir, a organização de acções de formação pós-escolar (note-se que as suas implicações são até mais gerais: dificultam grande parte da interacção Universidade-Indústria, cuja importância para o progresso tecnológico do país nunca é demais realçar).

A realização de cursos breves (de reciclagem, de aperfeiçoamento, seminários para apresentação de novas técnicas, etc.) e de estágios nos laboratórios universitários são dois processos tradicionais de formação com que a Universidade contribui para o aperfeiçoamento do químico analista em exercício na Indústria. Vale a pena, por isso, discutir as suas

vantagens e limitações, de modo a procurar uma optimização das suas condições de funcionamento.

CURSOS BREVES

As observações que se seguem dizem respeito à organização de cursos de duração limitada (até uma semana), em horário laboral. Deixam-se de fora cursos em regime pós-laboral por não se ter qualquer experiência neste campo.

A organização de cursos de reciclagem ou aperfeiçoamento em técnicas bem definidas põe, no nosso país, alguns problemas específicos, decorrentes dos condicionalismos mencionados atrás.

Em primeiro lugar, só com temas razoavelmente amplos se consegue reunir um número de frequentadores suficiente para rentabilizar o curso (cinquenta ou sessenta, por exemplo). Mesmo assim, a heterogeneidade dos seus interesses (e, também, do seu nível de formação académica e das funções exercidas nos laboratórios industriais) é, quase sempre, elevada, o que arrasta como consequência limitações várias quer na planificação do curso quer na sua implementação. Inevitavelmente, o curso terá de ter um leque de objectivos variados e o interesse de cada um deles para cada um dos frequentadores será variável; o nível de profundidade de conhecimentos ao tratar o tema do curso também não poderá ser homogéneo (na prática verifica-se frequentemente que até nem pode ser muito elevado). Nestas circunstâncias, uma solução razoável (e apenas razoável: note-se que a este respeito não há solução ideal válida em todas as situações, tão distintas elas são!) é começar o curso com material de introdução à técnica de natureza geral e nível acessível e ir, depois, especializando o material apresentado (por exemplo, no que respeita às aplicações da técnica em campos diversos) e, *simultaneamente*, ir subindo o nível de conhecimentos comunicados. Não há, em geral, vantagem em apresentar discussões profundas de carácter teórico; em contraste, há, frequentemente, interesse em aprofundar aspectos de aplicação prática.

Por outro lado, no que respeita à componente laboratorial do curso, é quase sempre impossível implementá-la, a nível individual, com grande profundidade. Quando o equipamento envolvido é dispendioso, só excepcionalmente se poderá contar com um grande número de unidades, pelo que as

actividades laboratoriais não poderão ir além de demonstrações, cujo número e variedade serão ditados pelas disponibilidades materiais e humanas existentes. Para técnicas mais baratas e quando os cursos forem realizados em laboratórios universitários bem equipados, pode-se ir mais além, até à operação da aparelhagem pelos próprios frequentadores, em aplicações práticas simples (realizadas individualmente ou em grupos muito pequenos, sob supervisão atenta dum operador bem treinado). Para se concluir esta análise das dificuldades de implementação de cursos deste tipo, não se podem esquecer, também, as de natureza linguística, infelizmente muito vulgares quando se incluem especialistas estrangeiros como docentes destes cursos. Apesar destas dificuldades, a organização de cursos breves de formação pós-escolar tem aspectos positivos. É uma actividade que permite, em geral, reunir um número elevado de interessados já que, embora com graus de dificuldade diversos, as direcções fabris no nosso país estão já a tomar consciência da importância da formação pós escolar dos seus funcionários, e, como no caso de cursos o período de ausência é limitado, permitem a sua frequência (em certos casos até a incentivam). Também, do ponto de vista do próprio frequentador, o facto de o período de deslocamento do domicílio (se necessário) ser curto facilita a sua presença. Por outro lado, num país como o nosso, em que a interacção Universidade-Indústria se mostra, na prática, tão difícil, os numerosos contactos pessoais estabelecidos nestes cursos são frequentemente proveitosos quanto ao estabelecimento futuro de relações de cooperação entre os dois tipos de instituições; permitem aumentar, duma forma natural, o conhecimento mútuo respectivo e tomar consciência das áreas de interesse comum onde a cooperação se pode desenvolver equilibradamente e sem afectar o planeamento a que a actividade de investigação universitária deve estar submetida.

Em conclusão, pode dizer-se que é muito difícil, nas condições reais do nosso país, realizar cursos de reciclagem ou aperfeiçoamento sobre técnicas analíticas que satisfaçam igualmente bem todos os frequentadores e que lhes permitam obter, desde logo, um conhecimento operacional das técnicas ensinadas que possibilitem a resolução dos problemas concretos que venham a encontrar. É conveniente, até para evitar desilusões, que os frequentadores tenham plena consciência deste facto e não esperem

uma rentabilidade pessoal a cem por cento na grande maioria de tais cursos. Não obstante as limitações, este tipo de acção de formação não levanta grandes problemas quanto à possibilidade de ser frequentado por interessados a exercer na indústria e tem, por isso, elevada aceitação. Se não houvera outras razões, só por esta se poderia dizer que, considerando a actual realidade portuguesa no campo em discussão, cursos deste tipo têm inegável interesse.

ESTÁGIOS

Os estágios são uma acção de formação de tipo personalizado, tendo, por isso, vantagens óbvias sobre os cursos. Quando o estágio é realizado num laboratório universitário com intensa actividade de investigação no campo em que se realiza, é possível condicionar o seu programa pelo nível de formação académica do estagiário, pelo menos (ocasionalmente pode até ser possível condicioná-lo pelos interesses profissionais imediatos do mesmo). Por exemplo, se o estagiário for um técnico de formação intermédia, o estágio terá de ter como objectivo fundamental a prática da técnica ou técnicas a aprender, o que é facilmente conseguido por integração do estagiário numa linha de investigação que utilize essas técnicas como rotina, sob controle de alguém que lhe possa dar o apoio necessário.

No caso de o estagiário ter formação universitária é muito mais aliciante distribuir-lhe um problema de investigação ou desenvolvimento para ele próprio resolver (obviamente, com apoio de um supervisor). Este problema deve ter dificuldade compatível com a duração prevista para o estágio e a sua natureza deve permitir cobrir, na medida do possível, os diversos aspectos da técnica analítica, por exemplo instrumental, que o estagiário pretende dominar. É óbvio que só muito excepcionalmente um tal problema cairá dentro do campo das aplicações concretas da técnica a serem utilizadas pelo estagiário (este não deve esperar que a sua estadia no laboratório afecte o desenvolvimento da actividade de investigação universitária em curso neste, segundo plano pré-estabelecido); a nível de técnicos com formação superior este facto não tem importância porque o estágio deve ter como objectivo um domínio completo da técnica analítica e, obtido este, as respectivas aplicações serão posteriormente implementadas no laboratório fabril pelo estagiário

sem grandes dificuldades (se estas surgirem, quaisquer contactos pontuais com o laboratório universitário onde se realizou o estágio, necessários para as ultrapassar, são fáceis de estabelecer!). Pode argumentar-se que o estagiário, estando habituado a exercer no laboratório fabril actividades predominantemente de rotina, terá dificuldade em realizar, numa situação destas, trabalho de investigação. Se o problema que lhe é distribuído for convenientemente escolhido para o fim em vista, qualquer dificuldade deste tipo será ultrapassada com apoio suficiente do supervisor de estágio, até porque a experiência profissional prévia do estagiário, em geral bastante lata, favorece a ultrapassagem de barreiras deste tipo. Um estágio realizado desta forma pode constituir, de resto, um derivativo apreciado na vida profissional do estagiário e este facto pode contribuir, também, para que sejam gidos os objectivos de formação pretendidos. Em resumo, um estágio permite um grau de adequação "trabalho a desenvolver-indivíduo" muito superior ao que permite um curso de reciclagem e, por isso, a sua rentabilidade em termos de formação e satisfação profissional é, também, em geral, muito superior, dados os condicionalismos vigentes no nosso país, já discutidos.

É claro que estes mesmos condicionalismos impõem limitações à realização de estágios do tipo considerado. Pode acontecer, por exemplo, se a técnica que se deseja dominar for muito especializada, que nem sequer haja qualquer laboratório universitário nacional que possa proporcionar o estágio, por falta de equipamento e de especialistas com prática. A capacidade para receber estagiários só existe em instituições com estruturas estabilizadas, com dimensão suficiente, a praticar a técnica em regime de continuidade. Mesmo para técnicas vulgares, o número de estágios disponíveis numa dada instituição por ano pode ser limitado (por razões de indisponibilidade de supervisores, de falta de espaço, de limitações de financiamento, etc); na prática, este facto raramente dá origem a problemas porque a procura é, também, limitada.

As causas da procura ser baixa resultam da pequena dimensão da maioria dos laboratórios industriais, insuficiente para ter pessoal especializado em cada uma das técnicas usadas; da indisponibilidade do patronato para dispensar pessoal por períodos longos (da ordem de dois ou três meses) e proporcionar-lhes estágios, a não ser que estes visem objec-

tivos muito concretos que digam respeito a problemas de resolução urgente; da dificuldade de deslocamento dos próprios técnicos, etc.

Apesar de todas estas limitações, o estágio parece ser, nas circunstâncias actualmente vigentes no nosso país, a acção de formação pós-escolar mais conveniente quando o químico analítico tem necessidade de aprender ou aperfeiçoar-se numa dada técnica analítica instrumental, de modo a utilizá-la posteriormente no laboratório em que exerce a sua actividade. Na realidade, não se pode esperar, a não ser em situações excepcionais, que estes objectivos possam ser cumpridos com cursos breves.

CONCLUSÕES

Os recursos para proporcionar formação pós-escolar ao químico analítico em exercício na Indústria ou em actividade semelhante são, no nosso país, limitados, insuficientes para satisfazer as necessidades existentes, que são muito variadas e heterogéneas. Os cursos breves de reciclagem ou aperfeiçoamento funcionam, com respeito à maioria dos frequentadores, mais como acções de sensibilização do que de formação. Os estágios em laboratórios universitários, porém, podem permitir a aquisição eficaz do domínio de modernas técnicas instrumentais com vista ao seu emprego posterior nos laboratórios industriais.

2 — A FORMAÇÃO ESCOLAR DE QUÍMICOS ANALÍTICOS

— O PAPEL DO ESTÁGIO NA INDÚSTRIA

Como foi mencionado atrás, a Indústria portuguesa caracteriza-se por uma predominância de empresas do tipo pequeno e médio, com uma grande diversificação de actividades, nomeadamente no campo da Química. A par com o desenvolvimento extremamente rápido, nos nossos dias, de técnicas analíticas (especialmente instrumentais, mas não só), a consequência disto é que o químico analítico tem de se confrontar com uma gama de problemas e de possíveis soluções, frequentemente muito caras, tornando-se vital para tomar decisões que saiba avaliar as questões e as técnicas ao seu dispor.

Sendo assim, fica apontado para os cursos universitários que visam a formação de químicos analíticos um caminho que, independentemente das

matérias efectivamente ensinadas, dos métodos ou técnicas treinados, da prática laboratorial que proporcione, forme profissionais com auto-suficiência, com capacidade de auto-aprendizagem, com iniciativa e espírito crítico (estas são de resto, qualidades desejáveis para profissionais de qualquer ramo).

O perfil do químico analítico a sair das nossas Escolas Superiores deverá ser tal que ele possa, nomeadamente:

- aprender por si técnicas novas (lendo, experimentando, procurando cursos, estágios ou conferências relevantes, etc.);
- avaliar, perante um problema novo, o melhor caminho, e escolher a melhor técnica (pesando o tempo disponível, o preço, o erro aceitável, etc.); em muitos casos, deverá ter de saber a quem recorrer, e onde;
- ter flexibilidade para procurar novas soluções para problemas antigos, experimentando e mantendo-se actualizado;
- conhecer sempre as limitações dos métodos e instalações que usa e, quando necessário, ensaiar alternativas.

Será no sentido de fornecer diplomados tanto quanto possível com este perfil que deverão ser pensados os "currícula" dos cursos actuais. De facto, parece tornar-se cada vez mais importante:

- dar aos alunos uma sólida preparação básica em Química que lhes permita compreender o que está por trás de cada técnica (e facilmente permitirá compreender uma técnica nova);
- dar aos alunos um completo à vontade de movimentação no laboratório, com domínio de todas as técnicas básicas, capacidade de gestão de recursos e utilização do equipamento;
- tornar natural o uso de técnicas instrumentais;
- proporcionar um bom conhecimento de técnicas e métodos mais importantes, e um conhecimento geral dos métodos mais avançados, menos frequentes ou ainda não generalizados.

Conjuntamente com estes aspectos, para fomentar a iniciativa e capacidade de auto-aprendizagem, é essencial que se dê um peso muito grande às componentes do Curso em que os alunos realizam trabalhos do tipo Projecto ou Estágio. Estes últimos serão especialmente úteis se forem realizados numa Indústria e forem devidamente organizados, pois deverão permitir ao novo técnico aprender a movimentar-se no seu ambiente, sentindo-se devida-

mente apoiado, e poderão servir para ajudar o desenvolvimento da interface Indústria-Universidade atrás focado.

O ESTÁGIO

Um Estágio do tipo assinalado acima poderá ter várias características, que têm sido ensaiadas, com diferentes graus de sucesso, em vários países: estadias desde alguns meses até um ano; intercaladas no curso ou no fim; com bolsas ou com salários, etc. No entanto, algumas características parecem sempre necessárias para um Estágio efectivamente ser útil, e pesar positivamente na formação profissional.

Em primeiro lugar, há que reconhecer que uma estrutura eficiente de colaboração entre a Universidade e a Indústria não poderá ser montada sem problemas. Para começar, o Estágio de universitários tem uma má tradição na Indústria Nacional; nos Estágios do passado, a par de casos em que um Estagiário era recebido da melhor maneira, seguido e apoiado, outros havia em que ele era apenas tolerado, e apesar de boa vontade a nível pessoal, considerado um factor de perda de tempo e de diminuição de produtividade.

Por outro lado, e isto em todo o Mundo, a Indústria tem frequentemente um certo "acanhamento" em aceitar Estagiários. Receia que venha a ser um dispendio inútil de dinheiro e tempo perdido para os seus técnicos, sem falar da perturbação para o serviço que pode efectivamente ser causada por um "estranho" a movimentar-se dentro de um Laboratório sobrecarregado de serviço, com prazos a cumprir amostras a chegar (matérias-primas, controle, etc.). Tem ainda sido notado, em muitos casos (também em todo o Mundo), o receio de quebras de "segurança industrial" (mesmo em casos em que dificilmente se vislumbram "segredos industriais" verdadeiros a esconder).

Assim, há que trabalhar no sentido de organizar Estágios que façam sentir à Indústria que está a contribuir com um investimento produtivo, e não

a sofrer um inconveniente mais ou menos forçado. É necessário estruturar um Estágio útil; assim, a Indústria, ao colaborar, saberá estar a contribuir para uma melhor formação dos diplomados, e, portanto, lucrará, ainda que não de forma imediata, mas mesmo assim a curto prazo.

Para ter êxito, isto é, para efectivamente contribuir para uma melhoria do nível dos químicos analíticos diplomados pelas nossas Escolas Superiores, o Estágio precisa de ter uma estrutura cuidadosamente preparada. Em particular o Estagiário deverá ter dois elementos de ligação, um na Indústria, que orientará directamente o seu trabalho, e outro na Universidade, colaborando com este. A natureza da acção desses dois elementos está aberta à discussão. Poderão ser dois supervisores com o mesmo estatuto, ou um supervisor na Indústria e um orientador na Universidade em ligação com vários Estagiários, ou funcionar noutro esquema que se afigure mais efectivo em cada caso. Mas o que parece essencial é a existência de dois elementos, um na Indústria e outro na Universidade, que possam, em colaboração, preparar um plano de trabalho para cada Estagiário.

CONCLUSÕES

O tipo de Indústria que o Químico Analítico formado nas nossas Escolas Superiores vai encontrar implica para este um perfil no qual se torne notada, a par de sólida formação básica, uma grande capacidade para aprender técnicas diferentes e resolver problemas novos. Para isso importa encontrar os "curricula" apropriados (e é importante que a Indústria colabore neste ponto), e importa fomentar a componente profissional de formação, nomeadamente através de um Estágio integrado no curso ou logo após este, em que o novo técnico seja devidamente apoiado pela Indústria e pela Universidade. É de desejar que se consiga, inclusivamente, um apoio financeiro para o Estagiário do tipo salário/bolsa.



SYNTHETIC AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF HEMES AND HEME PROTEINS *

It is shown that the maximum amount of information can be gained from NMR studies of heme proteins if the assignments in the heme are made in a definitive fashion using regioselective deuterium labeling. An outline of synthetic methods for introduction of deuterium labels into heme methyl groups is presented, and some results of proton NMR studies using proteins reconstituted with these labeled hemes are discussed.

* This article is based on a plenary lecture of the same title delivered by Professor Smith at the 6th Annual Meeting of the Portuguese Chemical Society, held in Aveiro, October 18-22, 1983.

1 — INTRODUCTION

Heme (1), the iron(II) complex of protoporphyrin-IX, is the prosthetic group in a large number of vitally important heme proteins. Typical examples, are the hemoglobins (responsible for oxygen transport), myoglobins (which store oxygen, particularly in cardiac tissue), cytochromes (which accomplish electron transport, and are important in the respiratory chain, and in drug detoxification), catalases and peroxidases (which carry out biochemical reactions on hydrogen peroxide). It is a somewhat surprising fact that almost all of these heme proteins, which have very different biological functions, have the same prosthetic group, namely heme (1). Thus, one is forced to the conclusion that the reason heme can perform such diverse functions is because of the protein matrix in which the prosthetic group is embedded, which somehow causes the electronic structure within the prosthetic group to alter, depending upon the intended function.

Such alterations can loosely be termed "structure/function" relationships, and it is the goal of the research described briefly below to determine what is the effect upon the electronic structure of the heme when a particular apoprotein (e.g. apomyoglobin, apohorseradish peroxidase) accepts that heme into its protein matrix to form physiologically active native heme protein. All of the studies to be described are possible only because, in a simple series of steps (fig. 1), most heme proteins can be dissociated into the free heme and unwrapped apoprotein, which can afterwards be "reconstituted" [1] to give heme protein with full physiological activity. Fortunately, the original heme (fig. 1) can be removed from the heme/apoprotein mixture, and the heme protein can, if necessary, be reconstituted with a *different* heme; this different heme can be structurally at variance with the original heme with regard to its peripheral substituents, or, for the purposes of most of our studies, it can be "pseudo-identical" in that the differences are merely in the replacement of a particular substituent (e.g. methyl group) with a deuterated substituent (e.g. CD₃). The probe to be used for investigation of heme electronic structure changes with apoprotein is high field proton nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. In the studies to be described, the iron atom in the heme will be at oxidation state +3, which affords materials which are paramagnetic

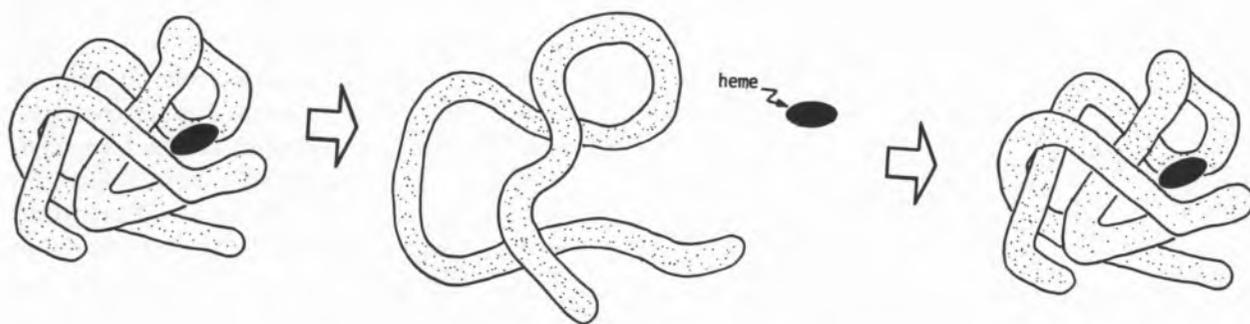


Fig. 1

Diagrammatic representation of the dissociation of a heme protein into heme and apoprotein, followed by its reconstitution to give heme protein

(low-spin, 1 unpaired electron; high-spin, 5 unpaired electrons). Thus, the resulting hemes and heme proteins give paramagnetic NMR spectra in which the hyperfine-shifted resonances allow one to draw direct conclusions about the spin density at the resonance being observed, and therefore about the electronic structure in the heme; it goes without saying that it is the electronic structure in the protein enfolded heme which imparts the unique function upon the system, thus allowing the heme protein to exert its own unique function. An important technical point is that the paramagnetic hyperfine shifts tend to move most of the heme resonances, and those of some protein functions close to the iron atom, away from the normal diamagnetic region (0-10 ppm) of the spectrum, which is heavily cluttered with resonances from the large protein chains. It is therefore possible to observe the critically important heme resonances, even in the presence of massive numbers of protein protons.

2 — HEME RESONANCE ASSIGNMENTS IN HEME PROTEINS

Though we have worked extensively on deuterium and carbon-13 labeling of all sites, for the purposes of the present discussion, only the methyls in heme (1) will be considered. It can be seen that the methyl groups at positions 1,3,5, and 8 in heme must exist as sharp three proton singlets, which should make them easy to observe; moreover, since there is one methyl group on each pyrrole subunit in (1), monitoring the chemical shifts of these lines should enable a firm picture of the electronic structure in each pyrrole ring to be obtained as the nature of the apoprotein is varied.

In fig. 2A the diamagnetic chemical shifts of the methyl peaks in protoporphyrin-IX [i.e. (1) without the iron atom] are shown in diagrammatic form; insertion of iron gives heme (1), which in its ferric oxidation state (named "protohemin") with cyanide present gives a low-spin paramagnetic species having the methyl chemical shifts shown in fig. 2B. Here, the hyperfine shifts from the diamagnetic range (fig. 2A) are obvious, and as mentioned previously, these shifts can be related directly to the spin densities in the individual pyrrole subunits, and therefore to the electronic structure in the heme. After reconstitution with apomyoglobin (fig. 1), the proton NMR spectrum of the resulting myoglobin has the methyl chemical shifts shown in fig. 2C. From the shift differences in the spectra in figs. 2B and 2C it is possible to make conclusions regarding the effect of reconstitution with apomyoglobin upon the electronic structure of the embedded heme. *However, before any conclusions can be drawn it is essential to uniquely assign each of the methyl peaks to a particular methyl group in the heme, and this is no trivial matter.* For convenience, these assignments (1,3,5,8) are included in fig. 2, but they were not known at the time we started our work. It can be seen that the average methyl chemical shift (methyl 3 in fig. 2C being assigned from deuterium NMR work) in figs. 2B and 2C is about the same, indicating that the reconstitution process has caused a simple redistribution of spin density. Other points are also obvious; for example, the ordering of the peaks from low to high field is 8,5,3,1 for the free hemin (fig. 2B), but 5,1,8,3 for myoglobin itself (fig. 2C), and assignment crossovers of this type are difficult to predict. Attempts to make such assignments indirectly using

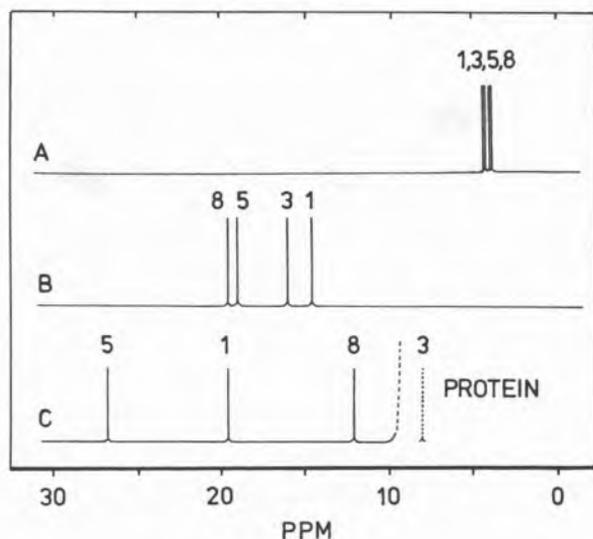


Fig. 2

Diagrammatic representation of the methyl resonances in the proton NMR spectra of: (A) protoporphyrin-IX dimethyl ester; (B) cyanoferriprotohematin; (C) cyanometmyoglobin. The numbers above the peaks represent assignments obtained by deuterium labeling

a quantum mechanical model [2], using comparison of NMR and X-ray data on a cyclopropane-intercalated myoglobin [3], and using proposed hindered rotation of heme methyl groups [4], have all been resoundingly unsuccessful.

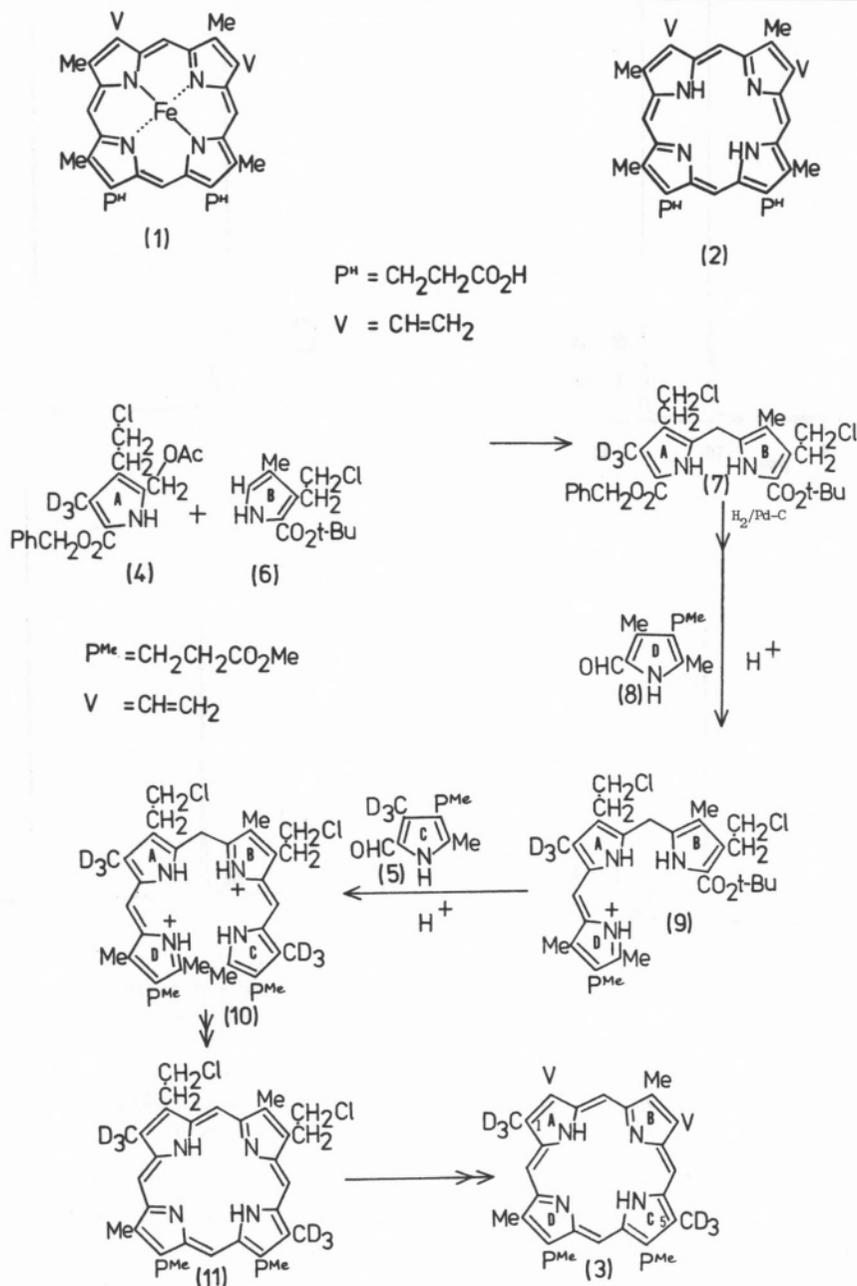
Our approach in Davis has been to make definitive assignments by way of synthetic organic chemistry. The principle was to synthesize regioselectively deuterated derivatives of protoporphyrin-IX in which methyls were replaced with CD_3 groups, and which could be subsequently used in difference spectroscopy to make definitive assignments. Fig. 3 shows unlabeled cyanoferrihin, and then the proton NMR spectra of 1,5-, 5-, and 8 methyl labeled hemins; from this, the principles used to make the assignments shown are obvious.

Scheme 1 shows the total synthesis of the 1,5-di(tri-deuteromethyl) derivative (3) of protoporphyrin-IX (2) dimethyl ester. This route employs a novel step-wise synthesis [5] in which individual pyrrole rings are added in a 1 + 1 + 1 + 1 fashion, and at the time this approach was developed, it represented a novel departure from established approaches [6]. The pyrroles bearing deuterated methyl groups [i.e. (4) and (5)] were synthesized from acetylacetone which was deuterated in the 1 and 5 methyls by several exchanges in D_2O in presence of base [7]. Then, as shown in Scheme 1, pyrrole (4) was con-

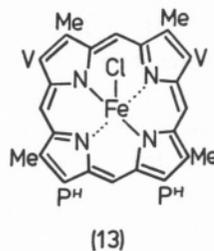
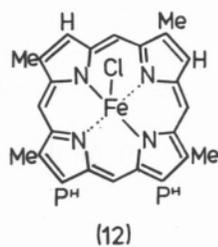
densed with (6) to give the pyrromethane (7), which after catalytic hydrogenation and acid-catalyzed condensation with the formylpyrrole (8) gave the tripyrrole (9) in excellent yield. Further condensation with the valuable deuterium labeled formylpyrrole (5) gave the a,c-biladiene salt (10) which was cyclized using copper(II) salts in hot dimethylformamide to give the porphyrin (11) after removal of chelated copper with conc. sulfuric and trifluoroacetic acids. Throughout this sequence, the vinyl groups in the required product (3) were protected in the form of 2-chloroethyl groups; these were dehydrochlorinated in base to give the required product (3) in excellent yield. Insertion of iron gave the hemin (NMR spectrum in fig. 3B), which, following ester hydrolysis, was reconstituted into myoglobin using standard methods [1]. In the course of our work, we have subsequently labeled all methyl groups, in various pair combinations and individually [7,8] and some of the results obtained from proteins reconstituted with these hemes will be described in the following section.

3 — SOME HEME PROTEIN NMR STUDIES

In most heme proteins, the hydrophobic (rings A,B) part of the heme becomes deeply embedded in the protein cleft, leaving the polar propionic groups to point to the outside, presumably interacting with the polar outside of the protein. There are, therefore, nominally two possible orientations for the heme in a reconstituted heme protein. These are shown in fig. 4, and they differ from each other by a 180° rotation about the heme alpha-gamma meso axis. Comparison of parameters from the X-ray structure of myoglobin [8] with results of our NMR assignments using labeled hemes afford a pattern which seems to hold for a large number of heme proteins. Fig. 4 shows that the proximal imidazole appears to lie along the nitrogen-nitrogen line of opposite pyrrole rings. NMR and X-ray correlations show that methyl groups on pyrrole subunits which lie along the line of the proximal imidazole (above the plane of the page in fig. 4) tend to move upfield, with the result that those methyls on rings perpendicular to this line are moved downfield. Thus, for a heme protein with the orientation shown in fig. 4A one would expect methyls 1 and 5 to be downfield and methyls 3 and 8 to be upfield. The orientation in fig. 4B would result in methyls 3 and 8 being



Scheme 1
Total synthesis of 1,5-methyl deuterated protoporphyrin-IX dimethyl ester



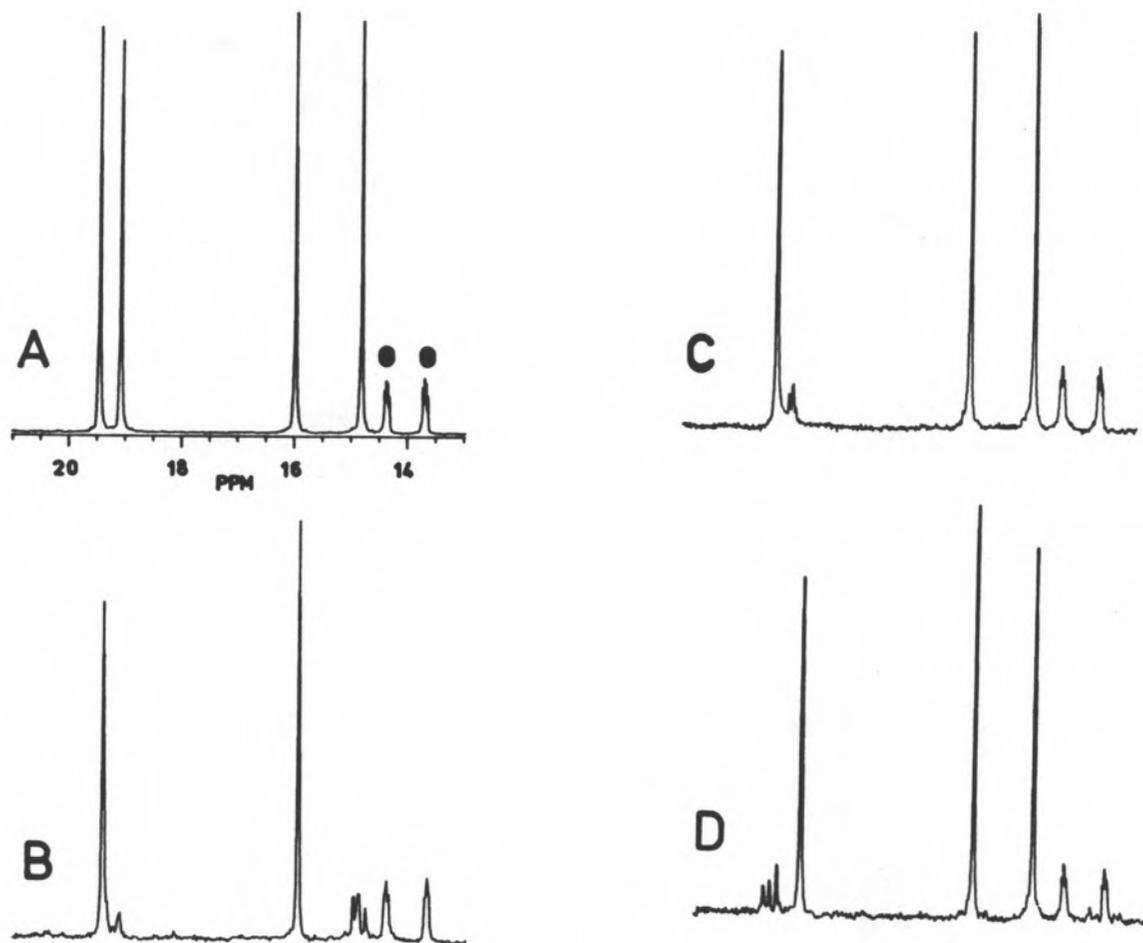


Fig. 3

360 MHz proton NMR spectra of the methyl region in the cyanoferrihemins: (A) protohemin (unlabeled); (B) 1,5-methyl labeled protohemin; (C) 5-methyl labeled protohemin; (D) 8-methyl labeled hemin. Small peaks to low-field of the labeled peaks in B, C and D are from CH_2D and CHD_2 species. Peaks marked with a dot in (A) are the vinyl α -CH resonances

downfield, and 1 and 5 to be upfield. Consideration of the peak order in fig. 2C shows that myoglobin has the orientation of the heme (relative to the proximal imidazole) as shown in fig. 4A.

X-ray studies appear to show that when a porphyrin is reconstituted into a protein, the heme assumes uniquely the same orientation as in the original heme protein. Our NMR studies of myoglobin reconstituted with deuterohemin (12) (in this compound the "deutero" is a trivial name indicating replacement of the 2 and 4 vinyl groups with hydrogen, and has nothing to do with deuterium) indicate that, contrary to X-ray indications, reconstitution with deuterohemin gives a heme protein which is orientationally heterogeneous [9]. This "heme

disorder" can be readily demonstrated in fig. 5; fig. 5A shows the down-field region in the proton NMR spectrum of sperm whale myoglobin reconstituted with deuterohemin (12). Minor peaks, often thought to be impurities, are observed (labeled "Y"), and these can be enlarged (fig. 5B) by a minor modification of the reconstitution procedure. The extraneous peaks can be assigned using our deuterium labeled hemes (figs. 5C and 5D) to show that they correspond with minor amounts of heme which has reconstituted in the orientation which is rotated 180° about the α - γ meso axis (i.e. methyls 8 and 3 are down-field; see preceding paragraph). This observation contrasts strongly with the X-ray results which indicate only one orientation in

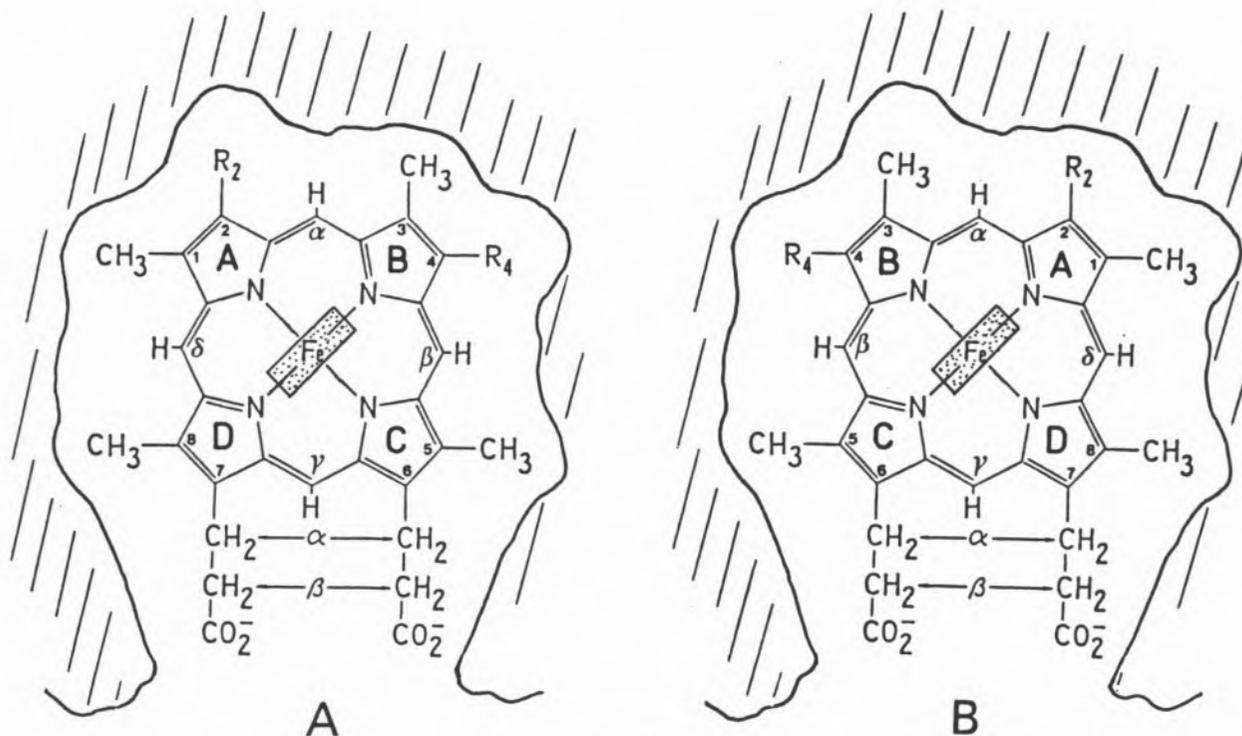


Fig. 4

Diagrammatic representation of the two possible heme orientations, relative to the proximal imidazole (rectangular box, above the plane of the paper) in common heme proteins. The orientation in (A) is as in myoglobin

this reconstituted heme protein, and points out limitations in the X-ray method, at least compared with NMR.

Since deuterohemin-reconstituted myoglobin is not a natural heme protein, the question next arises as to whether or not the phenomenon of heme disorder can be observed in native heme proteins. Optical spectroscopy has shown [10,11], that the reconstitution step shown in fig. 1 is complete within one millisecond; that is, the unfolded apoprotein accepts the heme and folds to give native heme protein on the time scale of only one millisecond. In fig. 6 [12] the results of a heme/apomyoglobin reconstitution in an NMR tube are plotted; the species observed is metaquomyoglobin, and so, in this high-spin protein, the shifts of the methyls are between 50 and 100 ppm. In fig. 6A the spectrum of the material 8 minutes after reconstitution is given. When this is compared with native metaquomyoglobin in fig. 6D it can be seen that the protein is heterogeneous because the four methyls are doubled in the newly reconstituted myoglobin. With time, [fig. 6B (140 min); fig. 6C (800 min)] one set of methyl peaks di-

sappears to give a spectrum virtually identical with the native protein (fig. 6D). Deuterium labeling experiments definitely showed [13] that the pairs of peaks correspond to approximately equal initial amounts of the species which differ by a 180° rotation about the alpha/gamma axis. Thus, while the reconstitution process is indeed fast, one does not immediately get native protein. Clearly, formation of the critical heme-imidazole bond does not discriminate initially between the two faces of the heme, and the methyl/vinyl substituent pattern does not become important until the final stages of the protein folding to afford the holoprotein. The protein with the reversed heme orientation is a metastable form which requires, at least, partial unfolding of the protein and rupture of the heme-imidazole bond before it can become "native", and the rate of this equilibration is very slow (10^{-5} sec^{-1}). The spectra in fig. 6 also point out another fact; comparison of the initial spectrum (fig. 6A) with that of native protein (fig. 6D) shows that the native species does indeed have about 8% of a component (obvious peaks arrowed in the figure) in which the heme is rotated

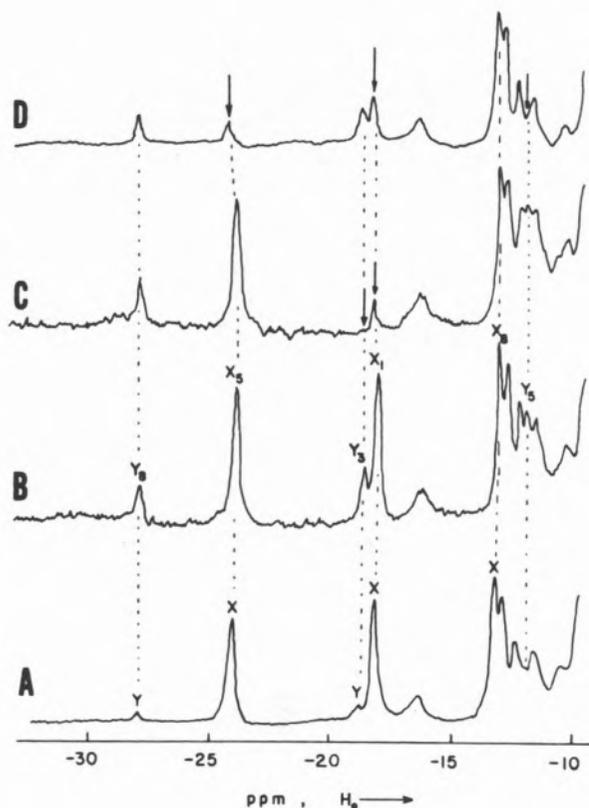


Fig. 5

Proton NMR traces of deuterohemin-reconstituted sperm whale cyanometmyoglobin at pH 8.5, 38°C, in 0.2 M NaCl/D₂O. (A) Protein taken to pH 11.1, KCN added, pH reduced to 7, and the mixture stored for several hours, then taken to pH 8.5. One component dominates, although minor peaks (labeled Y) are apparent. (B) Protein taken to pH 11.1, KCN added, and pH readjusted to 8.6; the minor component has increased in intensity. (C) 1,3-methyl deuterated cyanometmyoglobin treated as in (B). (D) 1,5-methyl deuterated cyanometmyoglobin treated as in (B). Peaks in (C) and (D) with reduced intensity due to deuterium labeling are arrowed

by 180° about the alpha/gamma axis. Further proof is provided by the fact that reconstitution with the symmetrical synthetic protohemin-XIII (13) [14] affords an initial heme protein in which no extraneous doubling of peaks is apparent.

A heme protein in which heme rotational disorder is particularly striking is horseradish peroxidase. Unlike most heme proteins, reconstitution of apo-horseradish peroxidase with deuterohemin (12) affords a heme protein in which considerable spectroscopic (e.g. electronic spectra of catalytic species) and physicochemical (e.g. ligand binding) differences between the natural (protohemin) and unnatural (deuterohemin) species exist. Such obvious

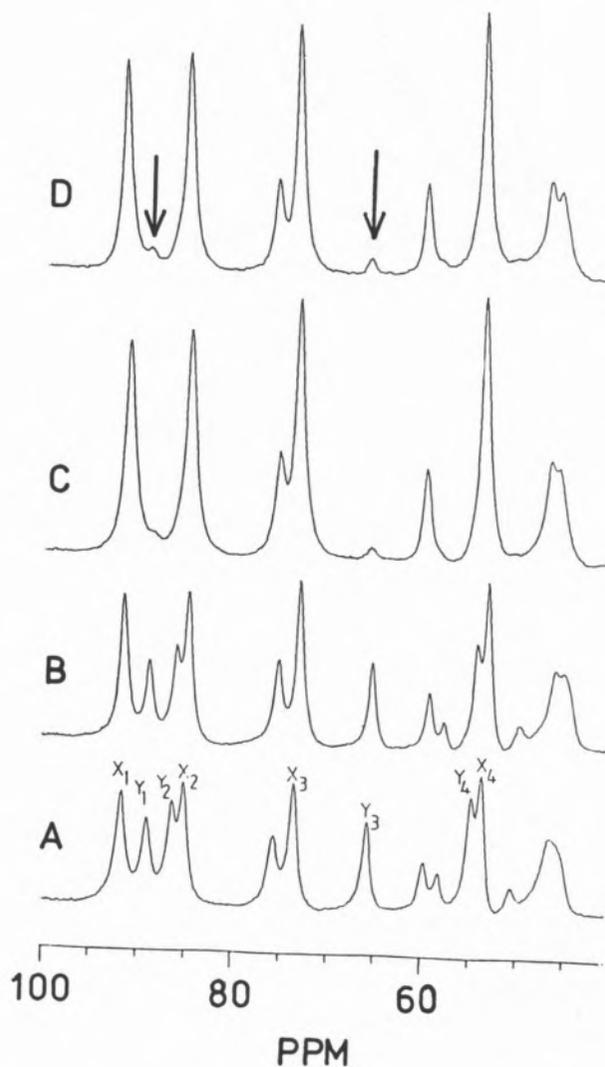


Fig. 6

360 MHz proton NMR spectra (downfield region) of metaquo-myoglobin at 25°C at various time intervals after reconstitution: (A) 8 min. (B) 140 min. (C) 800 min., pH 5.7. (D) Native protein. Peaks indicating the presence of an orientational isomer in the native protein are arrowed

anomalous behavior cannot simply be attributed to a "vinyl-for-hydrogen" substituent difference between the two proteins because virtually all other similarly reconstituted heme protein analogues have properties similar to those of the native holoprotein.

In fig. 7A, the spectrum of cyano-horseradish peroxidase (one unpaired electron) is presented, and above it the proton nmr spectra of the deuterated species which yielded the assignments in A [15]. The 8 and 3 low-field methyl assignments immediately indicate in the native protein the orientation of the

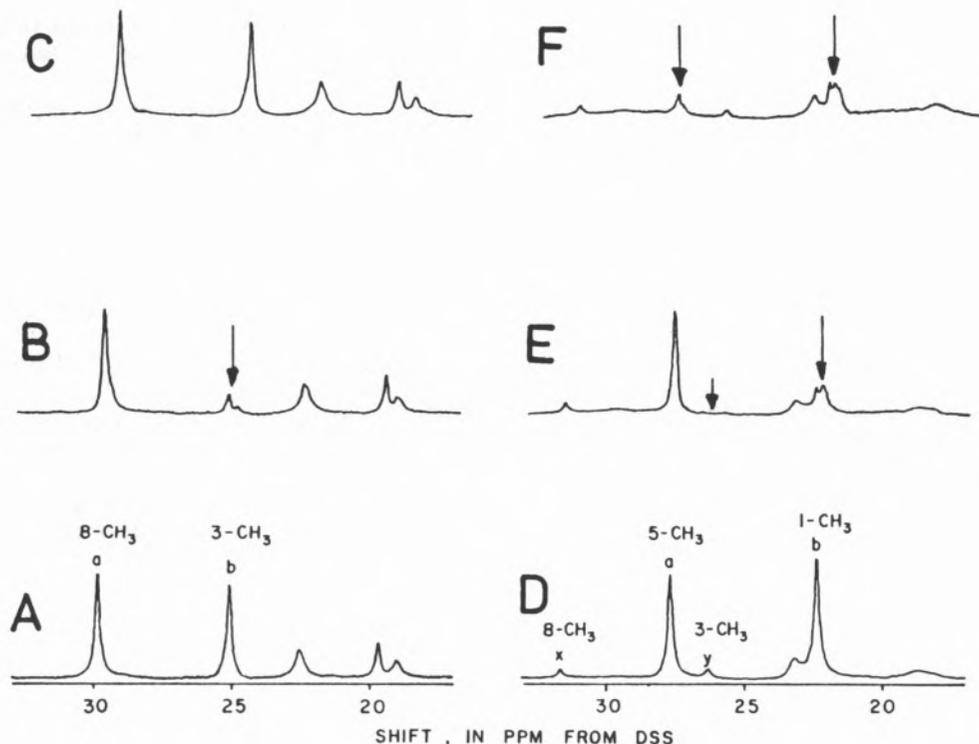


Fig. 7

360 MHz proton NMR spectra (downfield region) of: (A) Native cyano-horseradish peroxidase. (B) Cyano-horseradish peroxidase reconstituted with 1,3-methyl deuterated protohemin. (C) Cyano-horseradish peroxidase reconstituted with 1,5-methyl deuterated protohemin. (D) Deuterohemin-reconstituted cyano-horseradish peroxidase. (E) 1,3-Methyl deuterated deuterohemin-reconstituted cyano-horseradish peroxidase. (F) 1,5-Methyl deuterated deuterohemin-reconstituted cyano-horseradish peroxidase. Reduced methyl intensities due to deuteration are arrowed

heme relative to the proximal imidazole is opposite to that found in myoglobin (where methyls 1 and 5 are downfield). In fig. 7D, the proton NMR spectrum of cyano-horseradish peroxidase reconstituted with deuterohemin (12) is presented, and above it the corresponding spectra for deuterium labeled analogues. The assignments (methyls 5 and 1 downfield) clearly indicate that in this species the heme is oriented in the same configuration, relative to the proximal imidazole, as in myoglobin. Thus, the reason for the great differences between the protohemin and deuterohemin-reconstituted species is associated with the orientation of the heme, and not with simple substituent differences in rings A and B, though they are responsible for the reconstitution in the reversed orientation. Interestingly, the deuterohemin species does reconstitute with a small amount

(fig. 7D) of the "correctly oriented" heme! Observations of this type indicate several directions in which future research can proceed, and this work is presently in progress [e.g. 16] in Davis.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research described above was supported by grants from the National Institutes of Health (HL 22252; HL 16087). I wish particularly to thank my major collaborator, Professor G.N. La Mar, and all of the others whose names appear in the citations of literature from Davis. Finally, I wish to express my particular thanks to the organizers of the 6th Annual Meeting of the Portuguese Chemical Society for their financial support to my attendance at this meeting, and for their extraordinary hospitality during my stay.

REFERENCES

- [1] A. ANTONINI, M. BRUNORI, "Hemoglobin and Myoglobin in Their Reactions with Ligands", North-Holland, Amsterdam, 1971.
- [2] R.G. SHULMAN, S.H. GLARUM, M. KARPLUS, *J. Mol. Biol.*, **57**, 93 (1971).
- [3] R.G. SHULMAN, J. PEISACH, B.J. WYLUDA, *J. Mol. Biol.*, **48**, 517 (1969).
- [4] I. MORISHIMA, T. IIZUKA, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7365 (1974).
- [5] J.A.P.B. DE ALMEIDA, G.W. KENNER, J. RIMMER, K.M. SMITH, *Tetrahedron*, **32**, 1793 (1976).
- [6] A.H. JACKSON, K.M. SMITH, in "Total Syntheses of Natural Products", Vol. 1, ed. J.W. ApSimon, Wiley, New York, 1973, p. 143.
- [7] J.A.S. CAVALEIRO, A.M.D'A. ROCHA GONÇALVES, G.W. KENNER, K.M. SMITH, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1771 (1974).
- [8] M.F. PERUTZ, *Br. Med. Bull.*, **32**, 195 (1975); T. TAKANO, *J. Mol. Biol.*, **110**, 537 (1977).
- [9] G.N. LA MAR, D.L. BUDD, D.B. VISCIO, K.M. SMITH, K.C. LANGRY, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **75**, 5755 (1978).
- [10] P. ADAMS, *Biochem. J.*, **159**, 371 (1976).
- [11] P. ADAMS, *Biochem. J.*, **163**, 153 (1977).
- [12] T. JUE, R. KRISHNAMOORTHY, G.N. LA MAR, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5701 (1983).
- [13] G.N. LA MAR, N.L. DAVIS, D.W. PARISH, K.M. SMITH, *J. Mol. Biol.*, **168**, 887 (1983).
- [14] K.M. SMITH, D.W. PARISH, unpublished results.
- [15] G.N. LA MAR, J.S. DE ROPP, K.M. SMITH, K.C. LANGRY, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4833 (1980).
- [16] G.N. LA MAR, J.S. DE ROPP, K.M. SMITH, K.C. LANGRY, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4576 (1983).



SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASES

Six new Schiff bases having — ONNO — donor system have been synthesized from the condensation of biacetyl monoxime, benzil, *o*-vanillin, 9,10-phenanthrene quinone and ethanolamine, 1,3-diaminopropan-2-ol, ethylenediamine. Their characterization has been based on their physical, analytical and spectral data.

1 — INTRODUCTION

Throughout the years Schiff bases have played an important role as chelating ligands for a large variety of metal ions. Recently, more emphasis has been put in the Schiff base complexes of metals as it plays an important role in understanding complex biochemical reactions. Schiff base complex formation as intermediate in biochemical reactions have already been reported long time ago [1], even before the general preparation of the Schiff base ligands [2]. Large number of Schiff bases complexes of metal ions are prepared *in situ*. But the isolation of the free base before its reaction with a metal ion has many advantages. The major disadvantage in *in situ* reaction is that the reactants used to prepare Schiff bases are often good coordination agents themselves. Hence, a small excess of the one or the other of these reactants may give rise to other complexes of the metal ion and thus contaminate the product. Also characterization of the free ligand gives the chance of comparative study to be made of its physico-chemical properties with those of the corresponding metal complexes. Keeping this end in view, we have undertaken the synthesis of some multidentate Schiff bases, which are potential ligands for transition metal ions to study their physiological properties and to study the complex biochemical processes involving these metal ions and Schiff bases. The present paper describes the preparation and characterization of Schiff bases including α -diimines.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — MATERIALS

Biacetyl, benzil, biacetyl monoxime, *o*-vanillin, 9,10-phenanthrenequinone, ethanolamine, ethylene diamine, 1,3-diaminopropan-2-ol were obtained commercially and were used without further purification.

2.2 — IR, NMR AND UV SPECTRA

I.r. spectra were recorded by using a PERKIN-ELMER 580 Spectrometer (4000–400 cm^{-1}) in nujol mull.

N.m.r. spectra were recorded on a PERKIN-ELMER EM 360–60MHz Spectrometer using TMS as internal standard in CDCl_3 solvent.

U.v. spectra were measured by using a HEWLETT-PACKARD 8450A Spectrophotometer.

Molecular weights are quoted from the parent peak in mass spectra.

2.3 — SYNTHESIS OF SCHIFF BASES

2.3.1 — ATTEMPTED CONDENSATION OF BIACETYL AND ETHANOLAMINE, [BA-ENOL-H₂], C₈H₁₆N₂O₂

i) To a solution of biacetyl (0.1 mole; 8.61 g) in absolute ethanol (50 cm³) stirred at room temperature was added ethanolamine (0.2 mole; 12.02 g). Reaction took place immediately with the evolution of heat. The reaction mixture was then boiled under reflux for 1 h. Removal of ethanol left a tarry mass which resisted all attempts at purification and characterization.

ii) The reaction was repeated using dry benzene instead of ethanol as solvent. This also produced the tarry mass which seemed to be polymeric product.

2.3.2 — CONDENSATION OF BENZIL AND ETHANOLAMINE: [B-ENOL-H₂] C₁₈H₂₀N₂O₂

Ethanolamine (0.2 mole; 12.02 g) was added to a stirred solution of benzil (0.1 mole; 21.02 g) in dry benzene (50 cm³) at room temperature. The reaction mixture was then boiled under reflux for 1 h. The water formed in the reaction was then distilled off azeotropically with benzene. Evaporation of the solvent at reduced pressure gave a pale yellow oil. The oil was triturated with benzene and pet-ether (1:1) and was stored in the freezer for 48 h. The precipitated solids were filtered off and was found to be unreacted benzil. Solvents were then removed from the filtrate under vacuum at 40°C. The almost colourless heavy oil (23.71 g; 80%) was found to be the desired product. (Found C 72.81, H 6.76, N 9.39; C₁₈H₂₀N₂O₂ calcd. C 72.95, H 6.80, N 9.45%) M.W. 296 (calcd. 296.36); i.r. (nujol) ν OH 3390, ν C=N 1630, ν C-O 1066 cm⁻¹; nmr (CDCl₃) δ Ph 6.80-7.12 m, δ -N-CH₂-2.80 t, δ -CH₂-O 3.60 t, δ OH 7.20 s,b, ppm; u.v. (MeOH) 220, 260, 305 nm.

2.3.3 — CONDENSATION OF BIACETYLMONOXIME AND ETHANOLAMINE: [BAM-ENOL-H₂] C₆H₁₂N₂O₂

Ethanolamine (0.1 mole; 6.01 g) was reacted with biacetylmonoxime (0.1 mole; 10.11 g) in the same manner as in 2.3.2. After usual working up a white

crystalline solid (11.15 g; 77%) was obtained. M.p. 112°C [MeOH]; (Found C 49.89, H 8.23, N 19.29; C₆H₁₂N₂O₂ calcd. C 49.99, H 8.39, N 19.43%); M.W. 144 (calcd. 144.18); i.r. (nujol) ν OH 3410, ν N-OH 3360, ν C=N 1620, ν C-O 1082 cm⁻¹, nmr (CDCl₃) δ CH₃ 1.46 s, 1.90 s, δ N-CH₂ 2.86 t, δ -CH₂-O 3.70 t, δ OH 7.60 s,b, δ N-OH 9.60 s,b ppm; u.v. [MeOH] 210, 240, 325 nm.

2.3.4 — CONDENSATION OF 9,10-PHENANTHRENE-QUINONE AND ETHANOLAMINE: [PQ-ENOL-H₂] C₁₈H₁₈N₂O₂

Ethanolamine (0.2 mole; 12.02 g) was reacted with 9,10-phenanthrene quinone (0.1 mole; 20.82 g) in benzene (100 cm³) in the same manner as in (2.3.2). Usual workup gave the desired product as dark-yellow powder (17.66; 60%); m.p. 250°C [MeOH-CHCl₃]; (Found C 73.30, H 6.11, N 9.40; C₁₈H₁₈N₂O₂ calcd. C 73.45, H 6.16, N 9.52%); M.W. 294 (calcd. 294.34); i.r. (nujol) ν OH 3410, ν C=N 1615, 1560, ν C-O 1065, cm⁻¹, nmr (CDCl₃) δ Ph 7.15-7.30 m, δ N-CH₂ 3.65 t, δ -CH₂-O 3.33 t, δ OH 7.70 s,b; u.v. [CHCl₃] 211, 254, 301, 334, 400, 500 nm.

2.3.5 — CONDENSATION OF BENZIL AND ETHYLENEDIAMINE: [BB-EN] C₃₂H₂₈N₄

Benzil (0.1 mole; 21.02 g) and ethylenediamine (0.1 mole; 6.01 g) were reacted in benzene (50 cm³) in the same fashion as in (2.3.2). Usual work-up gave the desired product as yellow solid (19.68 g; 84%); m.p. 154°C [MeOH]; (Found C 82.10, H 5.88, N 11.90; C₃₂H₂₈N₄ calcd. C 82.02, H 6.02, N 11.96%); M.W. 468 (calcd. 468.57); i.r. (nujol) ν C=N 1650, 1550 cm⁻¹; nmr (CDCl₃) δ N=C-Ph 6.85-7.12 m, δ N-CH₂-CH₂-N 3.30-3.60 m; u.v. [CHCl₃] 215, 255, 310, 402 nm.

2.3.6 — CONDENSATION OF o-VANILLIN AND ETHYLENEDIAMINE: [o-VAN-EN-H₂] C₁₈H₂₆N₂O₄

o-Vanillin (0.1 mole; 15.21 g) and ethylenediamine (0.05 mole; 3.01 g) were reacted in benzene (50 cm³) as in (2.3.2). Usual work-up of the reaction mixture gave the desired product as yellow needles (13.13 g; 80%) m.p. 165°C [EtOH]; (Found C 65.69, H 6.08, N 8.49; C₁₈H₂₆N₂O₄ calcd. C 65.84, H 6.14, N 8.53%); M.W. 328 (calcd. 328.36); i.r. (nujol) ν OH 3400, ν C=N 1628, ν C-O 1370 cm⁻¹, nmr (CDCl₃) δ N=C-H 8.33 s, δ Ph 6.84 m.

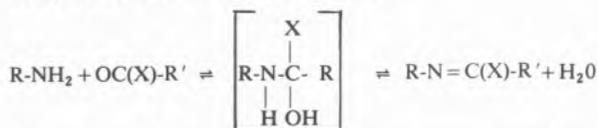
δ CH₃-O and -CH₂-3.70-3.87 m, δ OH 12.12 s,b ppm: u.v. [CHCl₃] 223, 263, 310, 368, 400, 420, 435 nm.

2.3.7 — CONDENSATION OF *o*-VANILLIN AND
1,3-DIAMINOPROPAN-2-OL:
[*o*-VAN-DAP-H₃] C₁₈H₂₂N₂O₅

o-Vanillin (0.1 mole; 15.21 g) and 1,3-diaminopropan-2-ol (0.05 mole; 4.51 g) were reacted in benzene (50 cm³) as described in (2.3.2). Usual workup of the reaction mixture gave the desired product as dull yellow solid (13.08 g; 73 %). M.p. 125°C [yellow needles from EtOH/CHCl₃]; (Found C 63.62, H 6.09, N 7.63; C₁₉H₂₂N₂O₅ calcd. C 63.88, H 6.19, N 7.81 %); M.W. 358 (calcd. 358.39); i.r. (nujol) ν -OH 3420, ν C=N 1632, ν C-O 1260 cm⁻¹; nmr (CDCl₃) δ N=CH 8.30 s, δ Ph 6.90 m, δ CH₃-O and -CH₂- 3.68-3.84 m, δ Ar-OH 12.90 s,b, δ C-OH 7.80 s,b, ppm: u.v. [MeOH] 216, 218, 226, 245, 248, 262, 274, 283, 294, 299, 369, 418 nm.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

The general reaction of an amine with a carbonyl compound can be represented as:



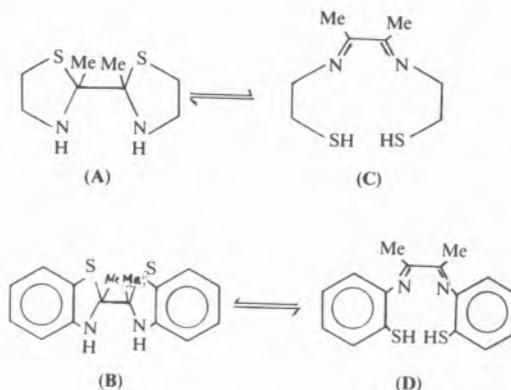
where R and R' are the organic moieties and X is an alkyl, aryl or hydrogen.

The reaction is often catalyzed by the presence of either an acid or a base. In some cases, unless the water formed in the reaction is removed, the formation of Schiff base does not proceed favourably. Our attempt to isolate the Schiff base, BA-ENOL-H₂, from the condensation of biacetyl and ethanolamine, in the absence or presence of H⁺ or OH⁻, always resulted in the formation of a polymeric material which we failed to identify.

Many 2-Hydroxy or 2-Thiol amines are known to react with aldehydes or ketones to give heterocyclic compounds instead of Schiff bases [3,4]. It has earlier been reported that an α -diimine system is very difficult to isolate and the system is stabilized only in the presence of a metal ion [5]. Reaction of biacetyl and β -mercaptoethanolamine, in the presence of Ni²⁺, has given the α -diimine complex in good yields [6]. On the other hand biacetyl and β -mercaptoethanolamine in 1:2 molar

ratio gave dithiazolidiene (A) [7,8]. Similarly, 2-thioaniline has given the corresponding dibenzothiazoline (B) [9].

Nevertheless, in solution, it has been shown that both the products exist in equilibrium with their respective tautomeric Schiff bases (C) and (D):



Addition of a number of metal ions to the solution of (A) and (B) has given rise to high yields of intensely coloured metal complexes of (C) and (D) [8-14]. It has been postulated that the metal ion sequesters the Schiff base form from the equilibrium and hence, thermodynamic template effect appears to operate in these reactions.

We successfully condensed biacetyl and ethanolamine in the presence of Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ with a hope that the ligand exchange reaction with a strong coordinating ligand such as CN⁻ ion would help us in isolating the free base, BA-ENOL-H₂. Unfortunately, we failed to obtain the free Schiff base.

On the other hand, the reaction of benzil, also an α -diketone, with ethanolamine in anhydrous benzene, occurred smoothly and we isolated the Schiff base, B-ENOL-H₂, an α -diimine, in good yield. We also isolated the Schiff base, BAM-ENOL-H₂, from the condensation of biacetylmoxime and ethanolamine.

Apart from the Schiff bases, B-ENOL-H₂ and BM-ENOL-H₂, which are colourless, all other Schiff bases are yellow powders or needles.

The i.r. data of the Schiff bases exhibit a strong absorption around 1615-1650 cm⁻¹, which can be attributed to C=N stretching vibration [15]. In some cases we have observed another band around 1550-1570 cm⁻¹, which may also be due to ν C=N.

The absorption around 1065-1080 cm^{-1} is due to ν alkyl-C-O and that of 1260-1370 cm^{-1} is due to ν aryl-C-O-. Two other bands in the region 880 cm^{-1} and 770 cm^{-1} may be assigned to -C=N-C bending.

Their n.m.r. spectra exhibit the peak for aryl-OH around 12 ppm and that of alkyl-OH around 7.70 ppm. Both the peaks are broad and disappear on addition of D_2O to the sample. A slight shift observed for the values of $\delta = \text{N-CH}_2-$, $\delta\text{CH}_2\text{-O-}$, is probably due to imine bond formation. In case of *o*-vanillin bases, $\delta = \text{N-CH}_2-$ is difficult to assign as it appears with $\delta \text{O-CH}_3$. A slight shift in the values for $\delta\text{-N=C-R}$ (where R=Me or Ph), in case of B-ENOL- -H_2 and BAM-ENOL- -H_2 , are also due to imine bond formation.

Received 28. April. 1982

ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to the Chemistry Department, the Pennsylvania State University, U.S.A., for providing the facilities for spectral measurements.

REFERENCES

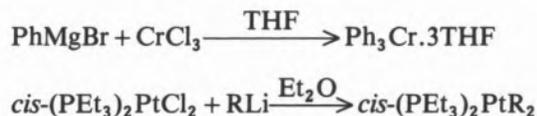
- [1] H. MIX, *Physiol. Chem.*, **315**, 1 (1959).
- [2] H. SCHIFF, *Inorg. Chim. Acta*, **32**, 126 (1969).
- [3] F.J. GOETZ, *J. Heterocyclic. Chem.*, **4**, 80 (1967); **5**, 509 (1968).
- [4] E. UHLEMANN, V. POHL, *Z. Chem.*, **9**, 385 (1969).
- [5] P. KRUMHOLZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2163 (1963).
- [6] M.C. THOMPSON, D.H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3651 (1965).
- [7] H. JADAMUS, Q. FERNANDO, H. FRIESER, *Inorg. Chem.*, **3**, 928 (1964).
- [8] M.C. THOMPSON, D.H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1762 (1962); **86**, 213 (1964).
- [9] H. JADAMUS, Q. FERNANDO, H. FRIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3056 (1964).
- [10] E. BAYER, E. BREITMAIERS, *Chem. Ber.*, **101**, 1579 (1968).
- [11] L.F. LINDOY, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 41 (1969).
- [12] F.I. STIEFEL, J.H. WATER, E. BILLIG, H.B. GRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3016 (1965).
- [13] L. LALOR, M.F. HAWTHORNE, A.H. MAKI, K. DARLINGTON, A. DAVISON, H.B. GRAY, Z. DORI, E.I. STIEFEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2278 (1967).
- [14] M.S. ELDER, G.M. PRINZ, P. THORNTON, D.H. BUSCH, *Inorg. Chem.*, **7**, 2426 (1968).
- [15] J.E. KOVACIC, *Spectrochim. Acta.*, **23A**, 183 (1967).



ORGANOPENTAFLUOROSILICATES: A REAGENT FOR THE SYNTHESIS OF σ -BONDED ORGANOTRANSITION METAL COMPOUNDS

A novel reaction between $[\text{NH}_4]_2[\text{RSiF}_5]$ and L_2MX_2 , where $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{CH}_2$; $\text{M} = \text{Ni, Pt}$, is described, providing a useful route to σ -bonded organonickel(II) and organoplatinum(II) derivatives.

Organotransition metal compounds having one electron donor neutral ligands, such as methyl, phenyl etc. are of vast interest for their use in organic synthesis and of their relevance in biochemistry [1]. The normal route to these compounds is the treatment of a metal halide complex with excess Grignard reagent [2] or with organoalkalimetal derivatives [3] in ether solutions:



where $\text{R} = \text{Me, Ph}$ etc.

Organolithium reagents are more reactive than Grignard reagents and more readily give fully alkylated products. There are also some complications in these reactions. Hence, various chemists have sought alternative routes to these compounds. Reagents like tetraethyllead [4], trialkylaluminium [5], dialkyl- or aryl-mercury [6] etc. have also been used for the alkylation and arylation but with limited success.

Recently EABORN and co-workers [7] have described a new route to alkyl-, aryl-platinum compounds by using organotin compounds.

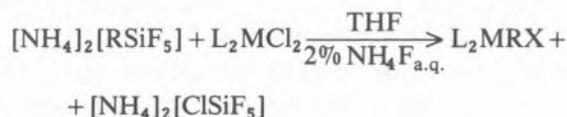
Organopentafluorosilicates are easily available and have been used as alkylating and arylating reagents for various main group metals and metalloids [8] very efficiently. This reagent was being neglected for a long time inspite of its usefulness. Recently, KUMADA and his co-workers [9] have initiated exploiting this novel reagent for the formation of carbon-halogen, carbon-oxygen and carbon-carbon bonds. Their success has opened a new era in the syntheses of various organic compounds. To ease the problem of low solubility of various organopentafluorosilicates in organic solvents, they have established solid state reactions of potassium-alkyl-, alkenyl-pentafluorosilicates for the formation of carbon-carbon bonds [10]. Keeping this development and vital importance of σ -carbontransition metal compounds in view, we planned to explore the use of organopentafluorosilicates to synthesize organotransition metal complexes.

Thermal instability of organotransition metal complexes ruled out the use of solid state reactions. Hence, we had to look for organopentafluorosilicates, which are fairly soluble in water and in water soluble ethers containing dilute aqueous solution

of an alkali metal fluoride. Our literature survey revealed that diammonium organopentafluorosilicates are the most suitable reagents for their maximum solubility in water.

In our preliminary attempts, we successfully reacted organopentafluorosilicates in THF solution, containing 2% aqueous ammonium fluoride solution, with transition metal halide complexes of the type L_2MX_2 in THF solution at -10° to 0° temperature. Instantaneous decolourization of the metal halide solution was observed, giving finally a pale yellow to colourless reaction mixture. Normal work up of the reaction mixture gave colourless to pale yellow coloured solids of the complexes L_2MRX and L_2MR_2 , as desired, where L is a stabilizing ligand such as triphenylphosphine or 1,2-diphenylphosphinoethane, M is Ni(II) or Pt(II), R is methyl or phenyl and X is chlorine.

Methyl- and phenyl-pentafluorosilicates were easily prepared in very good yields as per literature method [11]. These were then reacted with $(PPh_3)_2MCl_2$ or $(PPh_2CH_2)_2MCl_2$ to give $(PPh_3)_2MRX$, $(PPh_3)_2MR_2$ and $(PPh_2CH_2)_2MR_2$ in good yields:



where, R = Me, Ph; M = Ni, Pt; X = Cl or Me.

These compounds have been characterized by their physical properties, which are summarized in Table 1, and they are in good agreement with the literature values [12^{a-h}].

This new method is especially attractive because the other product, the diammonium pentafluorosilicate, remain in aqueous solution and does not interfere with the isolation of the products, and is easily removable together with the unreacted organopentafluorosilicates. This method has also advantage over the conventional metathesis method because this new reagent gives no side reaction and gives substantial amounts of either L_2MRX or L_2MR_2 complexes depending on the ratio of the reactants. Moreover work-up of the products from reactions involving Grignard or organolithium reagents usually involves a hydrolysis step to destroy any residual reagents, and this is known to give complications [12^c]. Moreover, this reagent is less expensive and much more easily prepared than any other existing organometallic reagents for alkylation or arylation. This reagent is also much less toxic than the organometallic reagents such as organolead, organomercury, organotin, etc.

Our preliminary studies have, therefore, established that our method can potentially be developed as a general method to form σ -carbon-transition metal complexes in fairly good yields.

EXPERIMENTAL

All the reactions were carried out in quickfit apparatus. Methyl- and phenyl-trichlorosilane were obtained from Hopkin and Williams.

IR, AND NMR SPECTRA

IR spectra recorded by using a PERKIN-ELMER 580 spectrophotometer ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) in nujol

Table 1
Physical constants (literature value given in brackets) of some L_2MR_2 compounds prepared by the organopentafluorosilicate route

L	M	R	% yield	M.P. °C	δ M-R	NMR/ppm* δ P-Ph	δ P-CH ₂ CH ₂ -P
PPh ₂	Ni	Me	70	81	-1.00s	7.00m	
»	»	Me(Cl)	65	105	-0.80s	6.90m	
»	»	Ph	68	75	6.85m	7.20m	
»	Pt	Me	73	235-237(238-39) [12a]	0.35q(0.31q) [12b]	7.45m	
»	»	Me(Cl)	70	274(273-278) [12h]	0.00q	7.25m	
»	»	Ph	70	158-160(144-160) [12c]	6.90m	7.50m	
PPh ₂ CH ₂	Ni	Me	65	130(130) [12d]	0.80d(0.80d) [12d]	7.40m	1.70t(1.80t) [12d]
»	»	Ph	70	95	6.90m	7.35m	1.75t
»	Pt	Me	80	220-225(220-223) [12e]	1.10d(1.8d) [12f]	7.38m	1.50m(1.42m) [12f]
»	»	Ph	75	210-214(207-212) [12g]	6.75m	7.38m	1.60t

* values in ppm from TMS in C₆D₆ solution, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet

mull. NMR spectra were recorded on a PERKIN-ELMER EM360 (60MHz) instrument using TMS as internal standard.

ANALYTICAL METHODS

Carbon, hydrogen were determined by microanalytical methods. Phosphorus, nickel, platinum and chlorine were determined by standard methods.

A) Diammoniummethyl (or phenyl) pentafluorosilicates:

Diammonium (methylpentafluorosilicate) and diammonium- (phenylpentafluorosilicate) were prepared, in good yields, as per literature method [11].

B) Metal halide complexes

Dichloro bis (triphenyl phosphine) nickel(II) [13], dichloro [1,2- bis (diphenyl phosphino) ethane] nickel(II) [14], dichloro bis (triphenyl phosphine) platinum(II) [15] and dichloro [1,2-bis (diphenyl phosphino) ethane] platinum(II) [16] were prepared as per standard literature methods.

C) σ -Carbon-metal complexes:

i) Bis (triphenyl phosphine) dimethylnickel(II): $(PPh_3)_2NiMe_2$

To a solution of diammonium (methylpentafluorosilicate) (0.02 mole; 3.48 g) in THF (200 cm³) and 2% aq. ammonium fluoride solution (20 cm³), kept stirred at -10° , was added a solution of dichloro bis (triphenyl phosphine) nickel(II) (0.01 mole; 7.43 g) in THF (100 cm³). The deep colour of the halide complex was discharged instantaneously, finally giving a pale coloured solution. The reaction mixture was treated with ice-water (30 cm³) at -10° and was quickly extracted with 3×50 cm³ ether. The ether layer was washed with ice-water and stored over anhydrous sodium sulphate at -10° for 24 h. After quick filtration, ether was stripped off under vacuum at 0° , leaving some solid residue. The residue was treated with cold pentane (10 cm³) and the solution was digested with methanol (10 cm³) and was stored at -20° . Almost colourless crystals were formed which were filtered, dried under vacuum and stored at -20° (70%), mp. 81° (dec.) (Found C, 74.20; H, 5.73; Ni, 9.42; P, 10.00; $C_{38}H_{36}NiP_2$ requires: C, 74.41; H, 5.92; Ni, 9.57; P, 10.10%) IR (nujol) ν (Ni-C) 1150 cm⁻¹.

ii) Chloro (methyl) bis (triphenylphosphine) nickel(II): $(PPh_3)_2Ni(Cl)Me$

An identical reaction as in (i) with diammonium-methylpentafluorosilicate and dichloro bis (triphenyl phosphine) nickel(II) in 1:1 ratio gave the title product (65%), mp. 105° (dec.) (Found: C, 70.00; H, 5.21; Cl, 5.49; Ni, 9.21; P, 9.80; $C_{37}H_{33}ClNiP_2$ requires: C, 70.12; H, 5.25; Cl, 5.59; Ni, 9.26; P, 9.78%) IR (nujol) ν (Ni-C) 1155 cm⁻¹.

iii) Bis (triphenyl phosphine) diphenylnickel(II): $(PPh_3)_2NiPh_2$.

An identical reaction as in (i) with diammonium-(phenylpentafluorosilicate) and dichloro bis (triphenylphosphine) nickel(II) in 2:1 molar ratio gave the desired product (68%) mp. 75° (dec.) (Found: C, 78.00; H, 5.50; Ni, 7.80; P, 8.38; $C_{48}H_{40}NiP_2$ requires: C, 78.18; H, 5.46; Ni, 7.96; P, 8.40%) IR (nujol) ν (Ni-Ph) 1000 cm⁻¹.

iv) [1,2-Bis (diphenyl phosphino) ethane] dimethylnickel(II): $(PPh_2CH_2)_2NiMe_2$.

A similar reaction as in (i) between diammonium-(methylpentafluorosilicate) and [1,2-bis (diphenylphosphino) ethane] dichloronickel(II) in 2:1 molar ratio gave the desired product (65%) mp. 130° (dec.) (lit. [12^d] mp. 130° dec.) (Found: C, 68.80; H, 6.10; Ni, 11.98; P, 12.60; $C_{28}H_{30}NiP_2$ requires; C, 69.02; H, 6.21; Ni, 12.05; P, 12.72%) IR (nujol) ν (Ni-Me) 1080 cm⁻¹.

v) [1,2-Bis (diphenyl phosphino) ethane] diphenylnickel(II): $(PPh_2CH_2)_2NiPh_2$.

An identical reaction as in (i) between dichloro-[1,2-bis (diphenyl phosphino) ethane] nickel(II) and diammonium (phenylpentafluorosilicate) in 1:2 molar ratio gave the title compound (70%) mp. 95° (dec.) (Found: C, 74.48; H, 5.28; Ni, 9.60; P, 10.16; $C_{38}H_{34}NiP_2$ requires: C, 74.66; H, 5.60; Ni, 9.60; P, 10.04%) IR (nujol) ν (Ni-Ph) 1080 cm⁻¹.

vi) Bis (triphenylphosphine) dimethylplatinum(II): $(PPh_3)_2PtMe_2$.

To a solution of diammonium (methylpentafluorosilicate) (0.005 mole; 0.87 g) in THF (200 cm³) and 2% aq. ammonium fluoride solution (20 cm³) kept stirred at room temperature, was added a solution

of dichlorobis (triphenyl phosphine) platinum(II) (0.002 mole; 1.52 g) in THF (200 cm³). The resulting mixture was stirred at room temperature for 30 min. Usual work-up yielded the desired product (73 %) mp. 236° (dec.) (lit. [12^a], mp. 238-39°) (Found: C, 60.60; H, 4.72; P, 8.20; Pt, 26.00; C₃₈H₃₆P₂Pt requires: C, 60.86; H, 4.84; P, 8.27; Pt, 26.03 %).

vii) *Bis (triphenyl phosphine) chloro (methyl) platinum(II)*: (PPh₃)₂PtCl(Me).

An identical reaction as in (vi) between diammonium (methylpentafluorosilicate) and dichlorobis (triphenyl phosphine) platinum(II) in 1:1 molar ratio, gave the title product (70 %) mp. 274° (dec.) (Found: C, 57.53; H, 4.29; Cl, 4.60; P, 8.00; Pt, 25.40; C₃₇H₃₃ClP₂Pt requires: C, 57.69; H, 4.32; Cl, 4.59; P, 8.04; Pt, 25.36 %).

viii) *Bis (triphenyl phosphine) diphenylplatinum(II)*: (PPh₃)₂PtPh₂.

In an identical reaction as in (vi) between diammonium (phenylpentafluorosilicate) and dichlorobis (triphenyl phosphine) platinum(II) in 2:1 molar ratio, the desired product was obtained (70 %) mp. 158-60° (dec.) (lit. [12^c], mp. 160°) (Found: C, 65.90; H, 4.55; P, 6.99; Pt, 22.20; C₄₈H₄₀P₂Pt requires: C, 65.97; H, 4.61; P, 7.09; Pt, 22.33 %).

ix) *[1,2-Bis (diphenyl phosphino) ethane] dimethylplatinum(II)*: (PPh₂CH₂)₂PtMe₂.

From a similar reaction as in (vi) between dichloro-[1,2-bis (diphenyl phosphino) ethane] platinum(II) and diammonium (methylpentafluorosilicate) in 1:2 molar ratio, the desired product was isolated (80 %) mp. 220-250 (lit. [12^c], mp. 221-23°) (Found: C, 53.90; H, 4.60; P, 9.81; Pt, 31.00; C₂₈H₃₀P₂Pt requires: C, 53.93; H, 4.85; P, 9.93; Pt, 31.29 %).

x) *[1,2-Bis (diphenyl phosphino) ethane] diphenylplatinum(II)*: (PPh₂CH₂)₂PtPh₂.

In an identical reaction as in (vi) between diammonium (phenylpentafluorosilicate) and dichloro [1,2-bis (diphenyl phosphino) ethane] platinum(II) in 2:1 molar ratio, the desired product was obtained

(75 %) mp. 210-14° (lit. [12^g], mp. 207-12) (Found: C, 60.90; H, 4.40; P, 8.20; Pt, 25.98; C₃₈H₃₄P₂Pt requires: C, 61.02; H, 4.59; P, 8.29; Pt, 26.10 %).

Received 3.September.1982

ACKNOWLEDGEMENT

Part of this work was carried out in the Chemical Laboratory of University of Ife, Ile-Ife, and part in the Chemistry Department, University of Victoria, Victoria, B.C., Canada.

REFERENCES

- [1] J. CHATT, *Rec. Chem. Progr.*, **21**, 147 (1960); G.W. PARSHALL, J.J. MROWCA, *Adv. Organometal. Chem.*, **7**, 157 (1968); P.L. DAVIDSON, M.F. LAPPERT, R. PEARCE, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 209 (1974).
- [2] W.H. HERWIG, H.H. ZEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6561 (1957); **81**, 4798 (1959); *J. Org. Chem.*, **23**, 1404 (1958).
- [3] G. CALVIN, G.E. COATES, *Chem. Ind.*, 160 (1958); *J. Chem. Soc.*, 2008 (1960).
- [4] C.E.H. BAWN, J. GLADSTONE, *Proc. Chem. Soc.*, 227 (1959).
- [5] C. BEERMAN, H. BESTIAN, *Angew. Chem.*, **71**, 618 (1959).
- [6] V.N. LATJEVA, G.A. RAZUVAEV, A.V. MALISHEVA, G.A. KILJAKOVA, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 388 (1964); V.I. SOKOLOV, V.V. BASHILOV, L.M. ANISCHENKO, O.A. REUTOV, *J. Organomet. Chem.*, **71**, C41 (1974).
- [7] C. EABORN, K.J. ODELL, A. PIDCOCK, *J. Chem. Soc., Dalton*, 357 (1978); *J. Organomet. Chem.*, **170**, C18 (1979).
- [8] R. MÜLLER, *Organomet. Chem. Rev.*, **1**, 359 (1966).
- [9] M. KUMADA *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 2268 (1978); *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1809 (1978); **25**, 2161 (1978); **7**, 619 (1979); **13**, 1137 (1979).
- [10] J. YOSHIDA, K. TAMAO, T. KAKUI, M. KUMADA, *Tetrahedron Lett.*, **13**, 1141 (1979).
- [11] R. MÜLLER, CHR. DATHE, *Chem. Ber.*, **98**, 235 (1965); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **341**, 41 (1965).
- [12] a. B.A. MORROW, *Canad. J. Chem.*, **48**, 2192 (1970).
b. E.O. GREAVES, R. BRUCE, P.M. MAITLIS, *Chem. Commun.*, 860 (1967).
c. J. CHATT, B.L. SHAW, *J. Chem. Soc.*, 705, 4020 (1959).
d. M.L.H. GREEN, M.J. SMITH, *J. Chem. Soc. A*, 639 (1971).
e. K.A. HOOTAN, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1896 (1970).
f. T.G. APPLETON, M.A. BENNETT, B. JENKINS, *J. Chem. Soc. Dalton*, 439 (1976).
g. T.G. APPLETON, M.A. BENNETT, *Inorg. Chem.*, **17**, 738 (1978).
h. C.D. COOK, G.S. JAUHAL, *Canad. J. Chem.*, **45**, 301 (1967).
- [13] L.M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 719 (1958).
- [14] G. BOOTH, J. CHATT, *J. Chem. Soc.*, 3238 (1965).
- [15] F.R. HARTLEY, *Organomet. Chem. Rev.*, **A6**, 119 (1970).
- [16] A.D. WESTLAND, *J. Chem. Soc.*, 3060 (1965).



CONDUTIVIDADES IÓNICA E ELECTRÓNICA DUM ÓXIDO PURO MO_y COM DESORDEM DE FRENKEL

Usando o método de aproximação de Brouwer, calculam-se as concentrações de defeitos para o caso dum óxido puro MO_y , com desordem de Frenkel em função da pressão parcial do oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido. As expressões matemáticas das condutividades iónica e electrónica, bem como do número de transporte, que se podem deduzir das concentrações são também apresentadas.

INTRODUÇÃO

O estudo da condutividade eléctrica dos óxidos cerâmicos a alta temperatura apresenta um grande interesse. De facto, estes compostos têm aplicações importantes nos diversos domínios em que as suas propriedades condutoras desempenham um papel preponderante. Eles podem, por exemplo, constituir electrólitos sólidos de pilhas de combustível ou de pilhas destinadas à determinação de grandezas termodinâmicas, ser usados no fabrico de resistências ou de sensores de fornos eléctricos, ser utilizados nos eléctrodos quentes de geradores MHD, etc. Como na maior parte dos cristais iónicos a condução é do tipo misto (iónica e electrónica), é indispensável estudar, para numerosas aplicações, quer a sua condutividade total, quer o seu modo de condução. Concretamente, por exemplo, tanto os electrólitos sólidos usados nas pilhas de combustível como os eléctrodos dos geradores MHD devem possuir elevada condutividade. Mas, a condução nos primeiros deve ser essencialmente iónica, enquanto que nos segundos deve ser o mais electrónico possível. Os trabalhos relativos à medição da condutividade eléctrica total de óxidos cerâmicos a alta temperatura são bastante numerosos. Todavia, para um mesmo óxido, os resultados nem sempre são convergentes, podendo-se atribuir tal divergência a diferenças nas condições de preparação das amostras e a um controlo pouco preciso da composição da atmosfera gasosa em torno das amostras. As dificuldades tecnológicas a altas temperaturas também restringem os estudos acima de 1500°C , quando é precisamente a esses valores elevados que é desprezível a influência das impurezas e se pode atingir a condutividade intrínseca dos materiais.

Os trabalhos consagrados ao modo de condução dos óxidos a alta temperatura são bastante mais raros e, além disso, restringem-se a gamas estreitas de valores de temperatura e de pressão do oxigénio [1-3].

Os resultados relativos à condutividade total e parcial são interpretados considerando que as condutividades iónica e electrónica são devidas à existência de defeitos pontuais na rede cristalina. SCHOTTKY e WAGNER [4-6] foram os primeiros a mostrar que é possível tratar os diferentes defeitos com espécies químicas, dissolvidas no cristal perfeito e em equilíbrio termodinâmico. Este método foi desenvolvido por KROGER, VINK, VAN DEN BOOMGAARD [7-10],

permitindo, particularmente desde que se admita a aplicabilidade das leis das soluções infinitamente diluídas, calcular as concentrações dos defeitos em função da pressão parcial de um dos constituintes do óxido na fase gasosa em contacto com o cristal. Além disso, BROUWER [11] propôs um método de resolução por aproximação que consiste em admitir que numa dada gama de pressões parciais de oxigénio predominam apenas dois tipos de defeitos de cargas opostas.

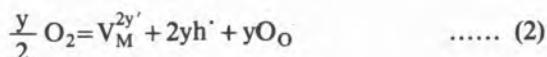
Seguindo o método de aproximação de Brouwer, o qual constitui uma ferramenta típica na análise prática de problemas de química do estado sólido [10], apresenta-se a seguir o cálculo das concentrações de defeitos para o caso dum óxido puro MO_y com desordem de Frenkel em função da pressão parcial de oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido. Estabelecem-se também as expressões das condutividades, bem como dos números de transporte, que se derivam prontamente das relações das concentrações. Trata-se duma situação já analisada por TALLAN e colaboradores [12] para compostos de fórmula geral M_2X_5 , MX , M_2X , M_2X_3 e MX_2 , mas que no presente trabalho é generalizada a óxidos do tipo MO_y com $y = 1/2, 1, 3/2, 2$, etc.

Simplifica-se este estudo admitindo que o óxido MO_y é essencialmente iónico, possuindo os seus defeitos pontuais cargas efectivas normais (isto é, não se considera a ionização desses defeitos) e que não existe associação de defeitos. Trata-se duma situação bastante frequente em estudos de sistemas do tipo óxido-gás a altas temperaturas.

Para facilitar a comparação com outros trabalhos publicados sobre assuntos análogos, usa-se a notação atómica de KROGER e VINK [9].

EXPRESSÕES DAS CONCENTRAÇÕES

O sistema $MO_y - O_2$ a alta temperatura, no caso em consideração em que, portanto, a desordem predominante é uma desordem de Frenkel, é sede dos seguintes equilíbrios:



em que M_M e O_O representam átomos de M e de O, respectivamente, em lugares normais da rede cristalina do óxido MO_y , $V_M^{2y'}$ representa uma lacuna de M dotada de carga efectiva $-2y$, M_i^{2y} representa um defeito intersticial de M dotado de carga efectiva $+2y$, e' e h' representam electrões livres e buracos de electrões com as cargas efectivas -1 e $+1$, respectivamente, e O designa o cristal perfeito MO_y . Designando por K_1 , K_2 , K_3 as constantes de equilíbrio correspondentes respectivamente às relações (1), (2) e (3), por P_{O_2} a pressão de oxigénio e por n e p as concentrações de electrões livres e buracos de electrões, podem deduzir-se as três relações seguintes:

$$n \cdot p = K_1 \quad \dots (4)$$

$$|V_M^{2y'}| \cdot p^{2y} = K_2 P_{O_2}^{y/2} \quad \dots (5)$$

$$|M_i^{2y}| \cdot |V_M^{2y'}| = K_3 \quad \dots (6)$$

em que as concentrações dos diversos elementos estruturais se exprimem em fracções de lugares da rede cristalina. Às relações básicas acabadas de escrever, pode juntar-se uma 4.ª relação tradutora da electroneutralidade do sistema, a qual se escreve:

$$2y |V_M^{2y'}| + n = 2y |M_i^{2y}| + p \quad \dots (7)$$

Resulta então um sistema de quatro equações a quatro incógnitas — as concentrações $n, p, |V_M^{2y'}|$ e $|M_i^{2y}|$ — que são calculáveis a uma dada temperatura T , em função de P_{O_2} e das constantes K_1, K_2 e K_3 . De acordo com o método de aproximação de Brouwer o cálculo pode simplificar-se desde que se considerem domínios de P_{O_2} tais que em cada membro da relação (7) só uma das concentrações seja predominante. Obtêm-se assim três simplificações possíveis:

1. Domínio em que as pressões parciais de oxigénio são elevadas — neste caso o equilíbrio (2) está muito deslocado para a direita, resultando $p \gg n$ e $|V_M^{2y'}| \gg |M_i^{2y}|$. A equação de neutralidade reduz-se a:

$$2y |V_M^{2y'}| \approx p \quad \dots (8)$$

2. Domínio em que as pressões parciais de oxigénio são fracas — agora tem-se $p \ll n$ e $|V_M^{2y'}| \ll \ll |M_i^{2y}|$, de modo que a relação de electroneutralidade se reduz a:

$$2y |M_i^{2y}| \approx n \quad \dots (9)$$

3. Domínio em que as pressões de oxigénio são intermédias — neste caso é preciso distinguir duas situações:

(a) Se $K_1 \gg K_3$, $n \gg |V_M^{2y'}|$ e $p \gg |M_i^{2y}|$, de modo que a equação de neutralidade se reduz a:

$$n \approx p \quad \dots (10)$$

(b) Se $K_1 \ll K_3$, $n \ll |V_M^{2y'}|$ e $p \ll |M_i^{2y}|$, vindo para a equação de neutralidade a relação:

$$|V_M^{2y'}| \approx |M_i^{2y}| \quad \dots (11)$$

No domínio de P_{O_2} elevadas, para o qual se tem $2y |V_M^{2y'}| \approx p$, o cálculo das concentrações dos diferentes defeitos conduz aos seguintes resultados;

$$\begin{aligned} n &= K_1 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{-1/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} \\ p &= K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)} \quad \dots (12) \end{aligned}$$

$$|M_i^{2y}| = K_3 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{2y/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{-2y/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)}$$

Nesta região predominam as lacunas de M e os buracos de electrões complementares, de modo que os óxidos se comportam como não estequiométricos com déficit de metal ($M_{1-x}O_y$). Das relações (12), vê-se que p e $|V_M^{2y'}|$ aumentam com P_{O_2} . Como exemplos de óxidos que apresentam déficit de metal e apreciável condutividade iónica a pressões parciais de oxigénio elevadas podem referir-se o FeO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, etc.

No domínio de P_{O_2} fracas, para o qual se tem $2y |M_i^{2y}| \approx n$, as concentrações exprimem-se por:

$$\begin{aligned} n &= K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} \\ & (2y)^{1/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= K_1^{1/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{-1/(2y+1)} \\ & (2y)^{-1/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)} \quad \dots (13) \end{aligned}$$

$$|M_i^{2y}| = K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} (2y)^{-2y/(2y+1)} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_1^{-2y/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{2y/(2y+1)} (2y)^{2y/(2y+1)} P_{O_2}^{y/2(2y+1)}$$

Neste domínio, predominam os defeitos intersticiais de M e os electrões complementares, havendo um afastamento da estequiometria que se traduz pelo aparecimento de redes $M_{1+x}O_y$ com déficit de oxigénio. Como mostram as relações (13), n e $|M_i^{2y}|$ diminuem à medida que P_{O_2} aumenta, enquanto que p e $|V_M^{2y'}|$ crescem com P_{O_2} . No caso dos compostos (condutores mistos) citados acima, observa-se uma transição da sua condutividade electrónica do tipo p a elevadas P_{O_2} para uma condutividade do tipo n a baixos P_{O_2} , o que mostra que um mesmo óxido pode ser caracterizado por estruturas defeituosas diferentes conformes com a pressão parcial de oxigénio na fase gasosa em equilíbrio com o óxido.

No domínio de P_{O_2} intermédias, para o qual se tem $n \approx p$, as relações das concentrações de defeitos são as seguintes:

$$\begin{aligned} n &= K_1^{1/2} \\ p &= K_1^{1/2} \quad \dots (14) \end{aligned}$$

$$|M_i^{2y}| = K_1^y K_2^{-1} K_3 P_{O_2}^{-y/2}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_1^{-y} K_2 P_{O_2}^{y/2}$$

Agora $|V_M^{2y'}|$ aumenta e $|M_i^{2y}|$ diminui à medida que P_{O_2} aumenta, enquanto que n e p permanecem constantes. Trata-se duma situação particularmente importante nos sistemas de óxidos em que a ionização intrínseca é elevada sendo mais importante que os desvios à estequiometria, predominando as concentrações dos portadores electrónicos na rede cristalina (ex. Fe₂O₃ a cerca de 1000° C).

Finalmente, no domínio para o qual se tem $|V_M^{2y'}| \approx |M_i^{2y}|$, as concentrações exprimem-se de maneira análoga por:

$$n = K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/4y} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$p = K_1^{1/2y} K_3^{-1/4y} P_{O_2}^{1/4} \quad \dots (15)$$

$$|M_i^{2y}| = K_3^{1/2}$$

$$|V_M^{2y'}| = K_3^{1/2}$$

Neste domínio n decresce e p aumenta à medida que P_{O_2} aumenta, enquanto que $|M_i^{2y}|$ e $|V_M^{2y'}|$ permanecem constantes. É uma situação típica de electrólitos sólidos em que predominam os defeitos de Frenkel. Como exemplo, pode referir-se o Cr_2O_3 a temperaturas acima de 1000 a 1200° C, o MgO a pressões parciais de oxigénio muito reduzidas, etc. As curvas representativas das variações logarítmicas das concentrações em função de P_{O_2} (fig. 1) são rectas que se intersectam nas fronteiras dos diferentes domínios de simplificação. Na realidade, não se passa bruscamente dum domínio para outro. Nas

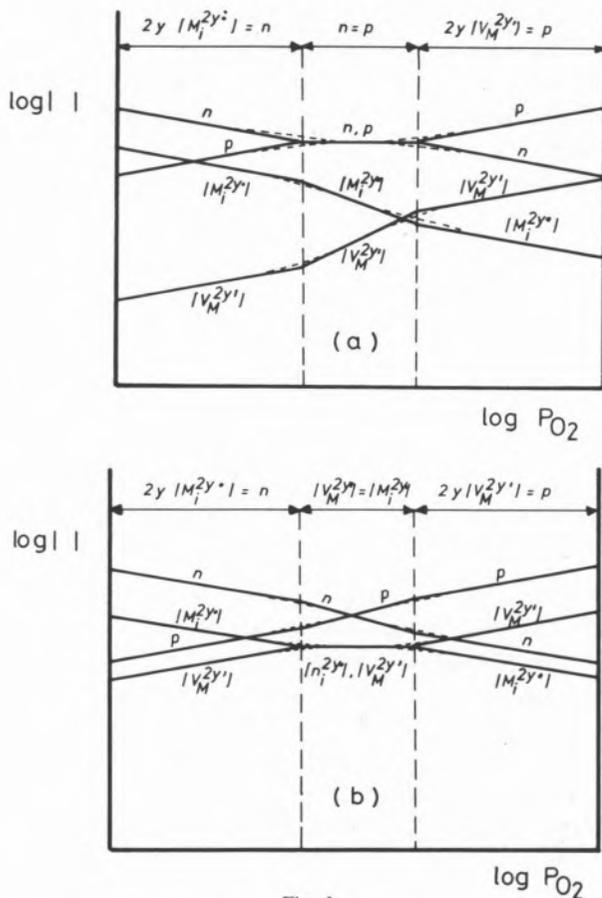


Fig. 1

Variações logarítmicas das diferentes concentrações de defeitos com P_{O_2} nos casos em que: (a) $K_1 \gg K_3$; e (b) $K_3 \gg K_1$

zonas vizinhas das fronteiras, as variações deverão ser representadas por curvas como as traçadas a traçado na fig. 1.

EXPRESSÕES DAS CONDUTIVIDADES

Como se disse na introdução, a condutividade eléctrica dum cristal deve-se à presença de defeitos pontuais carregados na rede cristalina, defeitos esses que podem ser de natureza electrónica (e' ou h') ou atómica (por exemplo, $V_M^{2y'}$ e M_i^{2y}). A condutividade eléctrica devida a uma partícula carregada i está ligada à mobilidade desta partícula pela relação:

$$\sigma = c_i z_i e v_i$$

onde c_i é a concentração, z_i a valência, v_i a mobilidade da partícula i e e é a carga do electrão.

Uma vez que para os óxidos MO_y que estamos a tratar, a corrente iónica é transportada por lacunas e interstícios de M , sendo os electrões livres e os buracos de electrões os responsáveis pela corrente electrónica, pode excrever-se:

$$\sigma_{io} = \sigma(V_M^{2y'}) + \sigma(M_i^{2y})$$

$$\sigma_{el} = \sigma(e') + \sigma(h')$$

em que $\sigma(V_M^{2y'})$, $\sigma(M_i^{2y})$, $\sigma(e')$ e $\sigma(h')$ são as condutividades das partículas $V_M^{2y'}$, M_i^{2y} , e' e h' , respectivamente.

Representando as mobilidades dos electrões, dos buracos de electrões, das lacunas catiónicas e dos interstícios por $v_{e'}$, $v_{h'}$, $v_{V_M^{2y'}}$ e $v_{M_i^{2y}}$, respectivamente, e atendendo à forma como estamos a definir as concentrações de defeitos, podemos então exprimir as condutividades iónicas e electrónicas, σ_{io} e σ_{el} , pelas seguintes relações:

1. Domínio em que $2y |V_M^{2y'}| \approx p$
Fazendo:

$$K_4 = K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} v_{V_M^{2y'}}$$

$$K_5 = K_3 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{(4y+1)/(2y+1)} v_{M_i^{2y}}$$

$$K_6 = K_1 K_2^{-1/(2y+1)} (2y)^{-1/(2y+1)} v_{e'}$$

$$K_7 = K_2^{1/(2y+1)} (2y)^{1/(2y+1)} v_{h'}$$

tira-se que,

$$\begin{aligned} \sigma_{io} &= K_4 P_{O_2}^{y/2(2y+1)} + K_5 P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} \\ \sigma_{el} &= K_6 P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} + K_7 P_{O_2}^{y/2(2y+1)} \dots\dots (16) \end{aligned}$$

2. domínio em que $2y \mid M_i^{2y} \mid \approx n$
Fazendo agora:

$$\begin{aligned} K_8 &= K_1^{-2y/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{2y/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{(4y+1)/(2y+1)} v_{M_i}^{2y'} \\ K_9 &= K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{1/(2y+1)} v_{M_i}^{2y} \\ K_{10} &= K_1^{2y/(2y+1)} K_2^{-1/(2y+1)} K_3^{1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{1/(2y+1)} v_{e'} \\ K_{11} &= K_1^{1/(2y+1)} K_2^{1/(2y+1)} K_3^{-1/(2y+1)} \\ &\quad (2y)^{-1/(2y+1)} v_h \end{aligned}$$

vem,

$$\begin{aligned} \sigma_{io} &= K_8 P_{O_2}^{y/2(2y+1)} + K_9 P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} \\ \sigma_{el} &= K_{10} P_{O_2}^{-y/2(2y+1)} + K_{11} P_{O_2}^{y/2(2y+1)} \dots\dots (17) \end{aligned}$$

3. Domínio em que $n \approx p$

$$\begin{aligned} \sigma_{io} &= K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2} \\ \sigma_{el} &= K_{14} \dots\dots (18) \end{aligned}$$

com,

$$\begin{aligned} K_{12} &= K_1^{-y} K_2 (2y) v_{M_i}^{2y'} \\ K_{13} &= K_1^y K_2^{-1} K_3 (2y) v_{M_i}^{2y} \\ K_{14} &= K_1^{1/2} (v_{e'} + v_h) \end{aligned}$$

4. Domínio em que $\mid V_M^{2y'} \mid \approx \mid M_i^{2y} \mid$

$$\begin{aligned} \sigma_{io} &= K_{15} \\ \sigma_{el} &= K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4} \dots\dots (19) \end{aligned}$$

com,

$$\begin{aligned} K_{15} &= K_3^{1/2} (2y) (v_{V_M}^{2y'} + v_{M_i}^{2y}) \\ K_{16} &= K_1 K_2^{-1/2y} K_3^{1/4y} v_{e'} \\ K_{17} &= K_2^{1/2y} K_3^{-1/4y} v_h \end{aligned}$$

Se a mobilidade dum defeito é independente da sua concentração, a condutividade resultante é directamente proporcional a essa concentração. Esta proporcionalidade verifica-se geralmente no caso dos óxidos puros desde que a concentração em defeitos carregados seja reduzida. Então, as equações acima permitem exprimir as leis de variação das condutividades iónica e electrónica em função da pressão parcial de oxigénio em equilíbrio como o óxido, tendo as suas variações logarítmicas um andamento análogo ao representado na fig. 1 para as concentrações de defeitos em função de P_{O₂}.

EXPRESSÕES DOS NÚMEROS DE TRANSPORTE

Num composto inorgânico de condução mista, os números de transporte das espécies iónicas e electrónicas, t_{io} e t_{el}, estão ligados às condutividades pelas relações:

$$t_{io} = \sigma_{io} / \sigma \quad t_{el} = \sigma_{el} / \sigma$$

uma vez que $\sigma = \sigma_{io} + \sigma_{el} = \sigma(t_{io} + t_{el})$, com t_{io} + t_{el} = 1. Por conseguinte, as expressões matemáticas do número de transporte podem deduzir-se facilmente a partir das relações das condutividades electrónica e iónica, estabelecidas acima. Tem-se, para os números de transporte:

1. Caso em que $2y \mid V_M^{2y'} \mid \approx p$

$$\begin{aligned} t_{io} &= \frac{K_4 P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_5}{(K_4 + K_7) P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_5 + K_6} \\ t_{el} &= \frac{K_7 P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_6}{(K_4 + K_7) P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_5 + K_6} \dots\dots (20) \end{aligned}$$

2. Caso em que $2y \mid M_i^{2y} \mid \approx n$

$$t_{io} = \frac{K_8 P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_9}{(K_8 + K_{11}) P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_9 + K_{10}} \dots (21)$$

$$t_{el} = \frac{K_{11} P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_{10}}{(K_8 + K_{11}) P_{O_2}^{y/(2y+1)} + K_9 + K_{10}}$$

3. Caso em que $n \approx p$

$$t_{io} = \frac{K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2}}{K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2} + K_{14}} \dots (22)$$

$$t_{el} = \frac{K_{14}}{K_{12} P_{O_2}^{y/2} + K_{13} P_{O_2}^{-y/2} + K_{14}}$$

4. Caso em que $\mid V_M^{2y'} \mid \approx \mid M_i^{2y} \mid$

$$t_{io} = \frac{K_{15}}{K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4} + K_{15}} \dots (23)$$

$$t_{el} = \frac{K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4}}{K_{16} P_{O_2}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2}^{1/4} + K_{15}}$$

As expressões (12) a (23) acabadas de deduzir, embora constituam uma solução aproximada, permitem determinar, duma maneira simples e bastante rigorosa, propriedades de óxidos MO_y e processos neles ocorrentes como os de transferência de massa, reacções óxido-gás, etc., facilitando a discussão prática de inúmeros problemas de química do estado sólido, como refere KROGER [13]. No caso particular aqui tratado de que já se fez uma comunicação [14], os cálculos apresentados constituem uma primeira abordagem a um estudo mais geral sobre as propriedades eléctricas de electrólitos sólidos a alta temperatura.

Recebido 19.Novembro.1982

REFERÊNCIAS

- [1] P. KOFSTAD, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, New York, (1972).
- [2] W. VAN GOOL, "Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids", Academic Press, New York, (1966).
- [3] N.N. GREENWOOD, "Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry", Butterworths, London, (1970).
- [4] C. WAGNER, W. SCHOTTKY, *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 163 (1931).
- [5] C. WAGNER, *Z. Elektrochem.*, **39**, 543 (1933).
- [6] W. SCHOTTKY, *Z. Phys. Chem.*, **B29**, 335 (1935).
- [7] F.A. KROGER, H.J. VINK, J. VAN DEN BOOMGAARD, *Z. Phys. Chem.*, **203**, 1 (1954).
- [8] F.A. KROGER, H.J. VINK, *Physica*, **20**, 990 (1954).
- [9] F.A. KROGER, H.J. VINK, "Solid State Physics", Vol. 3, p. 308, Acad. Press Inc. Publishers, New York, (1956).
- [10] F.A. KROGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals", North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1964).
- [11] G. BROUWER, *Philips Res. Repts.*, **9**, 366 (1954).
- [12] N.M. TALLAN, H.C. GRAHAM, R.W. WEST, W.C. TRIPP, "Relations between point defects in pure and doped compounds M_2X_5 , MX , M_2X , M_2X_3 and MX_2 ", Office of Aerospace Research Reports, respectively, ARL67-0115, 67-0147, 68-0186, 68-0187 e 68-0188.
- [13] F.A. KROGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals", Vol. 2, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, (1974).
- [14] C.A.C. SEQUEIRA, 4.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Comunicação PC171, I.S.T., (6-11 Abril, 1981).

ABSTRACT

Electronic and ionic conductivities of a pure metal oxide MO_y with Frenkel disorder.

Appropriate defect reactions are formulated and equilibrium defect concentrations for a pure metal oxide MO_y with Frenkel disorder in equilibrium with a surrounding oxygen gas phase are calculated using the Brouwer's method of approximation. Mathematical expressions for the conductivities and transport numbers of the predominating ionic and electronic charge carriers are also deduced.



APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRAHAME AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE UMA CÉLULA ELECTROLÍTICA PERCORRIDA POR UMA CORRENTE ALTERNADA

A impedância de uma célula de electrólise pode ser usada para a obtenção de dados importantes acerca de processos de electrodo que nela ocorram.

Neste artigo faz-se uma breve análise da teoria de Grahame da impedância farádica, procurando mostrar a sua aplicabilidade ao estudo de fenómenos electroquímicos.

Finalmente, estabelece-se a relação formal entre a impedância e a curva corrente-tensão que se obtém no caso de uma reacção de precipitação junto a um electrodo, exemplificando-se desta forma como as equações derivadas por Grahame podem ser utilizadas.

1 — ESTUDO DE REACÇÕES DE ELÉCTRODO POR MÉTODOS ELÉCTRICOS

1.1 — CURVAS CORRENTE-TENSÃO

O método mais cómodo para o estudo dos fenómenos electroquímicos que se processam junto aos eléctrodos de uma célula electrolítica é o traçado das curvas I-V, em que I é a corrente que percorre a célula em função da tensão V aplicada entre os seus dois eléctrodos. Demonstra-se que, quando a área de um dos eléctrodos é muito pequena relativamente à do outro electrodo, a curva I-V só é influenciada pelos fenómenos que se passam no electrodo mais pequeno (micro-electrodo).

A curva I-V apresenta, de uma maneira geral, um patamar bem definido [1], isto é, um ponto de inflexão P, na vizinhança do qual, a curva permanece estreitamente ligada à sua tangente (fig. 1).

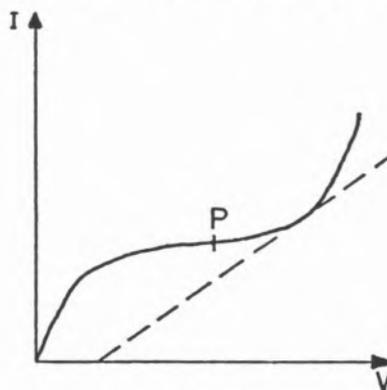


Fig. 1
Curva Corrente-Tensão de electrólise

No ponto P, a característica I-V passa de uma convexidade negativa para uma convexidade positiva permanecendo, durante esse intervalo de tempo, sempre crescente.

Estes patamares estão associados ao aparecimento de reacções de precipitação ou complexação junto dos eléctrodos ou então, ao estabelecimento de correntes limite de difusão ou reacção em certas gamas de valores de potencial. Efectivamente na proximidade dos eléctrodos polarizados, formam-se camadas, isto é, heterogeneidades na distribuição dos iões presentes no electrólito. Os iões que se encaminham para a superfície do electrodo ou que dela se afastam podem, ao atravessar esta camada, sofrer diversas reacções de precipitação ou complexação, as quais conduzem, particularmente se são completas, ao aparecimento dos patamares em con-

sideração. Pode também suceder que, para certos valores de potencial, um aumento do campo eléctrico não aumente mais a velocidade de difusão dos iões através da camada junto aos eléctrodos e, então, forma-se um patamar na curva I-V sem que se passem reacções de precipitação ou de formação de complexos. Obviamente, que o posterior aumento de I com V se deve à intervenção de nova espécie iónica que pode, por exemplo, começar a descarregar-se junto ao eléctrodo.

Independentemente da causa do patamar I-V, o importante a reter é que os pontos de inflexão desta curva são pontos característicos de alterações sofridas pelas reacções de eléctrodo sujeitas a tensões de eléctrodo aplicadas e que a sua caracterização (mediante o conhecimento de expressões analíticas explicitadas em função de parâmetros cinéticos), permite derivar informação sobre as reacções em estudo.

De um modo análogo, curvas obtidas com base em medidas efectuadas com o auxílio da corrente alternada — *e.g.*, Impedância Farádica — deverão apresentar pontos de inflexão sempre que no sistema ocorram fenómenos como os acima mencionados. Estas medidas poderão assim facultar um processo de confirmação dos dados extraídos do estudo das curvas I-V e também de correcção dos mesmos e obtenção de outros, pois que esta técnica se revela mais rigorosa e com maiores potencialidades para o estudo de reacções de eléctrodo, que a simples determinação das curvas de sobretensão.

É o que se pretende evidenciar no presente trabalho de um ponto de vista meramente teórico e como primeira abordagem a um assunto cujo estudo experimental está em vias de implementação no nosso laboratório.

1.2 — MEDIÇÕES COM O AUXÍLIO DA CORRENTE ALTERNADA — IMPEDÂNCIA

Para estudar as reacções de eléctrodo e, sobretudo, a estrutura da dupla camada electroquímica, pode sobrepor-se à corrente contínua, uma corrente alternada de frequência ω . Nestas condições, é possível medir a impedância da célula, que possui uma componente óhmica e uma componente capacitiva.

1.2.1 — CONCEITO DE IMPEDÂNCIA

Uma corrente eléctrica diz-se periódica quando a sua intensidade I assume o mesmo valor ao fim de intervalos de tempo iguais (período T). Um caso

particular das corrente periódicas é a corrente alternada sinusoidal, para a qual a intensidade da corrente varia com o tempo, de acordo com uma relação do tipo:

$$I = I_m \cdot \text{sen } \omega t \quad (1)$$

em que I_m é a amplitude da onda sinusoidal, ou seja, o valor máximo que a corrente assume e $\omega = 2\pi/T$ é a velocidade angular eléctrica, isto é, a frequência angular, em geral expressa em radianos por segundo.

Do mesmo modo pode definir-se uma tensão sinusoidal pela relação:

$$V = V_m \cdot \text{sen } \omega t \quad (2)$$

em que V_m é o valor máximo ou amplitude da função V .

A aplicação de uma tensão sinusoidal aos terminais de um circuito eléctrico origina uma corrente que percorre esse circuito com uma frequência idêntica à da tensão imposta e um ângulo de defasagem ϕ , entre a corrente e a tensão:

$$I = I_m \cdot \text{sen } (\omega t - \phi) \quad (3)$$

Se o circuito contiver uma componente resistiva, R , e uma componente capacitiva, C , ligadas em série, a relação entre o valor que a corrente I assume em cada instante e o valor da tensão sinusoidal aplicada é dada por:

$$V = RI + \frac{1}{C}Q \quad (4)$$

ou, explicitando Q em termos de I , isto é, derivando:

$$\frac{dV}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{1}{C}I \quad (5)$$

Substituindo as relações (2) e (3) em (5), obtém-se:

$$V_m \cos \omega t = [RI_m \cos \phi + I_m (-1/\omega C) \text{sen } \phi] \cos \omega t + [RI_m \text{sen } \phi + I_m (-1/\omega C) \cos \phi] \text{sen } \omega t$$

donde, por simples cálculo matemático e rearranjo de termos:

$$I_m = \frac{V_m}{\sqrt{R^2 + (-1/\omega C)^2}} \quad (6)$$

A expressão algébrica $[R^2 + (-1/\omega C)^2]^{1/2}$ que relaciona I_m e V_m é facilmente reconhecível como sendo o módulo de um vector ou entidade complexa cuja parte real é R e cuja parte imaginária é $(-1/\omega C)$. Este vector denomina-se impedância, Z , e é caracterizado pelo seu módulo:

$$|Z| = [R^2 + (-1/\omega C)^2]^{1/2} \quad (7)$$

e pelo seu argumento:

$$\phi = \arctg \frac{-1/\omega C}{R} \quad (8)$$

1.2.2 — IMPEDÂNCIA DE UMA CÉLULA ELECTROQUÍMICA

Tal como um circuito eléctrico puramente electrónico, uma célula electroquímica é constituída por um conjunto de elementos condutores associados em série e/ou em paralelo, através dos quais pode fluir uma corrente eléctrica.

A diferença mais importante entre os dois sistemas reside em que, numa célula, o transporte de carga não é exclusivamente feito por electrões, mas também por iões. Esta descontinuidade no processo de transporte não invalida o estabelecimento de uma analogia entre os sistemas mencionados e, se criteriosa, permite a aplicação a células electroquímicas das leis que regulam a passagem de corrente em circuitos electrónicos, com o fim óbvio de estudar os fenómenos que ocorrem naquelas. Muito em especial, o processo pelo qual se dá a transição entre os dois tipos de transporte de carga (electrónico → iónico → electrónico), isto é, o mecanismo e a cinética das reacções de eléctrodo.

Para tal é necessário conceber "a priori" os constituintes da célula e a forma como estão associados como se de constituintes de um circuito eléctrico se tratasse. Isto é, os dados deverão ser tratados e interpretados em termos de um *Circuito Eléctrico Equivalente* no seu funcionamento à célula em estudo.

Muitos são os autores que contribuíram para o estabelecimento das componentes do Circuito Equivalente à célula concluindo logo de início que, quando uma célula é percorrida por uma corrente

alternada, esta célula apresenta características reactivas e dissipativas. KOHLRAUSCH [2] considerou que uma célula podia ser representada por um condensador de capacidade C'_s , em série com a resistência R_T do electrólito e dos fios condutores. WIEN [3] evidenciou a existência de uma resistência adicional R_Δ , designada resistência de polarização, pelo que a resistência total apresentada pela célula passaria a ser dada por $R'_s = R_T + R_\Delta$.

Por outro lado verificou-se também que a dupla camada tem um comportamento semelhante ao de um condensador de capacidade C_{dl} , termo este que contribui com um dado valor (em princípio, característico do sistema) para a capacidade série, C'_s . Na sequência, as contribuições mais importantes devem-se a WARBURG [4] e RANGLES [5] e ERSHLER [6], constituindo o trabalho dos dois últimos um desenvolvimento dos cálculos de Warburg. Nestes trabalhos é tida em conta, pela primeira vez, a contribuição do processo farádico para a impedância da célula. Os autores supõem que existe uma substância cuja difusão é o fenómeno que regula o processo global. Esta substância que se trata de H ou H_2 para Warburg e que pode ser um ião metálico nos cálculos ulteriores, difunde na fase líquida e no eléctrodo.

A contribuição do processo farádico para a impedância da célula é tida em linha de conta pela introdução no Circuito Equivalente de um elemento denominado Impedância de Warburg, W , referente aos processos de transporte de massa e difusão e de uma resistência θ , referente ao processo de transferência de carga propriamente dito. Estes elementos estão associados em série, entre si e, no seu conjunto, em paralelo com o elemento representativo da dupla camada.

Para além disto, Randles faz intervir nos cálculos como elementos novos, a velocidade de descarga do ião sobre o eléctrodo e a teoria da sobretensão. O Circuito Equivalente representativo do comportamento eléctrico de uma célula, que contenha os elementos referenciados, designa-se por Circuito Equivalente de Randles. Este circuito não é mais que uma primeira aproximação ao circuito verdadeiramente representativo de um dado sistema, o qual poderá ser constituído por todos os elementos enunciados, mas associados entre si de forma diversa e em número variável.

Nem sempre é possível conhecer à partida qual o CE que melhor retrata o comportamento eléctrico de

uma célula em estudo, caso em que se torna necessário testar os diferentes modelos possíveis seleccionando como melhor aquele que, na sequência dos cálculos, conduz a valores mais correctos.

Em qualquer caso, uma vez admitido um dado circuito equivalente, é possível explicitar a impedância da célula (medida experimentalmente) em função dos parâmetros representativos das componentes que se considera integrarem o Circuito Equivalente e, por sua vez, estes últimos, em função dos parâmetros cinéticos descritivos dos fenómenos em estudo. Pode-se, assim, calcular estes e, finalmente, derivar informação sobre a cinética e mecanismo da reacção de eléctrodo.

O estabelecimento das expressões analíticas que, de uma forma geral ou caso a caso, traduzem a variação da impedância da célula com os parâmetros característicos dos processos de eléctrodo, foi tentado por muitos autores e continua ainda a ser alvo de atenções. De um modo geral, todos os tratamentos têm como base as equações (do Fluxo e da Velocidade Absoluta) da Teoria Cinética das Reacções de Eléctrodo e as Leis da Difusão de Fick, variando essencialmente nas condições limite consideradas e nas hipóteses simplificativas introduzidas por cada autor.

Um dos tratamentos mais gerais e detalhados é o desenvolvido por GRAHAME (1952) na sua "Teoria Matemática da Admitância Farádica" [7]. Este trabalho conserva todo o interesse e actualidade, sendo utilizado como ponto de partida em trabalhos mais recentes — por exemplo, SLUYTERS [8,9] — em que, partindo das deduções de Grahame se tenta simplificar o formalismo matemático envolvido (utilização de hipóteses simplificativas e métodos gráficos) e dar-lhe carácter de maior generalidade.

A análise dos cálculos de Grahame constitui um dos principais objectivos do presente trabalho, razão pela qual lhe dedicaremos a secção seguinte.

2 — TEORIA DE GRAHAME

2.1 — TEORIA GERAL

Grahame, com a sua teoria matemática da Admitância Farádica, pretende obter, a partir de considerações sobre o mecanismo das reacções electroquímicas em estudo, os circuitos eléctricos equivalentes às células em que tais reacções ocorrem, quando percorridas por uma corrente ondulada (corrente

alternada sobreposta à corrente contínua) e, simultaneamente, as expressões que traduzem a variação da impedância da célula com a frequência da corrente. Grahame ocupa-se apenas das propriedades eléctricas de um dos eléctrodos (micro-eléctrodo), o qual é considerado homogéneo sob o ponto de vista físico e químico (ausência de microáreas activas) e é percorrido, portanto, por uma densidade de corrente (tanto c.a. como c.c.) uniforme.

A impedância de uma célula percorrida por uma corrente alternada sinusoidal é, como vimos atrás, função da frequência e da amplitude da corrente alternada e também do estado de polarização do eléctrodo. Pretendendo-se estudar a variação da impedância com a frequência torna-se necessário controlar as outras duas variáveis:

— Tanto teórica como experimentalmente, verifica-se que o valor da impedância da célula tende para um valor limite finito, à medida que a amplitude da corrente imposta tende para zero; assim, trabalha-se com correntes de muito pequena amplitude para as quais a variação da impedância com a amplitude é desprezável, sendo este o único caso passível de tratamento matemático;

— Mediante a utilização de um potenciostato é possível manter constante o potencial do eléctrodo relativamente à solução.

O tratamento matemático desenvolvido por Grahame aplica-se assim apenas a realizações experimentais em que a variação da impedância da célula percorrida por uma corrente contínua a que se sobrepõe uma corrente alternada de muito pequena amplitude é medida em função da frequência desta última, sendo o eléctrodo mantido num estado de polarização constante.

De uma maneira análoga a JAFFÉ [10] considera-se aqui que há duas formas pelas quais a corrente que percorre a célula (c.a. + c.c.) é transportada através da interfase metal-solução:

a) De uma forma contínua resultante da ocorrência de uma reacção de oxidação ou redução. Esta componente da corrente total denomina-se Corrente Farádica e está associada ao processo de transferência de carga através da interfase.

b) De uma forma descontínua resultante da carga e descarga da dupla camada eléctrica que, em primeira aproximação, se comporta como um condensador associado em série com a resistência que representa o comportamento óhmico do electrólito e

dos fios condutores. Esta componente denomina-se Corrente não-Farádica.

Assim, nas condições experimentais mencionadas, a Corrente Farádica i , será composta de uma corrente contínua i_o e de uma corrente sinusoidal a $\text{sen } \omega t$, de amplitude a :

$$i = i_o + a \text{ sen } \omega t \quad (9)$$

e a Corrente não-Farádica, i_{dl} , será, de acordo com a definição, constituída apenas por uma corrente alternada de amplitude e fase não necessariamente iguais às da componente alternada da Corrente Farádica:

$$i_{dl} = b \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (10)$$

A corrente total i_t , que atravessa a interface metal-solução vem, então dada por:

$$i_t = i + i_{dl}$$

sendo a sua componente alternada:

$$i_t - i_o = a \text{ sen } \omega t + b \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (11)$$

Posto que a corrente total é a soma das componentes Farádica e não-Farádica, é conveniente considerar a interfase metal-solução como sendo equivalente a duas impedâncias associadas em paralelo:

a) A impedância da dupla camada (não-Farádica) que pode ser representada simplesmente por uma capacitância não variando com a frequência;

b) A impedância dos processos de transferência de carga (Farádica). Esta é bastante mais complicada (podendo considerar-se como uma admitância "shuntando" a capacidade da dupla camada), sendo o estabelecimento das expressões que dão a sua variação com a frequência, o objectivo do tratamento de Grahame.

Uma vez que a impedância da dupla camada está em paralelo com a impedância farádica, podendo subtrair-se facilmente à impedância total, Grahame ocupa-se apenas da resistência farádica R_s e da capacidade farádica C_s , num circuito equivalente série, pelo que a expressão que correlaciona as componentes capacitiva e resistiva (5), se poderá escrever apenas em termos da componente alternada da corrente farádica:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d(i-i_o)}{dt} R_s + \frac{1}{C_s} (i-i_o)$$

ou, substituindo i e i_o pelas suas expressões:

$$\frac{dE}{dt} = a \omega R_s \cos \omega t + \frac{1}{C_s} a \text{ sen } \omega t \quad (12)$$

Supondo que o potencial pode ser definido em função da corrente i e das concentrações (v_o , w_o , y_o , etc.) das substâncias V , W , Y , etc. em solução na vizinhança da dupla camada electroquímica, tem-se:

$$E = f(i, v_o, w_o, y_o, \text{etc.})$$

donde:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right) \frac{di}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial w_o} \right) \frac{dw_o}{dt} + \\ &+ \left(\frac{\partial E}{\partial v_o} \right) \frac{dv_o}{dt} + \text{etc.} \\ &= \theta \frac{di}{dt} + \beta \frac{dw_o}{dt} + \gamma \frac{dv_o}{dt} + \text{etc.} \end{aligned} \quad (13)$$

ou, atendendo à expressão (12):

$$\begin{aligned} a \omega R_s \cos \omega t + (a/C_s) \text{ sen } \omega t &= \\ = \theta \frac{di}{dt} + \beta \frac{dw_o}{dt} + \gamma \frac{dv_o}{dt} + \text{etc.} \end{aligned} \quad (14)$$

Tendo em atenção que $di/dt = a \omega \cos \omega t$ e que os termos dw_o/dt , dv_o/dt , etc. são, no geral, funções com termos em $\cos \omega t$ e $\text{sen } \omega t$, pode escrever-se:

$$R_s = \theta + f_w(\beta, \frac{dw_o}{dt}) + f_v(\gamma, \frac{dv_o}{dt}) + \text{etc.} \quad (15a)$$

$$\frac{1}{C_s} = g_w(\beta, \frac{dw_o}{dt}) + g_v(\gamma, \frac{dv_o}{dt}) + \text{etc.} \quad (15b)$$

em que f_w , f_v , g_w , g_v , etc. são funções referentes às substâncias W , V , etc., respectivamente, do sistema electrolítico em estudo.

Assim, a Impedância Farádica virá dada por uma associação em série de uma resistência θ , e um conjunto de impedâncias cada uma delas característica de uma das substâncias presentes.

Pode calcular-se $\theta = \partial E / \partial i$ a partir de uma teoria qualquer interpretativa da curva de polarização I-V. Fazendo-o particularmente à custa da teoria da sobretensão, tem-se:

$$\bar{i} = n F \omega_1 k_1 \cdot \exp(\alpha n FE/RT)$$

$$e \quad \bar{i} = n F \omega_2 k_2 \cdot \exp[-(1-\alpha) nFE/RT]$$

com

$$i = \bar{i} - \bar{i}$$

$$e \quad \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{nF}{RT}(\alpha i + \bar{i})$$

donde, fazendo $i_m = \alpha \bar{i} + (1-\alpha) \bar{i}$, se tira a seguinte expressão para θ :

$$\theta = (RT/nF) i_m \quad (16)$$

O cálculo de cada um dos termos dw_o/dt , dv_o/dt , etc. é feito com base nas equações de difusão apropriadas para descrever o comportamento de cada substância **W**, **V**, etc., presentes no sistema. Deste modo, é conveniente estabelecer uma classificação das substâncias, de acordo com as equações de difusão a que devam obedecer. É a classificação feita por Grahame que adoptaremos na subsecção seguinte.

Antes, porém, convém analisar de que modo as variações de concentração provocadas pelas correntes farádica e não-farádica influenciam a impedância da célula.

i) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente não-farádica sobre a impedância não-farádica:

Pode criar-se, graças a este efeito, uma resistência dita de polarização e um aumento da capacidade da dupla camada. Este fenómeno que depende muito do estado de superfície do eléctrodo e da sua natureza é, em geral, desprezível [7]. Há, todavia, que o considerar nas medições de condutividade com eléctrodos de platina [11].

ii) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente farádica sobre a impedância não-farádica:

Este efeito é da mesma ordem de grandeza do efeito anterior. Ambos podem ser confundidos no caso de eléctrodos imperfeitamente polarizados.

iii) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente não-farádica sobre a impedância farádica:

Este efeito pode tornar-se sensível pelo que será tido em linha de conta nas equações diferenciais a apresentar a seguir.

iv) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente farádica sobre a impedância farádica:

Trata-se do efeito primordial de que mais se ocupa Grahame na sua teoria [7].

2.2 — CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS

2.2.1 — CLASSE I

Substâncias que não sofrem variações de concentração apreciáveis com o tempo e que, conseqüentemente, não contribuem para alterar o potencial de eléctrodo. Esta classe compreende:

a) As espécies que não participam em reacções electroquímicas. O factor $\partial E/\partial c_o$ (em que c_o é a concentração da espécie em causa, junto do eléctrodo) é, então, muito pequeno pois que a única influência destas espécies é a de diluirmos as espécies electroactivas. Além disso, também dc_o/dt é pequeno (ou mesmo nulo) pois que as únicas variações de actividade são feitas por diluição. Os solventes pertencem a este grupo.

b) Substâncias que participam numa reacção mas cuja concentração permanece fixa como sucede, por exemplo, com AgCl à superfície de um eléctrodo de Ag mergulhado numa solução de KCl. Nestes casos, dc_o/dt é igual a zero.

Se na solução electrolítica, apenas existirem substâncias da Classe I, ou elas não são electroactivas e, neste caso, não há corrente nem impedância farádica (θ é infinito) ou, sendo electroactivas, a sua concentração não varia com o tempo. Em qualquer dos casos o termo $(\partial E/\partial c_o) \times dc_o/dt$ é nulo ou, pelo menos, desprezável e a resistência série da célula, R_s (expressão (15a)) é dada apenas pelo valor de θ , uma vez que não estando presentes outras substâncias, todos os outros termos daquela equação são igualmente nulos.

Se, para além de espécies da Classe I estiverem presentes em solução espécies de outras classes, a contribuição destas para a impedância da célula será muito mais significativa que a das da Classe I, mascarando-a completamente.

2.2.2 — CLASSE II

Trata-se de substâncias que sofrem mudanças periódicas de concentração na interface metal-solução como resultado de reacções electroquímicas mas que nem antes nem depois destas participam em reacções químicas.

Para estas substâncias pode determinar-se a concentração em cada instante, fazendo uso das leis de Faraday e das leis de difusão, em particular da segunda lei de Fick:

$$\partial c / \partial t = \epsilon \partial^2 c / \partial x^2 \quad (17)$$

em que c é a concentração da espécie da Classe II a uma distância x do eléctrodo e ϵ é o coeficiente de difusão daquela espécie no meio considerado.

A equação [17] não é aplicável a espécies carregadas (iões) pois que, a não ser na presença de um excesso de electrólito, estas espécies não difundem independentemente umas das outras. Assim, torna-se necessário considerar não os iões por si próprios, mas sim os pares anião-catião, isto é, escrever a equação em função da concentração da espécie neutra, a que cada par dá origem quando se combina.

Está bem de ver que o número de equivalentes, ν , de substância neutra, que em cada instante aparece ou desaparece junto ao eléctrodo é igual ao número de equivalentes do ião (anião ou catião) presente em menor quantidade, sendo este dado, consoante se tratar do catião ou do anião, por:

$$\mu_c + t_c \quad \text{ou} \quad \mu_a - t_a \quad ,$$

em que μ é o número de equivalentes da espécie considerada produzido pela passagem de 1 Faraday de corrente através da interfase e t é a fracção de corrente transportada por essa espécie.

Assim, o número de equivalentes da substância neutra será dado por

$$\nu = \pm(\mu_c + t_c) \quad \text{ou} \quad \nu = \pm(\mu_a - t_a) \quad ,$$

conforme o ião que estiver presente em menor concentração e a fase em que se der a difusão (para x positivo, ν será também positivo e vice-versa). Num dado instante, a concentração da substância neutra da Classe II junto ao eléctrodo, será então dada por:

$$c_o = \nu \cdot i_t \quad (18)$$

em que i_t é, como vimos, a corrente total (farádica e não-farádica).

A contribuição da corrente não-farádica para c_o é normalmente muito pequena, podendo desprezar-se. Sobretudo no caso de se trabalhar com um

excesso de electrólito inerte, pois que, nestas condições os números de transporte da espécie considerada tanto na solução como através da dupla camada são praticamente nulos, o que faz com que seja igualmente nulo o termo relativo ao efeito desta corrente, na equação de Fick.

Nestas condições, as contribuições relevantes devem-se apenas à corrente farádica ($i_o + a \text{ sen } \omega t$) e vem para a equação de Fick:

$$-\epsilon \partial c / \partial x = i_o \nu + a \nu \text{ sen } \omega t \quad c/x = 0 \quad (19)$$

Para resolver esta equação torna-se necessário introduzir condições aos limites, por exemplo, definindo um dado estado inicial e fazendo c tender para constante à medida que x tende para infinito. Quaisquer que sejam as condições aos limites impostas, a solução geral da equação é da forma:

$$c = f(x, t) + \left(\frac{a \nu \lambda \epsilon^{-x/\lambda}}{2\epsilon} \right) \left[\text{sen } \left(\omega t - \frac{x}{\lambda} \right) - \cos \left(\omega t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad (20)$$

com

$$\lambda = (2\epsilon/\omega)^{1/2}$$

em que a função $f(x, t)$ é a solução da equação (19) no caso limite em que não há componente alternada sobreposta à contínua.

Atingindo-se um dado estado estacionário ou, pelo menos, um estado em que as variações de concentração provocadas pela componente contínua sejam suficientemente lentas comparadas com as provocadas pela componente alternada, pode admitir-se que (pelo menos, em intervalos de tempo representativos), $f(x, t)$ é apenas função de x . Nesse caso, fixando um dado valor de x (p.e., $x=0$), a derivada de $f(x, t)$ anula-se e este termo não contribui em nada para $\partial c / \partial t$:

$$\partial c_o / \partial t = (a \nu \sqrt{\omega/2\epsilon}) (\text{sen } \omega t + \cos \omega t) \quad (21)$$

com $c_o = c$ quando $x=0$ e num estado estacionário no que respeita à corrente contínua. Fazendo w_o na expressão (14) igual a c_o e tendo em atenção o segundo membro de (21), vem para aquela expressão:

$$\begin{aligned} a \omega R_s \cos \omega t + (a/C_s) \text{ sen } \omega t = \\ = \theta a \omega \cos \omega t + \\ + \beta a \nu \sqrt{\omega/2\epsilon} (\text{sen } \omega t + \cos \omega t) + \text{etc.} \quad (22) \end{aligned}$$

Em (22), o 2.º termo do 2.º membro diz respeito portanto, a uma dada substância da Classe II, difundindo numa dada fase. Existindo em solução mais do que uma substância desta classe e/ou podendo cada uma difundir em ambas as fases, haverá que considerar tantos termos análogos ao mencionado, quantas as substâncias presentes e as fases em que cada um puder difundir. Com carácter de generalidade deverá então escrever-se, para as substâncias da Classe II, um somatório de termos e a equação (22), transforma-se em:

$$\begin{aligned} a \omega R_s \cos \omega t + (a/C_s) \sin \omega t = \\ = \theta a \omega \cos \omega t + \\ + \eta a \omega^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t) + \text{etc.} \end{aligned} \quad (23)$$

em que

$$\eta = \sum_i \beta_i \nu_i / (2\epsilon_i)^{1/2} \quad (24)$$

Caso, em solução, apenas existam substâncias das Classes I e II não haverá na equação (23) outros termos para além dos dois explicitados e pode determinar-se:

$$R_s = \theta + \eta \omega^{-1/2} \quad (25)$$

$$C_s = 1/\eta \omega^{1/2} \quad (26)$$

$$e \quad R_s \cdot C_s \omega = 1 + \theta C_s \omega \quad (27)$$

No caso de se tratar de uma reacção infinitamente rápida na ausência de controle por difusão ($\theta=0$), e após uma correcção que tenha em linha de conta a capacidade da dupla camada eléctrica, as equações (25), (26) e (27) degeneram respectivamente em:

$$R_s = \eta/\omega^{1/2} \quad (28)$$

$$C_s = 1/\eta \omega^{1/2} \quad (29)$$

$$e \quad R_s \cdot C_s \omega = 1, \quad (30)$$

tendo sido estas as conclusões a que WARBURG chegou [4].

A variação da resistência e da capacidade série com a frequência, que as equações anteriores traduzem, não pode ser descrita no circuito equivalente da célula por um simples conjunto de resistências e condensadores associados em série e/ou paralelo. Para representar este comportamento introduz-se naquele circuito um elemento novo, cuja impedância se pode determinar fazendo $\theta=0$ e vale η . Em

reconhecimento pelo trabalho pioneiro de Warburg este elemento é denominado Impedância de Warburg e representa-se pelo símbolo: — W —.

Para determinar quantitativamente o valor da impedância de Warburg η , torna-se necessário avaliar primeiro os diferentes β_i (expressão 24), o que se pode fazer recorrendo à teoria da sobretensão e fazendo uso do já calculado valor de θ (expressão 16):

$$\begin{aligned} \beta_i = \frac{\partial E}{\partial w_i} = - \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{w_i} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial w_i} \right)_E = \\ = - \theta \left(\frac{\partial i}{\partial w_i} \right)_E \end{aligned}$$

Donde:

$$\begin{aligned} \beta_i = -\theta \bar{i} / w_i \\ \beta_i = (-RT/nF w_i) (\bar{i} / i_m) \end{aligned} \quad (31)$$

Em suma, se no sistema estiverem presentes apenas substâncias das Classes I e II e a corrente não-farádica for desprezável em relação á farádica (ou na presença de um excesso de electrólito inerte), o sistema global pode ser representado pelo Circuito Equivalente que se apresenta na fig. 2, em que C_{dl} é a capacidade da dupla camada, R_{sol} é a resistência da solução, θ é a resistência de transferência de carga e W é a impedância de Warburg, definida no texto pelas equações (25), (26) e (27).

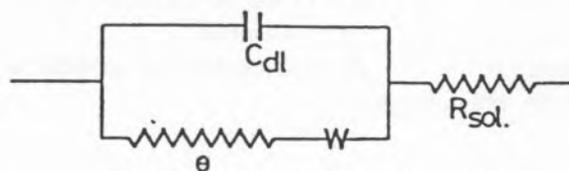


Fig. 2

Circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das Classes I e II [7]

2.2.3 — CLASSE III

Compreende as substâncias que sofrem mudanças periódicas de concentração em consequência de reacções electroquímicas e que se recombinaem na interfase por uma reacção de 2.ª ordem, sem difundirem apreciavelmente em qualquer das fases em presença. Isto é, pertencem a esta classe substâncias tais que, uma vez formadas por via electroquímica (Descarga Primária), segundo uma reacção do tipo:



reagem posteriormente entre si, ou por via química — Reacção de Combinação:



ou por via electroquímica — Descarga Secundária:



dando origem em última instância, a uma espécie V_2 que é um dímero da espécie inicial, V .

A equação diferencial que traduz as variações da concentração v_o da espécie V , junto ao eléctrodo é, então:

$$dv_o/dt = m(i_o + a \sin \omega t) - (1-m)(i_o + a \sin \omega t) - k v_o^2$$

em que m é a fracção de corrente transportada pela reacção de Descarga Primária, $(1-m)$, é a fracção de corrente transportada pela reacção de Descarga Secundária e k é a constante de velocidade da Reacção de Combinação.

Por rearranjo de termos obtém-se:

$$dv_o/dt = (2m-1) i_o + (2m-1) (a \sin \omega t) - k v_o^2 \quad (32)$$

Em regime estacionário, a solução da equação (32) é do tipo:

$$v_o = v_a + A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (33)$$

em que v_a é a concentração da espécie V num estado estacionário.

Derivando (33) em ordem ao tempo e comparando a equação que se obtém com a equação (32), podem determinar-se os coeficientes genéricos A e B . Tem-se:

$$dv_o/dt = A \omega \cos \omega t - B \omega \sin \omega t \quad (34)$$

com

$$A = \frac{a(2m-1)(2v_a k)}{(2v_a k)^2 + \omega^2}$$

e

$$B = \frac{-a(2m-1)\omega}{(2v_a k)^2 + \omega^2}$$

Substituindo (34) e (23) em (14) e igualando os termos em $\sin \omega t$ e em $\cos \omega t$, vem, para um sistema em que estejam presentes substâncias das Classes I, II e III:

$$R_s = \theta + \eta/\sqrt{\omega} + \gamma \frac{(2m-1)(2v_a k)}{(2v_a k)^2 + \omega^2} \quad (35)$$

$$e \quad 1/C_s = \eta/\sqrt{\omega} + \gamma \frac{(2m-1)\omega^2}{(2v_a k)^2 + \omega^2} \quad (36)$$

Fazendo $(2m-1) = g$, $2v_a k = G$ e $\gamma \cdot g = J$, vem para as expressões anteriores;

$$R_s = \theta + \eta/\sqrt{\omega} + \gamma g G / (G^2 + \omega^2) \quad (37)$$

$$e \quad 1/C_s = \eta/\sqrt{\omega} + \gamma g \omega^2 / (G^2 + \omega^2) \quad (38)$$

O último termo de cada uma das expressões (37) e (38) traduz o comportamento eléctrico das substâncias da Classe III. No circuito equivalente do sistema global este comportamento pode ser representado por um elemento constituído por uma resistência de valor J/G , ligada em paralelo com um condensador de valor $1/J$, estando o conjunto em série com a impedância de Warburg e a resistência de transferência de carga.

Na fig. 3 representa-se um circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das classes até aqui consideradas.

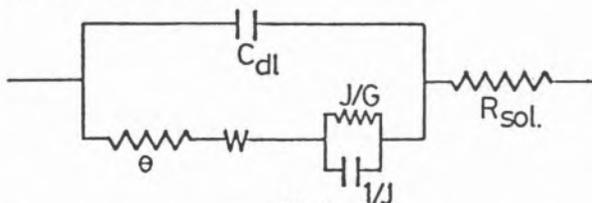


Fig. 3

Circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das Classes I, II e III [7]

2.2.4 — CLASSE IV

Trata-se de substâncias que obedecem simultaneamente às características das da Classe II e das da Classe III. Isto é, que para além de poderem difundir em uma ou ambas as fases podem igualmente sofrer uma reacção de recombinação na interfase. Digamos que se trata de um caso mais geral que o da Classe III.

Obviamente, as variações de concentração de uma espécie V , pertencente a esta classe poderão ser determinadas fazendo uso das equações usadas para

as substâncias da Classe II e da Classe III. Isto é, da 2.^a Lei de Fick;

$$\partial v/\partial t = \epsilon \partial^2 v/\partial x^2 \quad (39)$$

e da 1.^a Lei de Fick escrita tendo em atenção a condição expressa pela equação (32), definida para as substâncias da Classe III:

$$-\epsilon \partial v_0/\partial x = i_0 g + a g \sin \omega t - k v_0^2 \quad (40)$$

em que v_0 é a concentração da espécie V para $x=0$. Por um raciocínio análogo ao usado na resolução da equação (32) e impondo como condição aos limites ser $v=0$ quando $x \rightarrow \infty$, obtém-se $\partial v_0/\partial t$, em função da frequência ω da corrente:

$$\begin{aligned} \partial v_0/\partial t = (g a M/\lambda) [& \cos(\omega t + \phi) + \\ & + \sin(\omega t + \phi)] \end{aligned} \quad (41)$$

em que o valor das constantes se obtém comparando (39) com a derivada da sua solução geral:

$$\phi = \text{arc tang}[S/(1+S)]$$

$$M = 1/(1+2S+2S^2)^{1/2}$$

$$S = \lambda k v_0/\epsilon = k v_0 (2/\omega\epsilon)^{1/2}$$

e os outros símbolos têm o significado já indicado atrás.

Substituindo (41) e (23) em (14) obtém-se finalmente:

$$R_s = \theta + \eta\sqrt{\omega} + (g\gamma\lambda M/2\epsilon) (\cos \phi + \sin \phi) \quad (42)$$

$$e \quad 1/C_s = \eta\sqrt{\omega} + (g\gamma M/\lambda) (\cos \phi - \sin \phi) \quad (43)$$

(42) e (43) dão a variação da resistência e da capacidade série com a frequência da corrente para um sistema que contém substâncias das Classes I, II e IV. A impedância resultante da contribuição das substâncias desta última classe é então definida por uma resistência série, dada em valor pelo último termo da equação (42) e por uma capacidade série, dada pelo último termo da equação (43). Se considerarmos em vez do circuito-série, um circuito em paralelo aquelas expressões simplificam-se e obtém-se:

$$R_p^{IV} = \sqrt{2} \gamma g/\sqrt{\epsilon\omega} (1+2S) \quad (44)$$

$$e \quad C_p^{IV} = (1/\gamma g) \sqrt{\epsilon/2\omega} \quad (45)$$

O comportamento das substâncias da Classe IV, que origina a impedância definida pelas expressões (44) e (45) é representado no circuito equivalente à semelhança do que se fez para as substâncias da Classe III, por um novo símbolo (fig. 4): — IV —.

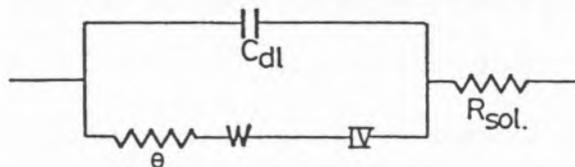


Fig. 4

Circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das Classes I, II e IV

Note-se que, também neste caso, é válido desprezar os efeitos da corrente não-farádica como se fez para as substâncias da Classe II pois que, não só estes são irrelevantes na presença de um excesso de electrólito inerte, como também só se fazem sentir se a substância da Classe IV difundir na fase líquida antes de se recombinar, o que é um caso pouco provável. A difusão ocorre, antes, na fase metálica como é por exemplo, o caso do H que difunde na superfície metálica antes de se dar a reacção de recombinação de que resulta o H_2 .

2.2.5 — CLASSE V

Compreende as substâncias electroactivas que estão presentes em solução em resultado de uma reacção química lenta que precede a reacção electroquímica, estando os produtos e reagentes da primeira em equilíbrio, na ausência de corrente eléctrica.

Este caso foi estudado por GERISCHER [12] anteriormente a Grahame ter desenvolvido a sua teoria e este autor não faz mais que rearranjar as expressões obtidas pelo primeiro, dando-lhes uma forma mais condensada:

$$R_s^V = \frac{RT}{n^2 F^2 Q} \frac{1}{(o c_1 + q_0 c) \sqrt{\Delta\omega}} \times \left[\frac{q}{\sqrt{2}} + \frac{o c_1}{o c} \frac{1}{[(2(a^2+1)(\sqrt{a^2+1}-a)]^{1/2}} \right] \quad (46)$$

$$1/C_s^V \omega = \frac{RT}{n^2 F^2 Q} \frac{1}{(o c_1 + q_0 c) \sqrt{D\omega}} \times \left\{ \frac{q}{\sqrt{2}} + \frac{o c_1}{o c} \left[\frac{\sqrt{a^2+1}-a}{2(a^2+1)} \right]^{1/2} \right\} \quad (47)$$

A contribuição das substâncias da Classe V para a impedância total é assim definida pelas expressões (46) e (47) e o circuito equivalente para um sistema que contenha substâncias das Classes I, II e V será análogo ao da fig. 4, com excepção do elemento ressaltante ao comportamento eléctrico destas últimas que se poderá designar pelo símbolo — V —, em vez do utilizado para as substâncias da Classe IV.

2.2.6 — CLASSE VI

Esta classe abrange substâncias como os óxidos ou filmes metálicos, que aparecem em muito pequena quantidade para terem propriedades químicas ou termodinâmicas análogas às dessas substâncias quando existentes no seio da solução. É preciso excluir desta classe as substâncias cuja duração de vida na interfase é muito curta, porque para estas substâncias a corrente depende também de dE/dt : estas constituem a dupla camada electroquímica contribuindo para a passagem da corrente não-farádica.

Se a concentração na interfase da substância Y desta classe é y, tem-se $y = \int i dt$ e

$$dy/dt = i_0 + a \sin \omega t \cong a \sin \omega t \quad (48)$$

pois que i_0 não tem componente de frequência $\omega/2\pi$ e, como tal, não contribui para a impedância. Então, a impedância característica associada à presença duma substância da Classe VI é tal que:

$$1/C_s^{VI} = \partial E / \partial y \quad (49)$$

$$e \quad R_s^{VI} = 0 \quad (50)$$

isto é, trata-se de uma capacidade pura.

Em tudo o que se disse acima é preciso considerar que a resistência à passagem da corrente contínua é indeterminada, mas não nula ou infinita; ela é finita mas as equações estabelecidas não permitem defini-la.

2.2.7 — OUTRA CLASSE POSSÍVEL

Uma classe que julgamos poder acrescentar à divisão proposta por Grahame é a constituída por substâncias que se comportam precisamente duma forma inversa daquelas que fazem parte da Classe V, quer dizer, a substância presente na interfase, difunde numa das fases e é eliminada por uma reacção de precipitação ou complexação. É o caso, por

exemplo, do polimento do níquel pelos banhos de percloratiões [13,14] ou do cobre pelo ácido fosfórico [15-17]. No caso do níquel, os iões arrancados à fase metálica difundem na solução e aí precipitam na presença dos iões ClO_4^- . No caso do cobre forma-se um complexo viscoso que não se mistura com a solução electrolítica e, em vez disso, se deposita no fundo da célula de electrolise que contém a solução. É possível portanto e em primeira aproximação, que logo que um estado estacionário seja atingido, se lhe possam aplicar cálculos análogos aos deduzidos por Grahame.

Na secção seguinte, com que se conclui o presente trabalho, estabelece-se a relação formal entre a impedância de uma célula electrolítica e a curva corrente-tensão para o caso de uma reacção electroquímica seguida de uma reacção de precipitação, em analogia com o que sucede no polimento electrolítico que constitui uma relevante aplicação da electroquímica moderna [18].

3 — RELAÇÃO FORMAL ENTRE A IMPEDÂNCIA E A CURVA DE SOBRETENSÃO

É intuitivo que a curva de sobretensão de um dado sistema, deverá estar estreitamente relacionada com as medidas de Impedância realizadas para o mesmo sistema. Em particular, se a partir dos valores de R_s e C_s medidos experimentalmente, fazendo variar a tensão de eléctrodo E, se obtiverem (por exemplo, por um método gráfico) os correspondentes valores da resistência de transferência de carga, θ , é de esperar que a função que correlaciona θ e E apresente tantos pontos de inflexão quantos os da curva de sobretensão. A variação de θ com a tensão aplicada em cada ensaio poderá assim permitir detectar as alterações sofridas pelas reacções de eléctrodo. Com efeito, pontos singulares existentes na curva de sobretensão $I = f_1(E)$, deverão ter o seu equivalente na curva $\theta = f_2(E)$ para o mesmo sistema pois que, admitindo que as funções genéricas f_1 e f_2 são contínuas e deriváveis em todo o seu domínio e é $V = E + cte$, tem-se:

$$V = f_2^{-1}(I)$$

e, conseqüentemente:

$$\theta = f_1[f_2^{-1}(I)]$$

Por derivação obtém-se:

$$\frac{d\theta}{dI} = \frac{d\theta}{dV} \times \frac{dV}{dI}$$

donde:

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{d\theta}{dI} \times 1/(dV/dI)$$

ou

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{d\theta}{dI} \times \frac{dI}{dV}$$

Donde, poder-se concluir que se $I = f(V)$ apresenta um ponto singular (derivada nula), $d\theta/dV$ deverá igualmente apresentá-lo pois que a sua derivada devém igualmente nula.

Em particular, se admitirmos que é válida para todo o domínio das variáveis a função dada por Grahame (expressão (13)):

$$\theta = \frac{\partial E}{\partial i}$$

ter-se-á:

$$\frac{\partial \theta}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right) = - \frac{\partial^2 I / \partial V^2}{(\partial I / \partial V)^2} \quad (51)$$

termo este que muda de sinal com a curvatura da função $I = f(V)$.

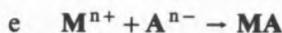
Quando a curvatura passa de um valor negativo para um valor positivo como no ponto P da fig. 1, θ em função de E, deverá apresentar uma descontinuidade num ponto de ordenada muito próxima da de P (é preciso ter em conta uma correcção devida às impedâncias de Warburg, etc.), caracterizando assim aquele ponto.

A explicação não faz, evidentemente, intervir o mecanismo electroquímico do fenómeno. Permite, todavia, uma vez porposta uma teoria explicativa deste mecanismo, bem como estabelecida uma equação da curva corrente-tensão, deduzir automaticamente as variações de R_s em função de V.

* * *

Uma vez estabelecida a relação formal entre a impedância e a curva corrente-tensão, tente-se então exemplificar como é possível ligar θ e, por conseguinte, a impedância da célula a um processo de electropolimento mostrando mais especificamente como se correlacionam as variações de θ com a quantidade de água atmosférica absorvida pelos

banhos de polimento electrolítico, fenómeno que, como se sabe, ocorre usualmente neste banhos [13,19]. Com esse fim, vamo-nos inspirar na teoria clássica das curvas corrente-tensão [1], fazendo intervir a complexação ou a precipitação do anião e do catião como sucede no polimento electrolítico. Suponha-se então que, durante a electrólise, se passem as seguintes reacções num dos eléctrodos (o de trabalho) de área unitária:



em que M é a fase metálica, M^{n+} o catião, A^{n-} o anião e MA o complexo ou precipitado. O produto de solubilidade, K_s , define-se por:

$$[M^{n+}] [A^{n-}] = K_s \quad (52)$$

Para o catião que, provavelmente estará hidratado, poder-se-á escrever:



a que se aplica a relação simplificada da lei de acção de massas,

$$[M^{n+}] [H_2O]^x = K_h \quad (53)$$

A lei de difusão de Fick aplicada à difusão do anião e do catião através da camada de difusão, permite escrever:

$$\frac{i}{nF} = k'_d \{ [M_{el}^{n+}] - [M^{n+}] \} + k_d \{ [A^{n-}] - [A_{el}^{n-}] \} \quad (54)$$

em que i é a densidade de corrente que atravessa o eléctrodo, ($i_{dl} = 0$), $[M^{n+}]$ e $[A^{n+}]$ são as concentrações do catião e do anião no seio do banho electrolítico, $[M_{el}^{n+}]$ e $[A_{el}^{n-}]$ são as concentrações do catião e do anião na camada adjacente à superfície do eléctrodo e k'_d e k_d são as constantes de difusão do catião e do anião, respectivamente.

Fazendo uso da expressão (52) e tendo em atenção que, na generalidade dos casos, se tem $K_s/[A^{n-}] \ll [A^{n-}]$, pode simplificar-se a expressão anterior:

$$\frac{i}{nF} = k_d [A^{n-}] + k'_d [M_{el}^{n+}] - \frac{k_d K_s}{[M_{el}^{n+}]} \quad (55)$$

Como se sabe, a densidade de corrente i , é a soma de duas densidades de corrente parciais, uma anódica e outra catódica:

$$i = i_a - i_c = knF \exp(\beta nFE/RT) - k' nF[M_{el}^{n+}] \exp(-\alpha nFE/RT) \quad (56)$$

em que α e β têm a significação clássica. Se, devido à grande reversibilidade do sistema, se puder desprezar i relativamente a i_a , tem-se:

$$[M_{el}^{n+}] = \frac{k}{k'} \exp[(\alpha + \beta) nFE/RT] = \exp[(\alpha + \beta) nFE/RT] = \mu \quad (57)$$

quando $k = k'$, o que sucede desde que a origem dos potenciais coincida com o potencial do eléctrodo em equilíbrio. Então:

$$i = nF\{k_d[A^{n-}] + k'_d\mu - k_dK_s/\mu\} \quad (58)$$

O ponto P representado na fig. 1, corresponde a um valor $\mu^2 = k_dK_s/k'_d$, isto é, a um potencial E_p , tal que:

$$E_p = \frac{RT}{2nF(\alpha + \beta)} \ln \frac{K_s k_d}{k'_d} \quad (59)$$

resultando para θ a expressão:

$$\theta = \frac{\partial E}{\partial i} = \frac{RT}{(\alpha + \beta) n^2 F^2} \times \frac{\mu}{k'_d \mu^2 + k_d K_s} \quad (60)$$

Notando, agora, que se o banho de electrólise é pobre em água K_s deverá crescer com o teor de água livre presente [13,20] e poderá escrever-se, a fim de fixar ideias, o seguinte:

$$K_s = K_s^0 + \lambda[H_2O] \quad c/\lambda > 0 \\ \approx K_s^0 \frac{\lambda K_h}{[M^{n+}]}$$

Nestas condições, θ passa a ser uma função crescente da quantidade de íões não hidratados presentes e uma função decrescente da quantidade de água livre, nos limites da camada iónica e do seio do banho electrolítico. Por conseguinte, as variações de θ reflectirão, em particular, a composição aquosa das regiões anódicas e, mais especificamente, a estrutura estática da camada adjacente aos eléctrodos. Em suma, partindo-se dos cálculos de Grahame, vê-se como se pode correlacionar qualquer ponto

de inflexão da curva I-V com um ponto de descontinuidade da impedância da célula electrolítica. Vê-se ainda, para o caso específico aqui considerado, como se pode exprimir uma relação formal entre a impedância e o teor em água existente na vizinhança dos eléctrodos, o qual, como é óbvio, depende dos processos electroquímicos que neles ocorrem.

Recebido 18.Fevereiro.1983

REFERÊNCIAS

- [1] J. O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York (1970).
- [2] F. KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.*, **148**, 143 (1873); *Jubelband*, 290 (1874).
- [3] M. WIEN, *Ann. Physik u. Chem.*, **58**, 37 (1896).
- [4] E. WARBURG, *Ann. Physik u. Chem.*, **67**, 493 (1899); **6**, 125 (1901).
- [5] J.E.B. RANLDES, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).
- [6] B. ERSHLER, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 269 (1947); *J. Phys. Chem. U.S.R.R.*, **22**, 683 (1948).
- [7] D.C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370C (1952); *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 301 (1946).
- [8] B. TIMMER, M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 169 (1967).
- [9] M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS, «Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes» in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4, pág. 1, Ed. Allen J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York (1970).
- [10] H. CHANG, G. JAFFÉ, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1071 (1952).
- [11] G. JONES, D.M. BOLLINGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 280 (1935).
- [12] H. GERISCHER, *Z. Physik. Chem.*, **198**, 286 (1951).
- [13] P. BROUILLET, I. EPELBOIN, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **238**, 562 (1953); **239**, 1795 (1954).
- [14] P. BROUILLET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **239**, 1795 (1954).
- [15] J. EDWARDS, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 223C (1953).
- [16] D. LAFORGUE-KANTZNER, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **233**, 547 (1951).
- [17] P.A. JACQUET, *Metal Finishing*, **47**, 48 (1949).
- [18] A. KUHN, «Industrial Electrochemical Processes», Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1971).
- [19] W.J. MCG. TEGART, «Electrolytic and Chemical Polishing of Metals», Pergamon, Oxford, 2nd ed. (1959).
- [20] J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. Chim.*, n° 3, 370 (1954).

ABSTRACT

Application of the Grahame's Mathematical Theory of the Faradaic Admittance to the Phenomenon of AC Electrolysis
 With the present work it is intended to analyse the theory of the faradaic admittance, developed by Grahame, showing its applicability to electrolytic solutions. Finally it is established the formal relationship between faradaic impedance and the current-potential plot in case a precipitation or complex formation process follows the electrochemical reaction, exemplifying how the Grahame equations can be used to obtain important information regarding electrode kinetics.



DERIVADOS INTERHALOGENADOS DO Tl (III). II. COMPLEXOS DE TlX_2' CON HMTP**

Teñense preparado e caracterizado por análise elemental os complexos: $TlClBr_2$ (HMTP) $_2$; $TlClI_2$ (HMTP) $_2$; $TlBrI_2$ (HMTP) $_2$; $TlBr_2I$ (HMTP) $_2$; $TlClBrI$ (HMTP) $_2$ e TlI_3 (HMTP) $_2$. Todo-los sólidos aillados compórtanse como non electrolitos en disolución de acetónitrilo. Se discuten os espectros IR, de xeito especial as tensións Tl-X; se propoñen estruturas para os complexos.

* Autor a quen debe dirixirse a correspondencia.

** Comunicación presentada ao «5.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química». 30. 13, Porto (1982).

INTRODUCCIÓN

Dende que COTTON [1] estabilizou por vez primeira os haluros do talio(III), teñen sido preparados moitos compostos do tipo $X_3Tl.nD$ [2]; pero escasa é a información que se posúe sobor da química de coordinación dos derivados interhalogenados do Talio(III).

Se coñecen xa dende principios do actual século compostos do tipo: $TlClBr_2.4H_2O$; $TlCl_2Br.4H_2O$; $TlFCl_2$ e $TlFBr_2$ [3,4]; hai pouco tempo BATSANOV [5] preparou compostos tipo $TlFXX'$ (onde $X = Cl, Br, I$ e $X' = Br, I$); tamén son ben coñecidos os tetrahalotalatos [6-8] de fórmula xeneral $[TlX_{4-n}Y_n]^-$, onde $Y = Br, I$, cando $X = Cl$ e $Y = I$ cando $X = Br$. Ante esta situación, parecía interesante iniciar o estudio de compostos do tipo $TlX_{3-n}X'_n.nD$.

En traballos anteriores [9,10] iniciamo-lo estudio da estabilización de compostos derivados de $TlClBr_2$ por reacción con bases duras como o óxido de piridina e os seus derivados 2,3,4-sustituídos. No presente traballo pretendemos estudar o resultado da interacción de derivados do tipo $TlXX'_2$ ($X = Cl, Br, I$ e $X'_2 = Br_2, I_2, IBr$), cunha base de LEWIS, a hexametilfosforotriamida (HMTP), que ten un átomo dador duro, asegún a terminoloxía de PEARSON [11].

EXPERIMENTAL

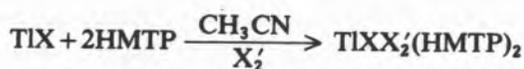
REACTIVOS

$TlCl$, $TlBr$ e TlI , bromo e HMTP (produtos Merck para sínteses) e IBr (Schuchart, para síntese) usáronse sin purificación previa. Iodo (analema) foi resublimado. Os disolventes habituais se purificaron seguindo métodos ben coñecidos.

PREPARACIÓN DOS COMPLEXOS

O método de síntese empregado por COTTON [1]: Reacción directa do dador (HMTP) co aceptor ($TlXX'_2$) recientemente preparado, non deu bós resultados, polo que utilizamos outro camiño.

O novo método consiste en preparar unha suspensión que contén ao TlX e ao dador no mesmo disolvente (acetónitrilo foi o disolvente seleccionado) e sobor dela engádese gota a gota e con axitación magnética o axente halogenante disolto no mesmo disolvente. O proceso seguido pódese esquematizar como:



e as cantidades empregadas, de cada componente, na preparación dos compostos, foron as que indica a estequiometría da reacción.

E moi doado observar a progresión da reacción por canto que, ao engadir o axente halogenante, o TlX vai pasando á disolución como complexo solúbel. Cando se remata a adición obtense unha disolución que se filtra, se evapora parte do disolvente e se deixa precipitar o complexo no frigorífico. O sólido formado se decanta, se lava e se seca ao vacío.

TlClBr₂(HMTP)₂. — A $4,35 \cdot 10^{-3}$ moles de TlCl e $9,10 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en acetonitrilo engádesse $4,5 \cdot 10^{-3}$ moles de bromo. Obténse un sólido amarelo cristalino con rendimento do 78%.

TlClI₂(HMTP)₂. — A $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de TlCl e $9,5 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en acetonitrilo engádeselle $4,3 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obtémse un sólido poorento coor laranxa con rendimento do 72%.

TlBrI₂(HMTP)₂. — A $4 \cdot 10^{-3}$ moles de TlBr e $9 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obténse un sólido poorento coor laranxa con rendimento do 67%. Idéntico composto se obtivo partindo dunha suspensión de TlI na presenza do HMTP e usando como axente halogenante o IBr.

TlBr₂I(HMTP)₂. — A $4,1 \cdot 10^{-3}$ moles de TlBr e $8,7 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse $4,3 \cdot 10^{-3}$ moles de IBr. Obténse un sólido cristalino coor amarelo con rendimento do 87,6%.

TlClBrI(HMTP)₂. — A $4,5 \cdot 10^{-3}$ moles de TlCl e $9,3 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse

$4,6 \cdot 10^{-3}$ moles de IBr. Obténse un sólido de aspecto cristalino coor amarelo con rendimento do 72%.

TlI₃(HMTP)₂. — A $4 \cdot 10^{-3}$ moles de TlI e $8,5 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obténse un sólido de aspecto cristalino e coor laranxa con rendimento do 70%.

ANÁLISE QUÍMICO

C, N e H analizáronse cun analizador Perkin-Elmer 240-B. O talio se determinou complexométricamente con AEDT [12], usando laranxa de xilenol como indicador. Os resultados analíticos, xunto con algunhas das propiedades físicas dos compostos, recólense na Táboa 1.

MEDIDAS FÍSICAS

As conductividades se mediron nun conductímetro WTW modelo LF-3. As masas moleculares se determinaron nun osmómetro de presión de vapor Knauer. Os espectros IR se rexistraron nun Perkin-Elmer 180 con accesorio de IR lonxano, se usou suspensión en nujol entre ventanas de NaCl ($4.000-600 \text{ cm}^{-1}$) ou ventanas de polietileno ($600-100 \text{ cm}^{-1}$).

DISCUSION DOS RESULTADOS

Os complexos preparados son todos eles sólidos cooreados presentando, moitos, aspecto cristalino. Aparecen como microcristales ou cristales maclados cando se observan có microscópio. Son estábeis ao aer e á lus aínda que se hidrolizan lentamente en auga e rápidamente en medio ácido. Os puntos de fusión son baixos, o que suxire a presenza de moi débiles interaccións no sólido. Os compostos responden á estequiometría 1:2 e son solúbeis en todo

Táboa 1
Datos analíticos e propiedades dos complexos

Compostos	Coor	P _f (°C)	% C	% H	% N	% Tl	A _M **	M _m
TlClBr ₂ (HMTP) ₂	Amarelo	65	19,2(19,0)*	4,7(4,8)	11,2(11,1)	27,3(27,0)	60	739(758)*
TlClI ₂ (HMTP) ₂	Laranxa	70	16,6(16,9)	4,2(4,2)	9,7(9,8)	23,9(24,0)	69	—(851)
TlBrI ₂ (HMTP) ₂	Laranxa	60	16,1(16,1)	4,1(4,0)	9,5(9,4)	22,2(22,0)	68	753(896)
TlBr ₂ I(HMTP) ₂	Amarelo	81	17,1(17,0)	4,3(4,2)	10,0(9,9)	24,2(24,1)	82	774(849)
TlClBrI(HMTP) ₂	Amarelo	90	17,4(17,9)	4,5(4,5)	10,2(10,4)	25,4(25,4)	66	—(805)
TlI ₃ (HMTP) ₂	Laranxa	61	15,4(15,3)	3,9(3,8)	9,1(8,9)	21,5(21,7)	74	969(943)*

* Os valores teóricos danse entre as parénteses.

** Disolucións 10^{-3} M en CH₃CN ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$).

tipo de disolventes, pero fundamentalmente nos que teñen constantes dieléctricas elevadas.

Se determinaron as masas moleculares en benceno, os datos se recollen na Táboa 1. Algúns compostos non mostraron solubilidade como pra permitir determinar a súa masa molecular, outros mostran unha apreciable concordancia co valor teórico e finalmente, no caso de $TlBrI_2 \cdot L_2$ e $TlBr_2I \cdot L_2$, a concordancia non é moi boa por encontrarse a disolución preparada nos lindes de operatividade do aparato. De todo-los modos parece razonabel admitir que, cando menos en benceno, os complexos non presentan asociación e mais ben se comportan como monómeros.

Estudiouse a variación da conductividade molar fronte a $c^{1/2}$ en acetonitrilo pra os desemeillantes complexos, as curvas corresponden ás típicas pra electrolitos débiles; débese resaltar o comportamento anómalo seguido polos complexos TlI_3 (HMTP)₂ e $TlClBrI$ (HMTP)₂, xa denunciado con anterioridade por COTTON [1]. Os valores da conductividade molar en acetonitrilo a concentración 10^{-3} M (ver Táboa 1) son notábelmente inferiores aos propios dos electrolitos 1:1 [13,14,15] e son concordantes cos valores da bibliografía [1, 6, 16] pra sistemas semellantes. O dito lévanos a postular que os complexos preparados son sólidos moleculares monómeros e con natureza pouco ionóxena.

As bandas IR mais características do ligando e dos correspondentes complexos se recollen na Táboa 2. Nela pódese ver as modificacións que sofren as bandas características do ligando como consecuencia da coordinación. O modo ν (P-O) desplázase hacia nú-

meros de onda mais baixos confirmando que a coordinación ten lugar mediante o oxígeno do grupo, P-O. Ao tempo vese como as bandas ν (P-N) se desplazan cara números de onda mais altos, estos desplazamentos observáronse xa en outros complexos con HMTP [17,18].

As bandas correspondentes aos modos de vibración metal-halóxeno e metal-oxígeno atópanse por baixo de 500 cm^{-1} . A asignación que se propón na Táboa 2 se fixo por comparanza dos espectros dos nosos complexos e outros xa preparados de $TlCl_3$ e $TlBr_3$ con HMTP [18].

O reducido número de bandas presentes nos espectros, así como a súa posición, exclúe a posibilidade de existencia de formas iónicas e de formas covalentes dimeras ou polímeras [9, 19, 20]; tal resultado indicouse acontece en disolución. Débese suñar que unha estrutura dímica con simetría local D_{2h} debería presentar os seguintes modos de tensión:

$$\nu(Tl-X')_{\text{terminal}} : a_g(R) + b_{1g}(R) + b_{2u}(IR) + b_{3u}(IR)$$

$$\nu(Tl-X)_{\text{ponte}} : a_g(R) + b_{1g}(R) + B_{2u}(IR) + b_{3u}(IR)$$

o feito de non presentar as bandas IR precisas e que a súa posición non coincida ca zona do talio en entorno octaédrico [19] fai razonabel pensar na presenza de formas monómeras.

Doutra banda a coordinación 5 parece confirmada por: 1.º a posición das bandas moi próxima á de outros sistemas semellantes pra os que se fixo difracción de RX [21, 22]; 2.º as bandas están en posición tal que cumpren axeitadamente as relacións da bibliografía [23] $\nu(Tl-Br)/\nu(Tl-Cl) \approx 0,7$ e $\nu(Tl-I) / \nu(Tl-Cl) \approx 0,62$. O dito suñire que no sólido temos

Táboa 2
Bandas IR mais significativas no ligando e nos complexos

	HMTP	$TlClBr_2 \cdot L_2$	$TlClI_2 \cdot L_2$	$TlBrI_2 \cdot L_2$	$TlBr_2I \cdot L_2$	$TlClBrI \cdot L_2$	$TlI_3 \cdot L_2$
ν (P-O)	1208mf	1188mf	1189mf	1190mf	1185mf	1188mf	1187mf
ν (P-N)	982 mf 740f	982f 747f	982mf 745f	980f 744mf	982f 745f	982mf 745mf	981mf 744mf
ν (Tl-Cl)	—	295mf	286mf	—	—	293f	—
ν (Tl-Br)	—	205f, 180 mf	—	200mf	200mf	202mf	—
ν (Tl-I)	—	—	172hf, 161mf	170hf, 160mf	169mf	170f	166mf
Outras Bandas	475f 376f 350m 260d	475f 377f 350f 305hf 250d	476mf 380f 350f	478f 380f 348f 291*mf 250d	476f 380m 350m 301m 294*m 250d	475f 376f 350m 260d 160m	476mf 377f 350m 301*f 291*f 265d

* Bandas asignadas, provisoriamente, como ν (Tl-O).

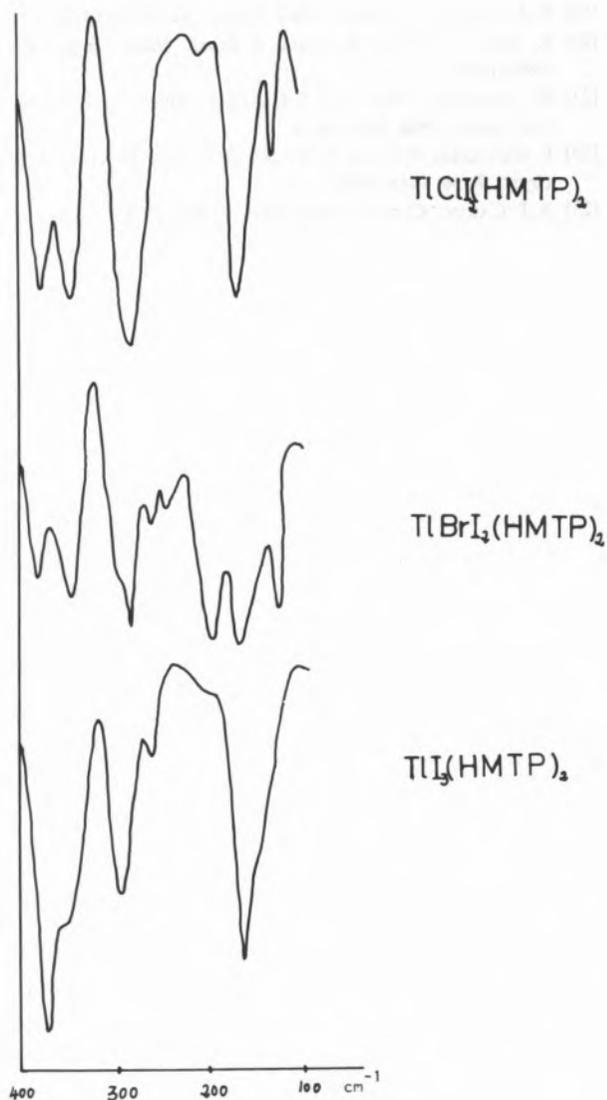
especies monómeras tipo: $TlXX_2'(HMTP)_2$ e polo tanto bpt. mais ou menos distorsionada.

Pra compostos como os preparados con I.C = 5 existen varias posibilidades estruturais con simetría ao redor do átomo metálico: D_{3h} , C_{2v} , C_s e C_1 ; os correspondientes modos de tensión activos serían:

ν (Ti-X)		ν (Ti-X')
D_{3h}	$a_1(R) + e'(IR, R)$	
C_{2v}	$a_1(IR, R)$	$a_1 + b_2(IR, R)$ ligandos <i>trans</i>
C_s	$a'(IR, R)$	$a' + a''(IR, R)$ ligandos <i>cis</i>
C_1	$a(IR, R)$	$2a(IR, R)$

A asignación das bandas ν (M-L) non é doado realizar por mor de que aparecen na mesma zona que as ν (M-X) e, as veces, esmascaradas por bandas características dos ligandos. Nestes compostos asignamos, provisoriamente, as ν (Tl-O) na zona de 290 cm^{-1} como consecuencia do estudio comparado feito en anteriores traballos [9, 10, 16, 18] e da forma dos nosos espectros (ver gráfica 1). O estudio desta banda ofrece reducida información estrutural ao non se poder completar co estudio raman correspondiente.

Diante destas posibilidades e utilizando os datos da Táboa 2, parece admisibel pensar, no caso do complexo $TlI_3(HMTP)_2$, nunha estrutura bpt cos ligandos en posición *trans* e grupo puntual D_{3h} . Pra os restantes compostos $TlXX_2'(HMTP)_2$ non é posibel dilucidar, cos datos de que se dispón, si o grupo puntual e C_{2v} , C_s ou C_1 , si ben parece lóxico pensar como estrutura mais probabel nunha disposición bpt cos ligandos en posicións *trans*.



Recebido 30. Deembro. 1982

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F.A. COTTON, B.F. JOHNSON, R.M. WING, *Inorg. Chem.*, **4**, 502 (1965).
- [2] R.A. WALTON, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 1 (1971).
- [3] V. THOMAS, *Comp. Rend.*, **134**, 545 (1902).
- [4] T. GEWECKE, *Annalen*, **336**, 230 (1909).
- [5] S.S. BATSANOV, M.N. STAS, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**, 464 (1975).
- [6] B.F. JOHNSON, R.A. WALTON, *Inorg. Chem.*, **5**, 49 (1966).
- [7] R.A. WALTON, *Inorg. Chem.*, **7**, 640 e 1927 (1968).
- [8] R.W. MATTHEWS, R.A. WALTON, *J. Chem. Soc. A*, 1639 (1968).
- [9] M.V. CASTAÑO, A. SANCHEZ, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **79B**, 357 (1983).

- [10] J. GARCIA, M.R. BERMEJO, M.V. CASTAÑO, M. GAYOSO, *Acta Cientif. Compost.* (en prensa).
- [11] R.E. PEARSON, *Science*, **151**, 172 (1956).
- [12] F. BERMEJO, A. PRIETO, «Aplicaciones analíticas del AEDT y Similares», Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1960).
- [13] R.S. DRAGO, K. PURCELL, «Non aqueous Solvent Systems», Edt. Waddington Academic Press (1965).
- [14] J.R. MASAGUER, J. ROMERO, A. SOUSA, *Acta Cientif. Compost.*, **8**, 1 (1971).
- [15] W. GEARY, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [16] T. LUCAS, J. CARREIRA, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 113 (1980).
- [17] M. DE BOLSTER, W. GROENEVELD, *Rec. Trav. Chim.*, **90**, 477 (1971).
- [18] S. BLANCO, J.S. CASAS, A. SÁNCHEZ, J. SORDO, J. SOLIS, M. GAYOSO, *J. Chem. Research (M)* 3342 (1982).

- [19] R.A. WALTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2875 (1970).
[20] K. ARAI, T. CHIBA, K. AIDA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2986 (1981).
[21] A. SÁNCHEZ, J. BRAVO, J.S. CASAS, J. SORDO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **78B**, 160 (1983).
[22] E. GUTIERREZ-PUEBLA, A. VEGAS, S. GARCÍA BLANCO, *Acta Cryst.*, **B-36**, 145 (1980).
[23] A.J. CARTY, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 29 (1969).

ABSTRACT

The complexes $TiClBr_2(HMTP)_2$; $TiClI_2(HMTP)_2$; $TiBrI_2(HMTP)_2$; $TiBr_2I(HMTP)_2$; $TiClBrI(HMTP)_2$ and $TiI_3(HMTP)_2$ have been prepared and characterized. All the solids isolated behave as non electrolytes in acetonitrile solution. The IR spectra are discussed, specially the Ti-X stretching vibration modes; molecular structures for the complexes are proposed.



ELECTRON IMPACT MASS SPECTRA OF BIS-THIOLATO COMPLEXES OF MOLYBDENUM(IV) AND TUNGSTEN(IV)

The mass spectra of the following compounds, $(\pi-C_5H_5)_2M(SR)_2$ with $M=Mo(IV)$, $W(IV)$, $R=alkyl$, have been obtained and are discussed in detail. All four compounds exhibit unimolecular metastable transitions which were used to support fragmentation pathways. The molecular ion is significant for all the compounds and the structure of the alkyl groups strongly determines the fragmentation pattern for this type of complexes. Further, the results suggest that the stability of the metal-cyclopentadienyl bond is higher than that of the metal-sulphur bond.

1 — INTRODUCTION

The electron impact mass spectra of organometallic compounds show a great variety of peaks due to the presence of numerous ions containing at least one polyelectronic element. This is particularly the case with complexes of the type bithiolato in which not only a metal but also sulphur is present. For this reason it is sometimes rather easy, using the isotopic distribution of the peaks, to deduce the probable composition of a particular ion. Moreover the structure of the ion can be determined and is supported in many cases by observed metastable transitions.

Following this approach the electron impact mass spectra of complexes of the type $(\pi-C_5H_5)_2M(SR)_2$ with $M=Mo(IV)$, $W(IV)$, $R=alkyl$, have been studied and are discussed in detail. This paper reports the results obtained with the organometallic compounds of $Mo(IV)$ and $W(IV)$: bis-*n*-hexanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) tungsten(IV), bis-*n*-heptanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) tungsten(IV), bis-methanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) molybdenum(IV) and bis-*t*-butanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) molybdenum(IV), which were prepared according to established methods in the literature [1,2].

2 — EXPERIMENTAL

The mass spectra were recorded with a AEI MS9 mass spectrometer using the direct insertion probe technique under the following conditions: accelerating voltage 8 kV, electron beam energy 70 eV, current emission 100 μA . The source temperature varying between 190 and 260°C was chosen for each compound to ensure that decomposition previous to ionisation did not occur.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

3.1 — *Bis-n-hexanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) tungsten(IV): $(\pi-C_5H_5)_2W(S n-C_6H_{13})_2(I)$; bis-n-heptanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) tungsten(IV): $(\pi-C_5H_5)_2W(S n-C_7H_{15})_2(II)$.*

The relative abundances of the most important ions in the mass spectra of these compounds are shown in Table 1 and 2 and their fragmentation patterns in figs. 1 and 2.

Table 1
Relative abundance of ions of the mass spectrum of $(\pi-C_5H_5)_2W(S n-C_6H_{13})_2$ (I)

Ion m/z	Intensity as percentage of base peak
65	3.1
311	13.6
312	27.9
313	66.7
314	65.1
315	57.6
316	57.6
317	50.0
344	24.2
345	90.9
346	69.7
347	100.0
348	33.3
349	81.8
378	6.1
429	65.2
430	53.0
431	84.8
432	24.2
433	72.7
434	18.2
463	4.8
546	24.0
547	20.0
548	35.0
549	14.0
550	10.0

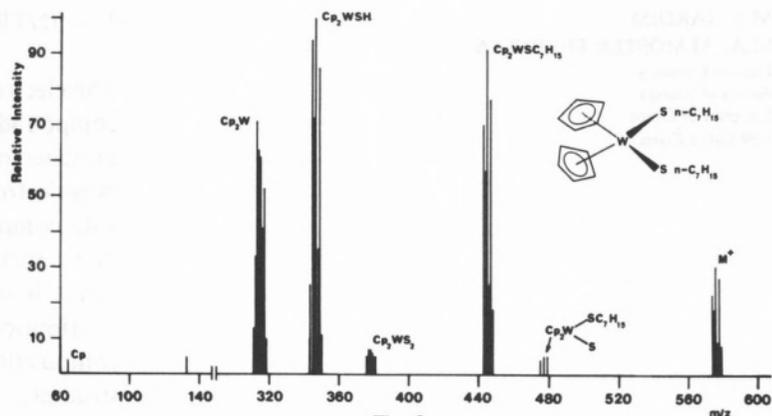


Fig. 2
Mass spectrum of bis-n-heptanethiolato(bis- π -cyclopentadienyl) tungsten(IV)

Table 2
Relative abundance of ions of the mass spectrum of $(\pi-C_5H_5)_2W(S n-C_7H_{13})_2$ (II)

Ion m/z	Intensity as percentage of base peak
65	4.0
132	5.0
311	13.0
312	36.0
313	72.0
314	63.0
315	61.0
316	41.0
317	52.0
318	10.0
343	10.0
344	25.0
345	94.0
346	72.0
347	100.0
348	35.0
349	86.0
350	11.0
376	5.0
377	7.0
378	7.0
379	6.0
380	5.0
443	70.0
444	57.0
445	91.0
446	25.0
447	77.0
448	18.0
475	4.0
476	3.0
477	5.0
479	4.8
574	22.0
575	18.0
576	30.0
577	9.0
578	27.0
579	8.0

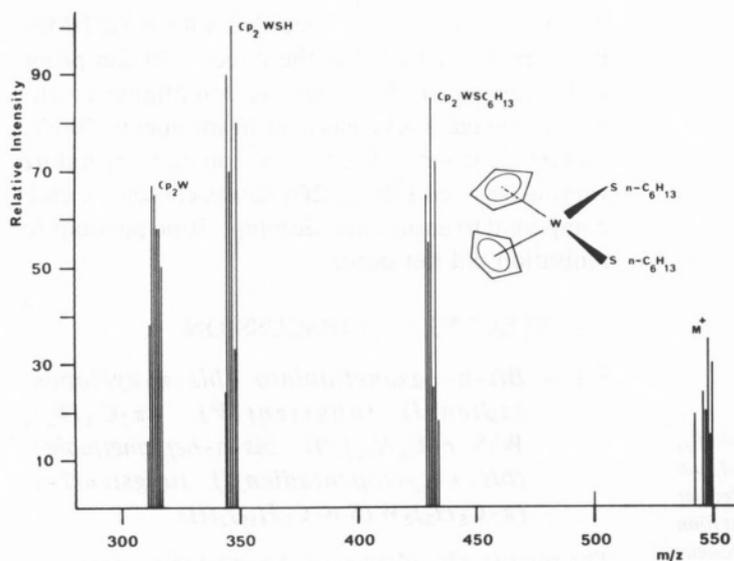
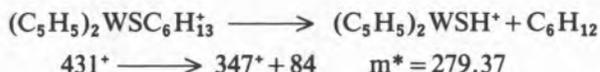


Fig. 1
Mass spectrum of bis-n-hexanethiolato(bis- π -cyclopentadienyl) tungsten(IV)

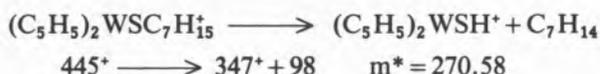
Both spectra are very similar presenting the following common features. The molecular ion is one of the most intense peaks and the most abundant fragment ions always contain the two cyclopentadienyl groups attached to tungsten either with or without the sulphur containing moieties. This seems to lead to the conclusion that cleavage of metal-cyclopentadienyl bond is more difficult than cleavage of metal-sulphur bond.

Elimination of a neutral alkene leads to mass 347 (base peak) in an important fragmentation in which the intact alkyl group is lost by $(C_5H_5)_2WSC_6H_{13}$ with transfer of a hydrogen atom back to a sulphur atom of the ionic moiety. The existence of a hydride species in the mass spectra of organometallic compounds has already been mentioned [3]. On the other hand this type of mechanism is common when the compound contains an heteroatom with an alkyl group attached to it [4].

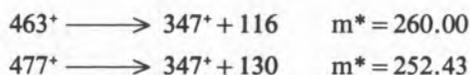
For compound I this is supported by the observed metastable transition:



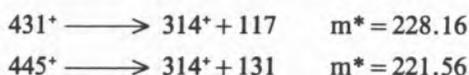
A similar situation is observed for compound II the corresponding metastable transition being:



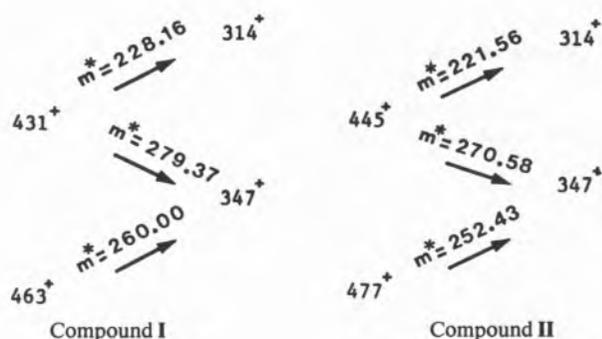
However the peak of mass 347 can also be formed from ion of mass 463 in compound I and from ion of mass 477 in compound II, through a similar mechanism accompanied by the loss of the second sulphur atom. In support of this the following metastable transitions were observed:



Two other metastable transitions corresponding to the formation of peak of mass 314 to which can be assigned the structure $(C_5H_5)_2W$, were observed respectively in compound I and compound II:



The similar origin for ions of mass 314 and 347 found in both spectra and metastable supported can be summarised according to the following scheme:



3.2 — Bis-*n*-methanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) molybdenum(IV): $(\pi-C_5H_5)_2Mo(SCH_3)_2$ (III); bis-*t*-butanethiolato (bis- π -cyclopentadienyl) molybdenum(IV): $(\pi-C_5H_5)_2Mo(S^t-C_4H_9)_2$ (IV).

The relative abundances of the most important ions of the mass spectra of these compounds are shown in Tables 3 and 4 and their fragmentation patterns in figs. 3 and 4.

In both spectra the molecular ions exist being an abundant ion in the methyl derivative but of low abundance in the complex containing the *t*-butyl groups.

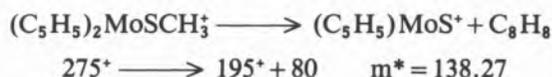
As it was observed in the two complexes of tungsten the cleavage of metal-cyclopentadienyl bond is also more difficult than the cleavage of the metal-sulphur bond.

Comparison of the intensities of the ions with the same structure originated from compounds III and IV show several differences in the respective abundance:

i — ion of mass 292, $(C_5H_5)_2MoS_2^+$, is the most intense peak in compound IV but negligible in compound III.

ii — ion of mass 260, $(C_5H_5)_2MoS^+$, is less abundant in compound III than in compound IV.

iii — ion of mass 195, $CpMoS^+$ shows lower yield in compound III than in compound IV. For the methyl complex the following metastable transition accounts for its origin:



This fragmentation path can be explained by the loss of one alkyl group accompanied by the cleavage of one cyclopentadienyl-metal bond. Coupling of both radicals thus obtained, favoured by the exis-

Table 3
Relative abundance of ions of the mass spectrum of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SCH}_3)_2$ (III)

Ion m/z	Intensity as percentage of base peak
65	2.0
130	8.4
195	12.2
222	48.9
223	28.9
224	33.3
225	68.9
226	84.4
227	64.4
228	100.0
229	46.7
230	35.5
231	18.9
254	7.8
255	5.6
256	10.0
257	20.0
258	14.4
259	20.0
260	21.1
261	15.6
262	13.3
263	13.3
269	13.3
270	8.0
271	8.9
272	16.7
273	17.8
274	13.3
275	24.4
277	8.9
292	2.7
310	3.4
316	15.6
318	11.1
319	17.8
320	20.0
321	13.3
322	27.8
324	13.3

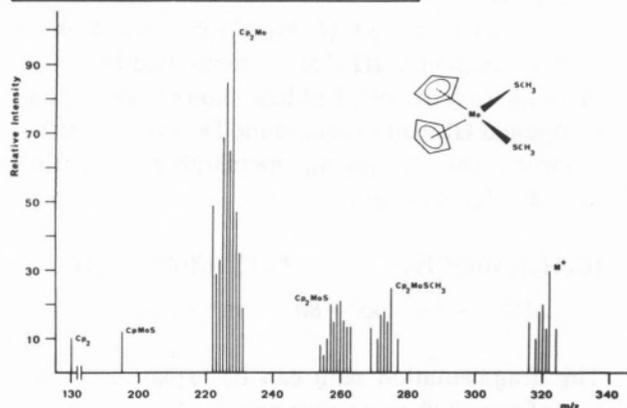


Fig. 3

Mass spectrum of bis-methane-thiolato(bis- π -cyclopentadienyl)molybdenum(IV)

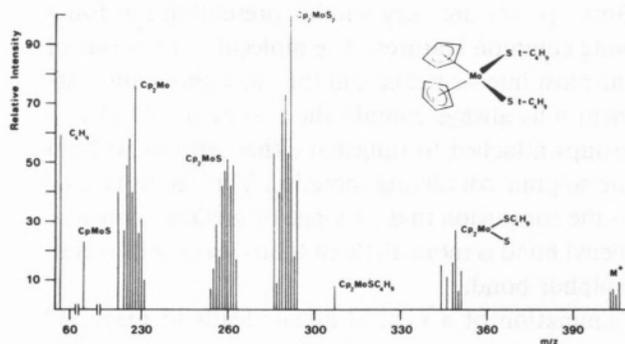


Fig. 4

Mass spectrum of bis-t-butanethiolato(bis- π -cyclopentadienyl)molybdenum(IV)

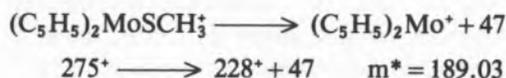
Table 4
Relative abundance of ions of the mass spectrum of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{S t-C}_4\text{H}_9)_2$ (IV)

Ion m/z	Intensity as percentage of base peak
57	60.0
195	22.6
222	40.0
224	26.7
225	48.9
226	57.8
227	40.0
228	75.6
229	25.6
230	31.1
231	9.6
232	4.9
254	7.3
255	14.2
256	28.9
257	17.8
258	42.2
259	46.7
260	51.1
261	42.2
262	48.9
263	16.9
286	53.3
287	9.3
288	40.0
289	66.7
290	73.3
291	53.3
292	100.0
293	17.8
294	44.4
317	7.6
344	15.3
346	11.3
348	15.6
349	26.7
350	6.0
351	12.9
403	6.0
404	7.0
405	5.0
406	8.9

tence of π electrons in the cyclopentadienyl ring which are easily shared after ionisation and cleavage, most probably accounts for the formation of the neutral molecule cyclohexadiene 1-3.

However the corresponding metastable transition for the *t*-butyl complex could not be detected.

iv — ion of mass 228, $(C_5H_5)_2Mo^+$, the most intense peak in the spectrum of compound **III** arises from ion of mass 275 and the corresponding metastable transition was observed.



In compound **IV** mass 228 also gives a rather intense peak but no metastable transition was observed which could indicate a similar origin.

A peak at $m/z = 402$ observed in the mass spectrum of compound **III** occurs at a mass greater than the molecular ion. It is unlikely that it arises from a dimeric species since no other ions consistent with such possibility were found. A more likely explanation is that the peak can be assigned to a rearrangement ion due to an ion molecule reaction although ion-molecule reactions are rather unusual under normal operating pressures.

Finally it is of interest to note that the compounds studied show some similar behaviour under electron impact although enough particular details can be detected that allow for their characterization. The mass spectra of the two tungsten complexes present the same fragmentation features. This should be expected considering that the only difference in their structure consists of the length of the normal chain of the alkyl groups. The molecular ion is present in the spectra of all four compounds but its abundance is very low in the molybdenum complex with the tertiary alkyl group. On the contrary, the peaks corresponding to all fragment ions with the same structure arising in the four compounds studied, are much less intense for the tertiary alkyl molybdenum complex than for the other three. This is probably due to the more bulky structure of tertiary alkyl when compared with the structure of the normal chain of the alkyl groups present in the other complexes. The results obtained show that the structure of the alkyl groups strongly determines the fragmentation pathways for this type of compounds. It can also be inferred that the cyclopenta-

dienyl ring is not easily lost. This is the usual behaviour for transition metal complexes when the metal is to the left of the Co-Rh-Ir triad [6]. This fact accounts for a higher stability of the metal-cyclopentadienyl bond than that of the metal-sulphur bond.

Received 21 January 1983

ACKNOWLEDGMENTS

The offer by M.H. Viegas and A.R. Dias of all the studied complexes is gratefully acknowledged.

One of us (M.E.J.) would like to acknowledge financial support from the French Government. Also we gratefully acknowledge the support of this work by the Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisbon, Portugal.

BIBLIOGRAPHY

- [1] A.R. DIAS, M.L.H. GREEN, *J. Chem. Soc. (A)*, 2808 (1971).
- [2] A.R. DIAS, M.H. GARCIA, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 145 (1979).
- [3] M.L. LITZOW, T.R. SPALDING, in *Mass spectrometry of inorganic and organometallic compounds*, ed. by M.F. Lappert, p. 525, Elsevier Publ., Amsterdam (1973).
- [4] C. FENSELAU (editor), *Mass spectral interpretation*, J. Huley Associates, Merion (1973).
- [5] M.C. HAMMING, N.G. FOSTER, *Interpretation of mass spectra of organic compounds*, p. 367, Academic Press, New York (1972).
- [6] M.I. BRUCE, in *Mass Spectrometry, Specialist Periodical Reports*, Vol. 1 ed. by the Chemical Society, London, p. 221 (1971).

RESUMO

Espectros de massa por impacto electrónico de complexos bis-tiolato de molibdénio(IV) e de tungsténio(IV).

Os espectros de massa de compostos do tipo $(\pi-C_5H_5)_2M(SR)_2$, em que $M = Mo(IV)$, $W(IV)$ e $R =$ alquilo, são discutidos em pormenor e comparados.

Os compostos estudados apresentam transições metastáveis às quais se recorreu para interpretar os processos de fragmentação envolvidos em cada caso. Todos os compostos originam um ião molecular importante e verifica-se que neste tipo de complexos os grupos alquilo presentes determinam, de maneira decisiva, o mecanismo de fragmentação. Além disso os resultados permitem inferir que a estabilidade da ligação metal-ciclopentadienilo é maior que a da ligação metal-enxofre.

HIGUINALDO J. CHAVES DAS NEVES (*)
ANA MARIA PESTANA DE VASCONCELOS (**)
Departamento de Química e Biotecnia da Faculdade
de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
Quinta da Torre
2825 MONTE DA CAPARICA
Portugal



SEPARAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DE AMINOÁCIDOS POR CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO

ÉSTERES *N*-ETOXICARBONIL
ISOPROPÍLICOS
E ÉSTERES *N*-ETOXICARBONIL-*O*(*S*)-
-TRIMETILSILIL ISOPROPÍLICOS

*As propriedades cromatográficas dos ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonilaminoácidos e *N*-etoxicarbonil-*O*(*S*)-trimetilsililaminoácidos são estudadas. Descreve-se o método de preparação destes novos derivados cuja separação em colunas capilares é suficientemente boa para permitir análises quantitativas precisas. A resposta do detector de ionização de chama a este novo tipo de derivados é linear dentro da gama de concentrações estudadas. Através do processo de derivatização proposto, torna-se possível aplicar a cromatografia gás-líquido à análise de aminoácidos em materiais de origem biológica.*

(*) Autor a quem deve ser dirigida a correspondência

(**) Assistente do Departamento de Fitotecnia da Universidade de Évora.

1 — INTRODUÇÃO

Devido ao enorme potencial analítico, caracterizado por um elevado poder de resolução e alta sensibilidade, a cromatografia gás-líquido apresenta-se como o método de eleição para a análise de misturas complexas. Embora, no caso particular dos aminoácidos, sejam possíveis análises precisas em tempo útil, pelo uso dos modernos analisadores automáticos, as vantagens oferecidas por este tipo de equipamentos devem ser contrapostas ao seu elevado custo. Para além de potencialmente mais sensível que os métodos convencionais de troca-iónica, a cromatografia gás-líquido alia à sua maior versatilidade um investimento inicial relativamente baixo e uma operação e manutenção mais fáceis e económicas, sendo, conseqüentemente, mais acessível a orçamentos limitados. Por estas razões, são numerosos os investigadores que se têm dedicado ao desenvolvimento de métodos capazes de tornarem os aminoácidos proteicos e não-proteicos, capazes de serem analisados quantitativa e qualitativamente por cromatografia gás-líquido.

Devido à sua volatilidade, os aminoácidos não são directamente analisáveis em fase de vapor, pelo que se torna necessária a sua transformação prévia em derivados voláteis adequados. Neste sentido, os derivados trimetilsilílicos [1], assim como os ésteres *n*-butílicos de *N*-trifluoroacetilaminoácidos [2-4], receberam inicialmente uma atenção detalhada. Este tipo de derivados não se mostrou, porém, isento de problemas, principalmente pela sua tendência à decomposição nas colunas e elevada susceptibilidade à hidrólise na presença de traços de humidade. Por outro lado, a resolução obtida nos sistemas utilizados era, em muitos casos, incompleta. Uma tentativa de circular alguns destes problemas, incluindo o facto de alguns aminoácidos fornecerem picos múltiplos na análise cromatográfica, levou a que um processo combinado de esterificação e *N*-trimetilsiliação fosse sugerido, com vista a aumentar a resolução e eliminar a formação de picos múltiplos obtida pela siliação simples [5].

Os ésteres alquílicos de *N*-heptafluorobutirilaminoácidos são os derivados que mais largamente têm sido utilizados para a análise por cromatografia gás-líquido, nomeadamente os ésteres *n*-propílicos [6-9], isoamílicos [10,11] e isobutílicos [12-14], entre outros. Apesar dos bons resultados a que estes derivados têm conduzido, a sua aplicação como método de rotina à análise de aminoácidos não angariou

ainda aceitação geral, sobretudo por alguns aminoácidos serem de quantificação difícil e, em alguns casos, a resolução ser incompleta. A esterificação da cisteína e da histidina por processos directos é difícil, enquanto que a metionina, a lisina e a tirosina são susceptíveis de resultados pouco precisos na análise quantitativa. À semelhança de outros [15], tem sido possível, no nosso laboratório, obter resultados satisfatórios na cromatografia de ésteres isopropílicos de derivados *N*-O(S)-heptafluorobutíricos de aminoácidos por utilização de colunas capilares. O maior inconveniente encontrado, para além da sua relativa instabilidade, tem sido a decomposição no sistema cromatográfico, mesmo quando a amostra apenas contacta com superfícies de vidro durante a cromatografia.

Na análise de quantidades muito pequenas de material em que os aminoácidos se encontram presentes em concentrações muito baixas, como é o caso de materiais de origem vegetal, sobretudo provenientes de secreções, ou de materiais de origem fermentativa, o processo de derivatização colide com a exigência de volatilidade imposta pelas condições cromatográficas. A necessidade de concentrar soluções durante o processo de derivatização conduz frequentemente a perdas significativas por evaporação, sobretudo nos derivados mais voláteis. A menor volatilidade de derivados como os ésteres metílicos de *N*-isobutoxicarbonilaminoácidos [16] permite circular esta dificuldade. No entanto, este tipo de derivados necessita de um complicado sistema de duas colunas para a sua separação completa, o que torna o método pouco prático em análise de rotina.

O presente trabalho introduz novos derivados de aminoácidos, sob a forma de ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonilaminoácidos. Estes derivados mostram-se apropriados para a análise de aminoácidos por cromatografia gás-líquido em materiais de origem biológica, mesmo quando aqueles estão presentes em concentrações muito baixas. Quantidades da ordem das 2 pmoles puderam ser analisadas sem dificuldade em sistemas capilares com repartidor de fluxo. São de fácil preparação e permitem recuperações quantitativas em amostras de reduzido volume. A separação dos derivados é possível num único ensaio cromatográfico e a sua elevada estabilidade fornece resultados reprodutíveis, de análise para análise, durante um longo período de tempo após a derivatização. Complementarmente

foram preparados os ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonil-O(S)-trimetilsililaminoácidos, capazes de serem separados em tempos de análise mais curtos em colunas pouco polares e possuindo ainda um factor de separação eficiente.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

CROMATOGRAFIA

Utilizou-se um cromatógrafo capilar Pye Unicam, modelo PU 4500, equipado com um detector de ionização de chama, um repartidor de fluxo e uma coluna capilar de vidro de parede revestida com FFAP de 25 m × 0,25 mm d.i. Alternativamente, foram igualmente utilizadas colunas capilares de vidro de parede revestida com SE-30 (35 m × 0,5 mm d.i.), SE-52 (19 m × 0,25 mm d.i.) e uma coluna de sílica vítrea de superfície revestida com OV-101 (50 m × 0,2 mm d.i.). Como gás de arrastamento, utilizou-se o hidrogénio; pressão de entrada de 0,5 kg/cm², quando outra não for referida. A velocidade linear *U* é indicada nas figuras para cada caso. As análises foram executadas com temperatura programada. Os resultados quantitativos foram obtidos pelo uso de um integrador computador Spectra Physics SP 4100.

REAGENTES

Os padrões de aminoácidos foram obtidos junto da firma BDH e são cromatograficamente puros. A cicloleucina foi adquirida à firma Aldrich Europe. As soluções alcoólicas de HCl foram obtidas por adição lenta de cloreto de acetilo Merck (Darmstadt) recentemente destilado à quantidade mínima do correspondente álcool, a baixa temperatura e o volume completado em balão volumétrico até se atingir a concentração final desejada. O cloroformiato de etilo, o *n*-hexano e o diclorometano, foram fornecidos pela firma Merck (Darmstadt). A firma Pierce Chemical Co. (Illinois) forneceu os frascos de derivatização de paredes espessas fechados com septos de teflon por tampa de aperto (Reacti Vials), o acetonitrilo para cromatografia (Hypo Vial) e a bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA).

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA

As amostras para os ensaios cromatográficos foram obtidas a partir de uma solução-mãe previamente preparada, obtida por dissolução de cerca de

4 mg de cada aminoácido num mínimo de HCl 0,5 M, completando-se o volume final de 10 ml com água destilada. Desta solução dos aminoácidos foi, por sua vez, retirado 1 ml que se diluiu com água destilada para um volume final de 25 ml. Deste modo, obteve-se uma solução-mãe contendo todos os aminoácidos numa concentração de cerca de 1,6 mg/100 ml.

DERIVATIZAÇÃO DA AMOSTRA

Os ensaios de derivatização foram efectuados a partir de 500 μ l da solução-mãe, que se mediram para um frasco de derivatização (Reacti Vial, Pierce Chemical Co., Illinois), correspondentes a 0,008 mg de cada aminoácido, aproximadamente. A solução foi levada à secura por evaporação sob fluxo de azoto suave. Ao residuo da evaporação foram adicionados 200 μ l de diclorometano que, seguidamente, foi evaporado sob uma ligeira corrente de azoto. Esta operação foi repetida três vezes para ser assegurada uma completa secagem.

Esterificação — O residuo seco foi dissolvido numa solução de 4 M de HCl no álcool correspondente. O frasco de derivatização foi fechado e aquecido em Reacti Therm (Pierce Chemical Co., Illinois) a 110° por 60 min. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o solvente foi evaporado sob corrente de azoto. Nos casos em que a esterificação por transesterificação foi utilizada, foi usado processo idêntico para a obtenção inicial do correspondente ester metílico dos aminoácidos. Após arrefecimento e evaporação do solvente, a amostra foi tratada como acima descrito para obtenção dos ésteres isopropílicos.

Acilação — ao residuo da operação anterior foram adicionados 250 μ l de acetonitrilo e 50 μ l de cloroformiato de etilo e 10 μ l de etanotiol como antioxidante. A mistura foi aquecida a 150° durante 20 minutos. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o solvente foi evaporado sob corrente de azoto. O residuo foi dissolvido em 5 μ l de diclorometano, 0,3-0,5 μ l desta solução foram injectados no cromatógrafo.

Sililação — A sililação dos grupos livres da cadeia lateral dos aminoácidos que os possuem foi levada a cabo por tratamento do residuo da acilação com uma solução de BSTFA em acetonitrilo 3:1, à temperatura ambiente, durante 30 minutos. A solução obtida foi utilizada directamente para cromatografia.

Cálculo dos factores de resposta relativa — Os FRR foram calculados através da fórmula

$$FRR = \frac{\text{Área}_{\text{aminoácidos}} \times \text{Peso}_{\text{padrão interno}}}{\text{Área}_{\text{padrão interno}} \times \text{Peso}_{\text{aminoácido}}}$$

O padrão interno utilizado foi o octacosano. Um segundo padrão interno contendo ambos os grupos NH₂ e COOH (a cicloleucina) foi adicionado, e os factores de resposta igualmente calculados. O factor de resposta relativo da cicloleucina em função do octacosano é 1,703 (DP% = 6,6).

ESTUDOS DE ACILAÇÃO

As condições de acilação foram estudadas a fim de determinar para cada aminoácido o factor de resposta relativo mais favorável, em função do tempo de acilação e da temperatura. As temperaturas ensaiadas foram 110°, 120° e 150°. Os rendimentos relativos foram determinados para 5, 10, 20, 30, 60 e 120 min. de reacção e expressos sob a forma de respostas relativas em relação a padrões internos. Como padrões internos utilizaram-se a cicloleucina e o octacosano. Os resultados obtidos são a média de, pelo menos, quatro amostras.

ESTABILIDADE

Ensaio de estabilidade foram efectuados sobre amostras contendo aproximadamente 0,04 mg de aminoácido. As amostras foram analisadas imediatamente após a derivatização e os factores de resposta relativos determinados para cada aminoácido ensaiado. As amostras foram conservadas no frigorífico e analisadas regularmente durante três meses. Em cada ensaio, os factores de resposta relativos foram determinados e expressos como percentagem do valor inicial.

LINEARIDADE

Amostras contendo uma relação de concentrações variável entre aminoácido e padrão interno foram derivatizadas como descrito. As áreas relativas aminoácidos/padrão foram determinadas para relações de concentração de 0,25, 0,5, 1, 1,5 e 2. Os resultados obtidos em cada caso reflectem a média de, pelo menos, quatro análises.

ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO

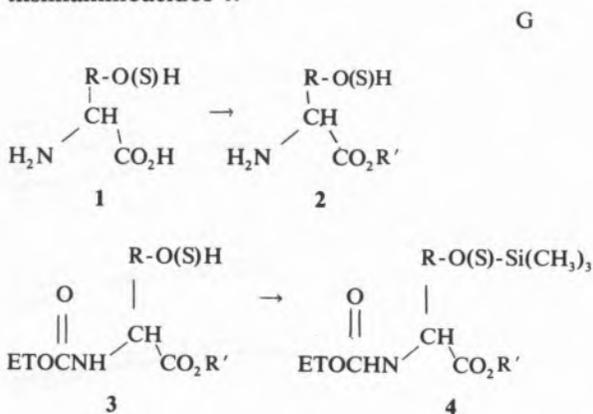
Soluções contendo aminoácidos em concentrações conhecidas foram analisadas após derivatização. Os resultados obtidos foram comparados com os valores teóricos e expressos em percentagem.

APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS LIVRES NUM VINHO ELEMENTAR

A 5 ml de vinho adicionaram-se cerca de 1 mg de cicloleucina como padrão interno. A solução foi tratada com resina catiónica do tipo Dowex 50W-X8 sob a forma ácida. Após passagem do vinho através da resina, esta foi lavada com 30 ml de água, seguindo-se a eluição com cerca de 50 ml de NH_4OH 4 M. A solução amoniacal foi concentrada em vácuo até um volume aproximado de 1 ml. 500 μl desta solução foram transferidos para um frasco de derivatização, o solvente evaporado sob corrente de azoto e o resíduo, após tratamento com diclorometano para secagem azeotrópica, foi derivatizado como descrito. Os ésteres isopropílicos dos *N*-etoxicarbonilaminoácidos foram analisados cromatograficamente e a composição da mistura calculada.

3 — RESULTADOS

A fim de serem transformados em derivados voláteis, os aminoácidos foram submetidos a uma sequência de reacções no sentido de se obterem os ésteres alquílicos de aminoácidos em que os grupos NH_2 se encontram bloqueados por um grupo *N*-etoxicarbonilo. Os ésteres *N*-etoxicarbonílicos **3** assim obtidos podem, eventualmente, sofrer trimetilsililação dos grupos OH ou SH das cadeias laterais, obtendo-se os ésteres de *N*-etoxicarbonil-O(S)-trimetilsililaminoácidos **4**.



A fig. 1 ilustra a separação obtida por cromatografia dos ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonilaminoácidos em uma coluna capilar de vidro de parede revestida com FFAP, incluindo os derivados correspondentes à histidina e ao triptofano. Todos os picos se encontram bem resolvidos, permitindo

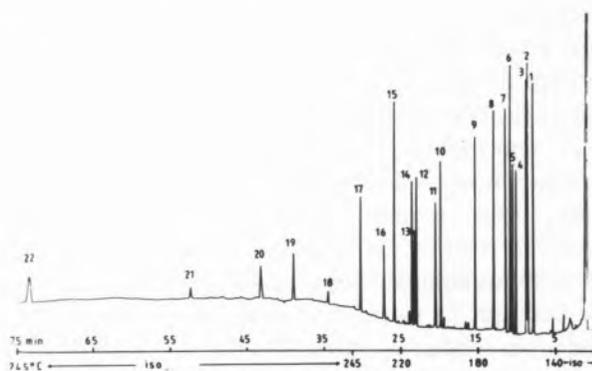


Fig. 1

Cromatograma de ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonilaminoácidos. Coluna capilar de vidro (WCOT) de FFAP, 25 m \times 0,25 mm d.i. Gás de arrastamento: H_2 , $p_i = 0,5 \text{ kg/cm}^2$; Relação de repartição de fluxo: 1:75; Atenuação: 1×128 ; Alicota injectada correspondendo aproximadamente a 0,3 pmoles de cada aminoácido. 1 — Ala; 2 — Val; 3 — 2-Aba; 4 — Ile; 5 — Ale; 6 — Leu; 7 — Gly; 8 — Pro; 9 — Cle; 10 — Asp; 11 — Thr; 12 — Met; 13 — Ser; 14 — Glu; 15 — Phe; 16 — Cys SH; 17 — Hyp; 18 — His (diacilada); 19 — Orn; 20 — Lys; 21 — Trp; 22 — Tyr.

identificação clara e resultados quantitativos precisos. Os valores de retenção relativos à cicloleucina são apresentados na Tabela 1. A cicloleucina foi

Tabela 1

Retenções relativas dos ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonilaminoácidos. Condições cromatográficas como na fig. 1

Aminoácido	Abreviatura	Retenção Relativa	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo %
Alanina	Ala	0,492	0,001	0,2
Valina	Val	0,545	0,001	0,1
2-Aminobutírico	2-Aba	0,553	0,001	0,1
Isoleucina	Ile	0,662	0,001	0,1
Alo-Leucina	Ale	0,688	0,001	0,1
Leucina	Leu	0,693	0,001	0,1
Glicina	Gly	0,732	0,001	0,1
Norleucina	Nle	0,793	0,001	0,1
Prolina	Pro	0,841	0,005	0,1
Cicloleucina	Cle	1,000	0,000	0,0
Ác. Aspártico	Asp	1,296	0,000	0,0
Treonina	Thr	1,342	0,001	0,1
Metionina	Met	1,497	0,001	0,1
Serina	Ser	1,515	0,001	0,1
Ác. Glutâmico	Glu	1,538	0,001	0,1
Fenilalanina	Phe	1,686	0,001	0,1
Cisteína	Cys	1,772	0,001	0,1
Hidroxi prolina	Hyp	1,969	0,002	0,1
Histidina	His	2,231	0,005	0,2
Ornitina	Orn	2,591	0,005	0,2
Lisina	Lys	2,877	0,005	0,2
Triptofano	Trp	3,398	0,005	0,1
Tirosina	Tyr	4,760	0,008	0,2

escolhida como padrão interno por ser um aminoácido de síntese, pouco provável em produtos de origem natural, ser facilmente obtido no comércio, ser de fácil derivatização quantitativa e produzir um pico bem individualizado numa zona do cromatograma em que não interfere com os picos produzidos pelos restantes derivados. O seu factor de resposta relativa ao octacosano é o mais elevado de todos os aminoácidos ensaiados.

Se bem que os ésteres metílicos possam ser preparados em condições mais suaves por metilação directa dos aminoácidos com diazometano [16], não oferecem, nas nossas condições de trabalho, vantagens nítidas no que se refere a uma eventual maior volatilidade. Os derivados metílicos apresentam valores de retenção muito semelhantes aos dos seus análogos isopropílicos. Para além disso, dão origem a um cromatograma com picos mal separados. Em colunas capilares de FFAP, como se mostra na fig. 2, a isoleucina coelui com a aloeucina e o pico comum aparece insuficientemente separado da leucina. De modo análogo, a serina e o ácido glutâmico dão origem a picos pobremente resolvidos.

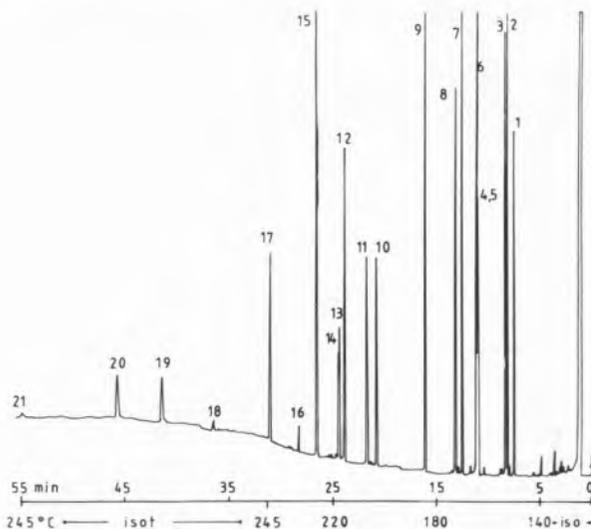


Fig. 2

Cromatograma de ésteres metílicos de N-toxicarboxilaminoácidos. Condições idênticas às da fig. 1. 1 — Ala; 2 — Val; 3 — 2-Aba; 4 — Ile; 5 — Ale; 6 — Leu; 7 — Gly; 8 — Pro; 9 — Cle; 10 — Asp; 11 — Thr; 12 — Met; 13 — Ser; 14 — Glu; 15 — Phe; 16 — Cys; 17 — Hyp; 18 — His; 19 — Orn; 20 — Lys; 21 — Trp.

Nas condições escolhidas, a esterificação dos aminoácidos dá-se favoravelmente [8]. A histidina, porém, requer dois períodos de aquecimento com

HCl/isopropanol 4 M. Os valores de resposta relativa para a cisteína são mais elevados quando o éster isopropílico é preparado a partir do éster metílico por transesterificação.

No passo de acilação foram considerados dois solventes. Durante os estudos comparativos, verificámos que o acetonitrilo era mais favorável do que o diclorometano para a acilação dos ésteres de aminoácidos básicos, obtendo-se, pelo seu uso, melhores quocientes de recuperação, nomeadamente para a ornitina, a lisina e ainda para o triptofano. A 120°, a ornitina e a lisina são incompletamente derivatizados ao fim de 60 minutos e a histidina não fornece pico detectável. Aquecimento por períodos de 10, 15, 20, 25 e 30 minutos a 150° foram efectuados. As respostas relativas à cicloleucina foram determinadas para cada aminoácido. Pelo exame da fig. 3 pode concluir-se que, excepto no caso dos ésteres da lisina, ornitina, glicina e prolina, o rendimento em derivado não aumenta significativamente quando se aumenta o tempo de aquecimento de 15 para 20 minutos. Prolongamento do aquecimento para além deste tempo, porém, conduz a uma baixa de rendimento mais ou menos significativa, consoante o tipo de aminoácido. A acilação da histidina, sendo difícil, necessita de aquecimento a 150° por 20 minutos, para a formação de um único derivado. Para os restantes aminoácidos, um tempo de acilação de 15 minutos a 150° é nitidamente suficiente e pode ser adoptado, de uma maneira geral, quando o do-

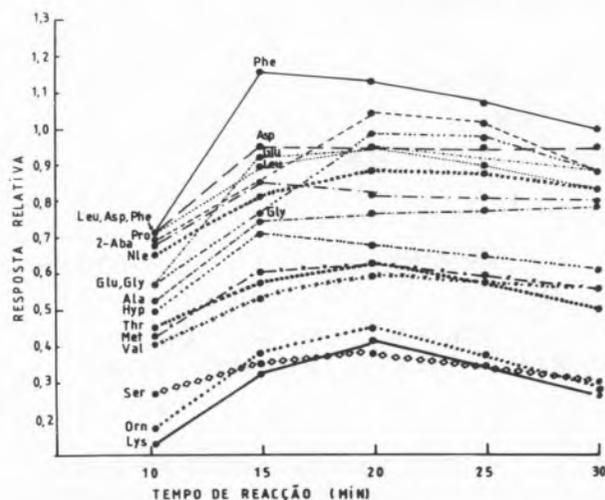


Fig. 3

Rendimento em derivados N-toxicarboxílicos dos ésteres isopropílicos de aminoácidos em função do tempo de aquecimento a 150°

seamento da histidina não está em jogo. Na Tabela 2 apresentam-se os valores de resposta relativa em relação à cicloleucina, determinados por análise replicada de, pelo menos, quatro amostras. O desvio padrão é inferior a 4% em quase todos os derivados, à excepção dos mais fortemente retidos.

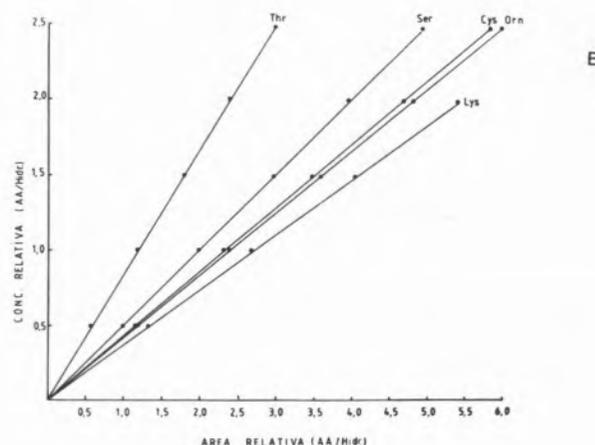
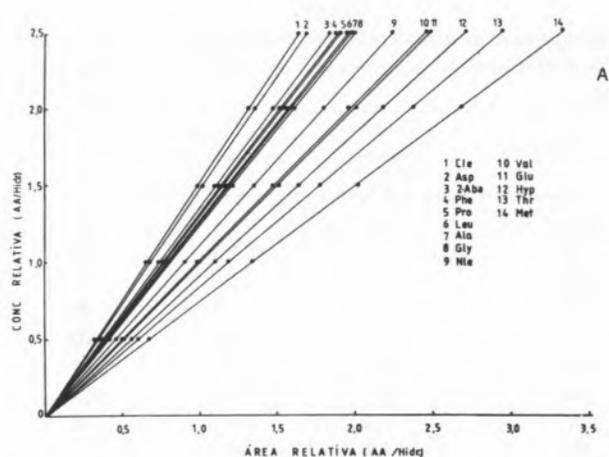
Tabela 2

Estabilidade dos ésteres isopropílicos de derivados N-etoxicarbonílicos de aminoácidos. Os factores de resposta relativa obtidos nas análises periódicas são expressos em percentagem dos valores obtidos em cada caso logo após a derivatização

Aminoácido	1.ª Análise		Tempo após a acilação (dias) (armazenamento em frigorífico)		
	Resposta relativa (Cle = 1)	DP %	30	60	90
Ala	0,756	1,7	70	65	50
Val	0,583	2,2	104	98	89
2-Aba	0,848	2,5	70	70	70
Ile	0,959	3,8	100	100	100
Ale	0,959	3,8	100	100	100
Leu	0,959	3,8	100	100	100
Gly	0,979	0,7	103	103	103
Nle	0,878	2,5	100	100	100
Pro	1,039	3,3	104	99	99
Asp	0,951	0,0	99	95	93
Thr	0,621	2,7	90	70	70
Met	0,618	0,5	103	95	92
Ser	0,247	1,1	100	77	76
Glu	0,928	1,6	98	83	82
Phe	1,123	1,4	103	98	95
Hyp	0,672	1,0	95	85	85
Cys	0,849	1,0	—	—	97
Orn	0,441	1,0	50	50	50
Lys	0,416	1,0	50	50	50
Tyr	0,320	1,0	87	—	—

A fig. 4A e B ilustram os resultados obtidos nos testes de linearidade efectuados sobre quantidades de 1-4 pmoles injectados na coluna. Dificuldades na linearidade foram encontradas para a histidina, o triptofano e a tirosina. Estes desvios da linearidade a concentrações baixas de aminoácidos que apresentam valores de retenção mais elevados, podem dever-se a um número de factores entre os quais se encontram seguramente o desvio da linha de base a valores de atenuação baixa, dificultando a avaliação da área absoluta do pico correspondente e o valor da função de «slope» escolhido para a integração.

A estabilidade dos aminoácidos foi ensaiada durante um período de 90 dias. Os factores de resposta relativos à cicloleucina foram determinados imediatamente após a acilação e comparados com os obti-



Figs. 4A e B

Linearidade da resposta do detector de ionização da chama aos ésteres isopropílicos de N-etoxicarbonilaminoácidos.

dos em análises periódicas efectuadas durante aquele intervalo de tempo. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos na análise de misturas de aminoácidos de composição conhecida. A composição da mistura analisada é comparada com a composição determinada por cromatografia gás-líquido e os valores desta expressos em percentagem de recuperação para cada aminoácido analisado. Os valores mais baixos foram obtidos no caso da ornitina, da prolina e da alanina. A aplicação do método à análise de aminoácidos livres de um vinho, forneceu resultados comparáveis aos obtidos por outros métodos. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3

Recuperação de aminoácidos por cromatografia gás-líquido dos derivados ésteres isopropílicos de N-etoxicarnilaminoácidos

Aminoácidos	Composição Mistura Teórica %	Composição Analisada %	Recuperação %
Ala	3,9	3,5	90
Val	7,6	7,5	99
2-Aba	3,9	3,6	94
Leu	3,9	3,9	100
Nle	4,1	4,1	100
Pro	6,3	5,1	81
Cle	9,1	9,1	100
Gli	4,9	4,5	91
Glu	4,9	4,5	91
Thr	4,0	3,9	98
Met	3,8	4,0	105
Ser	10,1	10,7	105
Asp	4,7	3,9	83
Phe	4,7	3,9	83
Hyp	4,6	4,5	98
Cys	9,3	9,1	98
Orn	5,2	4,9	94
Lys	5,0	5,0	100
Total	100	95,7	

Tabela 4

Composição de um vinho elementar em aminoácidos livres

Aminoácido	Conc. (mg/l)	Composição %
Ala	57,2	9,1
Val	42,0	6,7
Leu	49,6	7,9
Gly	26,0	4,1
Pro	214,8	34,1
Asx	31,4	5,0
Thr	20,2	3,2
Met	10,4	1,7
Ser	5,5	0,9
Glu	37,8	6,0
Phe	24,0	3,8
Hyp	9,6	1,6
Orn	21,0	3,3
Lys	30,4	4,8

4 — DISCUSSÃO

Derivatização incompleta foi encontrada no caso da histidina e triptofano. A arginina é o aminoácido mais difícil de derivatizar por este método, facto que é comum aos restantes métodos de derivatização. Dado, porém, que este aminoácido pode ser quantitativamente convertido em ornitina pela acção da

arginase [16], a dificuldade da sua derivatização directa pode ser facilmente circulada.

Os factores de resposta relativos são diferentes para cada um dos derivados e variam entre valores da ordem de 0,24 para a serina até 1,1 para a fenilalanina. Este facto deve-se à própria natureza qualitativa e quantitativa dos grupos funcionais contidos nos próprios aminoácidos. De facto, alguns aminoácidos contêm múltiplos grupos derivatizáveis. Por exemplo, a lisina e a ornitina contêm um segundo grupo amina na cadeia lateral, admitindo, por isso, dois grupos etoxicarbonilo, enquanto que os aminoácidos dicarboxílicos são duplamente esterificáveis. A massa adicional do grupo isopropílico nos ácidos aspártico e glutâmico confere-lhes uma maior resposta do detector de ionização de chama do que o obtido pela introdução adicional de grupos etoxicarbonilo na lisina ou ornitina, facto a que se deve o menor coeficiente de resposta relativa apresentado por cada um destes últimos. Nas condições da reacção, os grupos laterais OH da serina, treonina, hidroxiprolina e tirosina não são acilados. Igualmente, o grupo SH da cisteína mantém-se livre após a acilação. Que assim é, deduz-se directamente da observação dos cromatogramas apresentados na fig. 5.

A fig. 5 A mostra o cromatograma obtido a partir dos aminoácidos após etoxicarbonilação dos ésteres isopropílicos numa coluna de OV-101. Os derivados correspondentes à serina, treonina, hidroxiprolina e tirosina não são eluídos em tempo útil, tal como seria de esperar numa coluna deste tipo, para derivados contendo ainda um grupo OH livre. O cromatograma da fig. 5 B corresponde à análise da mistura anterior, após tratamento com BSTFA em acetonitrilo. Os aminoácidos que não contêm grupos funcionais derivatizáveis na cadeia lateral, ou aqueles que já se encontram completamente derivatizados na reacção anterior, mantêm no cromatograma os tempos de retenção correspondente.

A silição dos grupos OH têm como consequência o aparecimento no cromatograma dos picos correspondentes aos derivados da serina, treonina, hidroxiprolina e tirosina. Embora a cisteína seja eluída sem silição, após tratamento com a mistura siliante, modifica a sua posição na ordem de eluição, o que demonstra a disponibilidade do grupo SH da cadeia lateral para a silição. A introdução de um grupo trimetilsililo adicional na cisteína, serina, treonina, tirosina e hidroxiprolina aumenta significativamente a resposta relativa do detector de ióni-

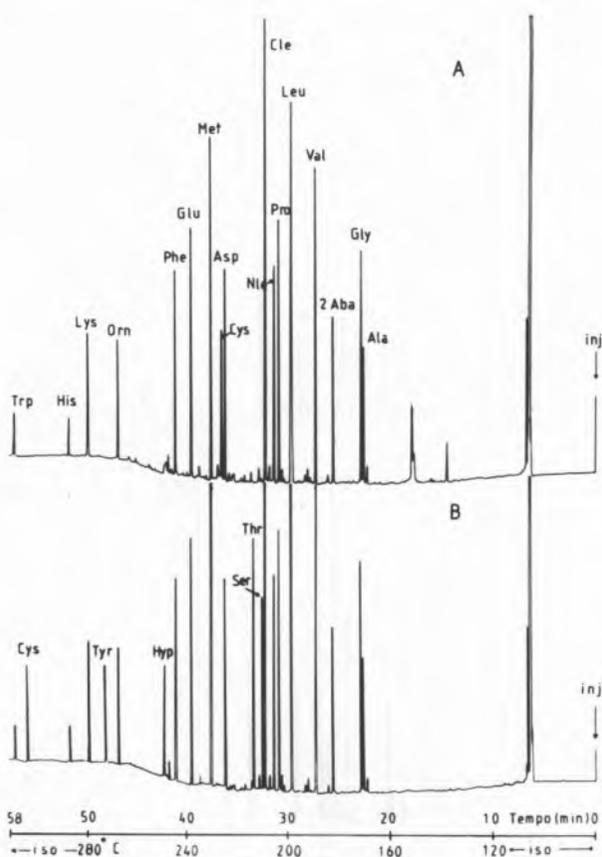


Fig. 5

Cromatograma de ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonilaminoácidos (A) e de ésteres isopropílicos de *N*-etoxicarbonil-*O*(*S*)-trimetilsililaminoácidos. O cromatograma B foi obtido a partir da mistura analisada em A, após evaporação do solvente e trimetilsililação. Coluna OV-101 50 m × 0,25 mm de sílica vítrea (SCOT). Gás de arrastamento H_2 , $p_i = 1,7 \text{ kg/cm}^2$; Relação de repartição de fluxo 1 × 100; Atenuação 1 × 64.

zação de chama a este tipo de derivados, além de permitir a análise de todos os derivados em tempos significativamente mais curtos em colunas pouco polares. Como inconvenientes, há que citar a sua fraca estabilidade, motivada pela susceptibilidade hidrolítica do grupo trimetilsililo e a necessidade de evaporação cuidadosa das soluções durante eventuais concentrações.

Se bem que, para a maior parte dos ésteres isopropílicos dos aminoácidos, um tempo de acilação de 15 minutos a 150° se possa considerar satisfatório, tal não é o caso da histidina, que é incompletamente derivatizada, originando dois picos no cromatograma, correspondendo ao derivado *N*-acilado e ao *N*, *N*_{im} diacilado. Para a obtenção de um único pico correspondendo a este último são necessários

20 minutos a 150° . Nestas condições, a maior parte dos derivados é formada com rendimentos máximos à excepção da fenilalanina, ac. 2-aminobutírico, hidroxiprolina, cujos factores de resposta diminuem ligeiramente.

Uma vantagem importante dos ésteres isopropílicos dos derivados *N*-etoxicarbonílicos dos aminoácidos é a sua elevada estabilidade. Exceptuando os casos da alanina, ac. 2-aminobutírico, ornitina, lisina e tirosina, a maior parte dos derivados mantém-se estável por largo período de tempo, quando guardados no frigorífico, não perdendo mais de 10% da sua concentração inicial em 30 dias. Curiosos são os casos do ac. 2-aminobutírico, ornitina e lisina, que, após uma degradação inicial, mantém uma concentração constante durante um largo período. A maior instabilidade do derivado correspondente à histidina deve-se à perda do grupo acilo no azoto imidazólico. Por isso mesmo, análises de histidina devem ser efectuadas logo após a acilação. A técnica usual de coinjecção com um agente acetante [8] não deu, no nosso caso, resultados reprodutíveis.

A quantificação de aminoácidos pelo método descrito foi estabelecida pela análise de quatro misturas sintéticas contendo quantidades conhecidas de aminoácidos. A percentagem de recuperação foi calculada, para cada aminoácido, por comparação do valor obtido na análise com o valor teórico, tal como consta da Tabela 3. A aplicação do método à determinação dos aminoácidos em materiais biológicos é ilustrada pela análise dos aminoácidos livres existentes num vinho elementar. A importância da adição de um padrão interno, que contenha ambos os grupos NH_2 e $COOH$, reside no facto de que, por este modo, é possível controlar a eficiência da recuperação dos aminoácidos durante o passo de isolamento por troca iónica. Deste modo, o grau de confiança nos resultados analíticos aumenta de modo importante, sobretudo na análise de aminoácidos em materiais complexos de origem biológica. Pelas razões já apontadas, a escolha recaiu sobre um aminoácido não natural, a cicloleucina, que, deste modo, assume um papel central na aplicação do método à análise quantitativa. Este facto justifica o ter-se optado, no presente trabalho, por referir os valores de resposta relativa e retenção relativa a este segundo padrão interno. Os resultados obtidos na análise dos aminoácidos no vinho são coerentes com os resultados obtidos por outros

métodos, e são referidos na Tabela 4. As figs. 6 e 7 mostram os cromatogramas obtidos em cada um dos sistemas utilizados.

Estudos sobre a extensão de aplicação do método encontram-se presentemente em curso. Tendo em consideração os resultados obtidos no presente trabalho, parece ser possível afirmar que o método descrito é aplicável a um largo espectro de situações, desde estudos de composição de produtos naturais, investigação nutricional e estudos bioquímicos.

Recebido 3. Junho. 1983

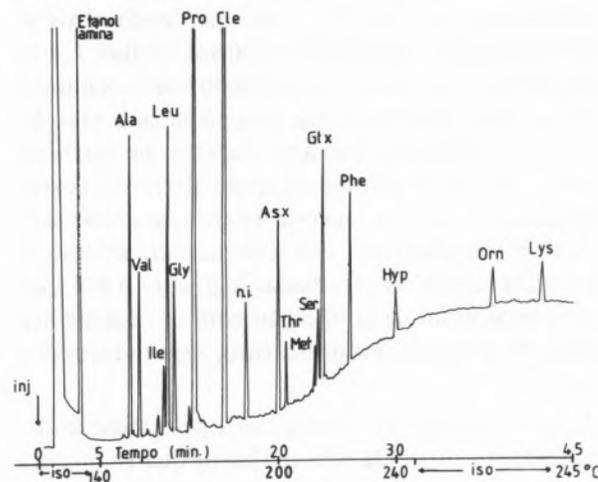


Fig. 6

Cromatograma dos aminoácidos livres de um vinho após derivatização sob a forma de ésteres isopropílicos de derivados N-etoxicarbonílicos. Condições como na fig. 1. ni = não identificado.

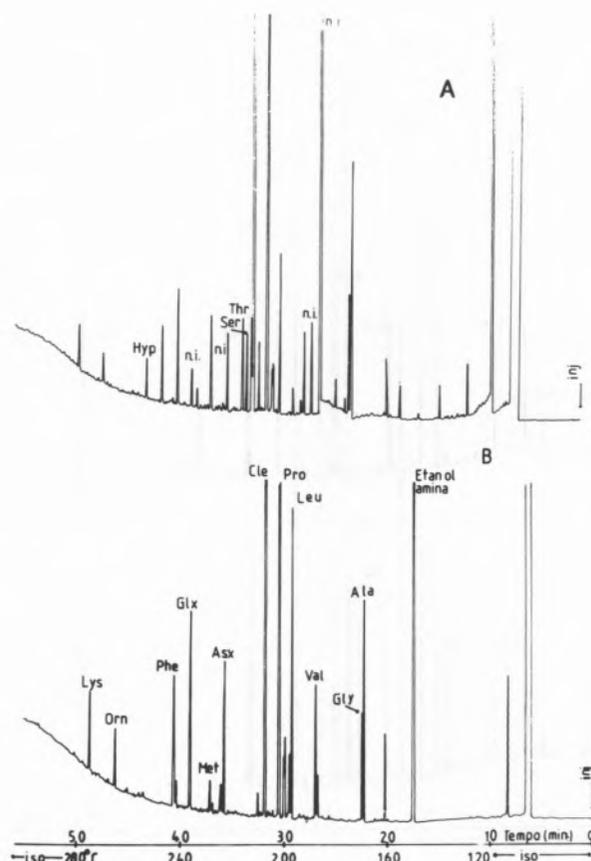


Fig. 7

Cromatograma dos aminoácidos livres de um vinho após derivatização sob a forma de ésteres isopropílicos de derivados N-etoxicarbonílicos-O(S)-trimetilsilílicos (A) e de derivados N-etoxicarbonílicos (B). Condições como na fig. 5. ni = não identificado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.W. GEHRKE, K. LEIMER, *J. Chromatogr.*, **57**, 219 (1971).
- [2] C.W. GEHRKE, H. TAKEDA, *J. Chromatogr.*, **76**, 63 (1973).
- [3] V. AMICO, G. ORIENTE, C. TRINGALI, *J. Chromatogr.*, **131**, 233 (1977).
- [4] L.A. APPELQUIST, B.M. BLAIR, *J. Chromatogr.*, **124**, 239 (1976).
- [5] J.P. HARDY, S.L. KERRIN, *Anal. Chem.*, **44**, 1497 (1972).
- [6] C.W. MOSS, M.A. LAMBERT, *J. Chromatogr.*, **57**, 209 (1971).
- [7] C.W. MOSS, M.A. LAMBERT, F.J. DIAZ, *J. Chromatogr.*, **60**, 134 (1971).
- [8] J. JOENSSON, J. EYEM, J. SJOQUIST, *Anal. biochem.*, **51**, 204 (1973).
- [9] J.F. MARCH, *Anal. Biochem.*, **69**, 420 (1975).
- [10] J.P. ZANETTA, J. VINCENDON, *J. Chromatogr.*, **76**, 91 (1973).
- [11] P. FELKER, R.S. BANDURSKI, *Anal. Biochem.*, **67**, 245 (1975).
- [12] S.L. MACKENZIE e D. TENASCHUK, *J. Chromatogr.*, **97**, 19 (1974).
- [13] R.J. SIEZEN e T.H. MAGUE, *J. Chromatogr.*, **130**, 151 (1977).
- [14] R.J. PEARCE, *J. Chromatogr.*, **136**, 113 (1977).
- [15] H. FRANK, A. RETTENMEIER, H. WEICKER, G.J. NICHOLSON, E. BAYER, *Clin. Acta*, **105**, 201 (1980).
- [16] M. MAKITA, S. YAMAMOTO, M. KONO, *J. Chromatogr.*, **120**, 129 (1976).

ABSTRACT

N-Ethoxycarbonyl isopropyl and *N*-Ethoxycarbonyl-O-(S)-trimethylsilyl isopropyl esters

The chromatographic properties of the title derivatives are studied. The preparation method of these novel derivatives of amino acids is described. The separation of 23 amino acids in a single chromatographic analysis in capillary column is good enough to allow precise quantitative analysis. Within the concentration values studied the flame ionisation detector shows a linear response to the derivatives. The method can be used for the determination of amino acids in biological materials.

M. F. FARELO
A. GOMES

Centro de Processos Químicos da U. T. L.
Instituto Superior Técnico
1096 LISBOA Codex
Portugal



RETENTION MODIFIED SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM

A modified solid-liquid equilibrium (sle) is proposed and applied to characterize the equilibrium between the solid and the liquid phases existing in industrial crystallisers.*

The retention factor, which provides the basis for the calculation of the sle, is defined and an experimental technique for its determination is presented. An example is given for the binary system 1,8-cineole/ α -pinene.*

1 — INTRODUCTION

The development of continuous column crystallisation and its application to the processing of essential oils required the study of the solid-liquid equilibrium (sle) for the systems experimented. This study led to some new concepts relating the equilibrium to the separability of those systems.

The thermodynamic sle for crystals and liquid under equilibrium, as determined by conventional laboratory techniques, does not reproduce what happens in industrial crystallisers: in fact, the actual equilibrium is achieved between a liquid phase, identical to the liquid in the sle, and a solid phase composed of crystals and retained liquid, adherent and included [1]. We will designate this as the «retention modified solid-liquid equilibrium» (sle*). This concept, applicable to mixed crystals and eutectic systems, is developed here for the latter and applied to the 1,8-cineole/ α -pinene binary.

2 — RETENTION FACTOR

The retention factor, G , measures the amount of liquid retained by the crystals in a slurry and is defined by

$$G = \frac{m_l}{m_l + m_c} \quad (1)$$

were m_c is the mass of crystals and m_l is the mass of retained liquid.

Consider a binary eutectic system A + B with no solid solubility (fig. 1). The cooling of a solution with a content in A higher than that of the eutectic point (E_A , mass fraction) will produce, when the temperature reaches T_w , a liquid (y_A , mass fraction of A) in equilibrium with a solid phase, made up from pure crystals of A ($x_A = 1$) and included and adherent liquid.

As a first approximation we consider this retained liquid to be identical to the final liquid phase. Although this is not accurate for the included liquid, it is a reasonable working hypothesis for the conditions in a continuous crystallisation column, where the recrystallisation occurring along the equipment ensures the renewal of the retained liquid. So the average composition of this solid phase, x_A^* , the mass fraction of A, is

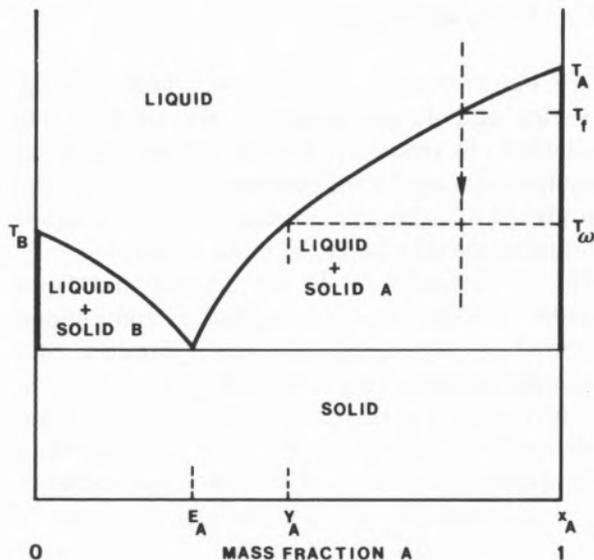


Fig. 1
Freezing of a binary eutectic system

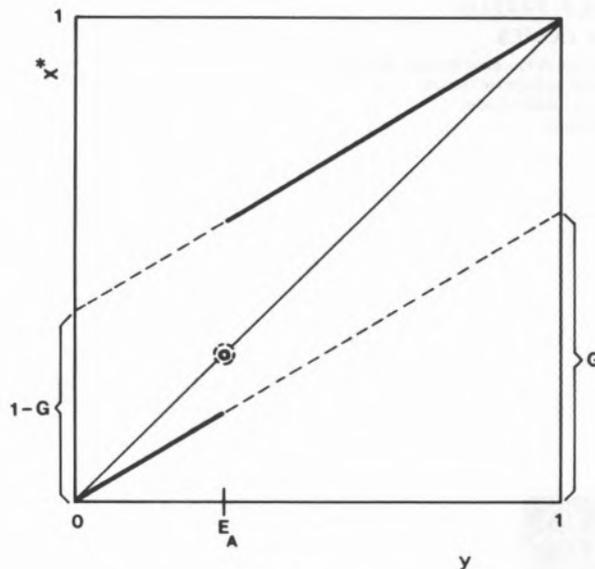


Fig. 2
x*/y diagram for an eutectic system

$$x_A^* = \frac{y_A \cdot m_l + m_c}{m_l + m_c} \quad (2)$$

and from Eq. (1)

$$m_l = \frac{G}{1 - G} \cdot m_c \quad (3)$$

therefore

$$x_A^* = 1 - G(1 - y_A) \quad (E_A < y_A \leq 1) \quad (4)$$

Given G and the sle, the sle* for the A field may be calculated from y_A values, between E_A and 1. Similarly the modified solidus for the B field is

$$x_B^* = 1 - G(1 - y_B) \quad (E_B < y_B \leq 1) \quad (5)$$

or

$$x_A^* = Gy_A \quad (0 \leq y_A < E_A) \quad (6)$$

At the eutectic point, the liquid and crystals have the same composition and so does the solid phase. The diagram x_A^* vs y_A (fig. 2) has a discontinuity at the eutectic point: for the A field, the diagram is a straight line of slope G starting from the (1,1) point; for the B field, it is also a straight line, of the same slope, ending at the (0,0) point. The discontinuity represents the impossibility of total separation of pure A and B.

3 — EXPERIMENTAL

3.1 — SLE

The heating curve technique allows for the determination of the liquidus line by the simultaneous reading of temperature and observation of the melting solid: the end of the melting is taken as the disappearance of turbidity caused by minute solid particles suspended in the liquid.

The determination is made on a quickly frozen sample thus producing a homogeneous distribution of the components [2]. The 6 cm³ sample contained in double-wall glass cell is slowly heated (0.1 K/min) in a thermostated bath with precise temperature control and strong agitation. The temperature is measured by a Ni-Cr/Ni-Al thermocouple referred to the melting ice, and registered on a Phillips PM 8100.

The freezing curve technique allows for the determination of the liquidus line: freezing shows up as a peak on the temperature-time diagram; the solidus is difficult to detect. The equipment is similar to the one described above, including a freezing thermostated bath. For very low temperatures we used adequate cryogenic mixtures. The results are quite reproducible, but deviate several degrees Celsius from the actual liquidus, because Miers super-solubility curves are obtained [3].

As there has been some criticism about the reliability of these methods we used a technique of our own to determine under microscopic observation, the liquidus and solidus lines. Under a slow cooling of the microscope stage the commencement of freezing is observed when very small crystals appear. Under heating of a quickly frozen sample, we determine the solidus as the melting begins on the intersection of crystallisation planes with different orientations. We use a modified Leitz microscope where the usual stage was replaced by a thermostated one. The recirculating alcohol is refrigerated by a Hectofrig Flow Cooler CA 3. The microscope stage can be electrically heated by means of a voltage controller. A water-vapour free environment is usually created around the stage, by circulating cold nitrogen. The liquidus is highly reproducible and confirms the results obtained by the heating curves, the solidus being fairly visualized [4].

For 1,8-cineole/ α -pinene sle determination, we used

1,8-cineole : eucaliptole «codex», with a minimum content of 99,9%, its main impurity being α -pinene.

α -pinene : BDH, AnalaR with a minimum content of 99%.

The liquidus and solidus lines show an eutectic system with no solid solubility (fig. 3 a).

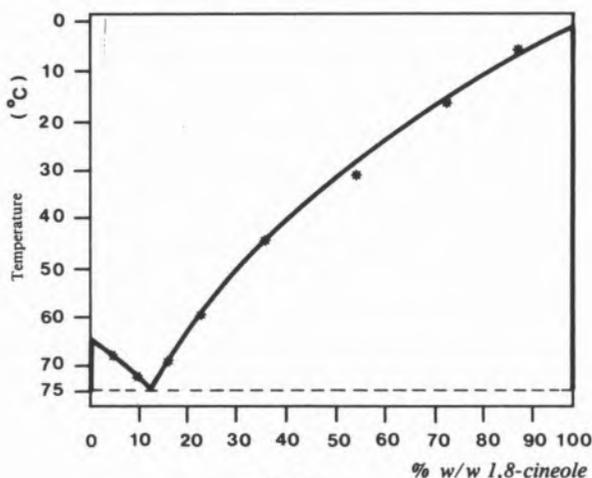


Fig. 3a)

SLE for the 1,8-cineole/ α -pinene binary

3.2 — RETENTION FACTOR

Determination of the retention factor requires the characterisation of a solid phase in contact with a

liquid and the measurement of the relative masses of the phases and retained liquid. This requires the separation of those phases at constant temperature which is the procedure's major difficulty, when working below 273 K.

To ensure the highest efficiency in separation we used vacuum filtration. The retention factor determination started by growing crystals in a stirred crystalliser located in a thermostated space, which also enclosed the vacuum filtration equipment, so that the system was filtered at constant temperature. The compositions were obtained by G.L.C. on the solid and liquid phases separated by filtration.

For the eutectic system 1,8-cineole/ α -pinene the crystallisation and filtration temperatures were below 273 K and as low as 241 K; the 1,8-cineole content in the mother liquor ranged from 55 to 90%.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

The retention factor, G , was obtained from Eq. (4)

$$G = \frac{1 - x^*}{1 - y}$$

and it was not found to be temperature sensitive nor could we find any definite correlation between the magnitude of G and the mother liquor concentration. The average value of G was 0.062 ± 0.001 .

If A refers to 1,8-cineole, $E_A = 0.13$ (w/w) and assuming a constant value of $G = 0.062$

$$\begin{aligned} 0.13 < y_A \leq 1 & \quad x_A^* = 0.938 + 0.052 y_A \\ 0 \leq y_A < 0.13 & \quad x_A^* = 0.062 y_A \end{aligned}$$

The modified solid-liquid equilibrium is represented in fig. 3 b.

This work, which has been confined to a specific eutectic system, is now being extended to a range of systems. Meanwhile, this effect has already been found, by the authors, to be of general occurrence and independent of the solid-liquid equilibrium type. The large difference between the extreme retention factors encountered, claims for better understanding of the phenomenon, one possible explanation relying on the crystal habit. As a matter of fact, low retention factors, less than 10%, were found for scattered, almost spherical particles;

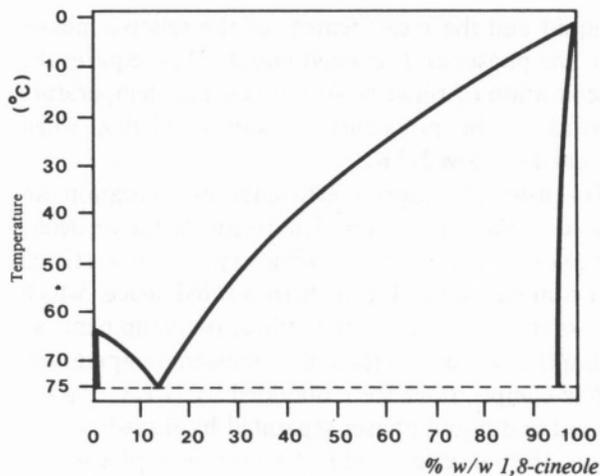


Fig. 3 b)
SLE* for the 1,8-cineole/ α -pinene binary

larger factors, up to 30%, were found for needle shape crystals, with dendritic growth.

Received 19.May.1983

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of this paper was presented at the 2nd National Meeting of Chemistry, January 3-5, Porto, 1979. This work was financed by the Instituto Nacional de Investigação Científica.

REFERENCES

- [1] H. SCHILDKNECHT, J. BREITER, *Chemiker Zeitung*, **94**, n.º 1,3 (1970).
- [2] H. VAN WIJK, W. SMIT, *Anal. Chim. Acta*, **23**, 545-551 (1960); *ibid.*, **24**, 41-45 (1961).
- [3] J.W. MULLIN, «Crystallisation», 2nd ed., Butterworths, London.
- [4] M.F. FARELO, PhD thesis, IST, Lisboa, 1979.

RESUMO

Equilíbrio Sólido-Líquido Modificado

Estabelece-se o conceito de equilíbrio sólido-líquido modificado, esl^* , para caracterizar as fases sólida e líquida efectivamente presentes no processamento industrial por cristalização. Para caracterizar e calcular o esl^* , define-se a taxa de retenção e apresenta-se uma técnica experimental para a sua determinação. Exemplifica-se com o sistema binário 1,8-cineol/ α -pineno.



COMPLEXES WITH PYRIDINE DERIVATIVES. VII.* ACETATOCOMPLEXES OF COBALT(II) AND NICKEL(II) WITH SEVERAL MONOSUBSTITUTED PYRIDINES

The preparation and properties of nineteen new complexes of the type $[M(\text{CH}_3\text{COO})_2(x\text{-Xpy})_y]$ ($M = \text{Co(II)}$ and Ni(II) ; $x = 2, 3,$ or 4 ; $X = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{Cl},$ or Br ; $y = 2$ or 4) is reported. From the infra-red spectra three modes of acetate coordination were detected: unidentate (one complex); asymmetrical (four or five complexes) and symmetrical bidentate (thirteen complexes).

* For Part VI, see M.P. LEITE and J. DE O. CABRAL, *Rev. Port. Quím.*, **20**, 26 (1978).

INTRODUCTION

In all the molecular complexes described in previous papers of this series [1-9], the anionic ligands were simple halide or pseudo-halide ions. These anions are unidentate or ambidentate ligands; as such, they can, at most, behave as bridging ligands.

In the case of oxo anions as ligands and, particularly, in the case of carboxylate ions, such as the acetate ion, other modes of coordination are possible. It is well known that the carboxyl group can be unidentate as well as bidentate, either with a symmetrical or asymmetrical coordination, or even as bridging ligand.

This study was undertaken with the purpose of investigating how the acetate ion would behave in molecular complexes of Co(II) and Ni(II) with monosubstituted pyridine derivatives, as molecular ligands, and how the presence of this bidentate anionic ligand would affect the coordinating ability of these pyridine derivatives.

EXPERIMENTAL

REAGENTS. All reagents were of the purest quality available and were used without further purification. Solvents were dehydrated firstly with anhydrous sodium sulphate and then with Molecular Sieves 4A.

ANALYTICAL PROCEDURES. Conventional EDTA titrations were used for metal analyses [10]. Elemental analyses were carried out in the Department of Chemistry of the University of Manchester Institute of Science and Technology.

PREPARATIONS. All complexes were prepared in anhydrous ethanol by previously-described methods.

PHYSICO-CHEMICAL MEASUREMENTS. Magnetic susceptibilities were measured at 25°C by the Gouy method with a Newport variable-temperature Gouy balance system. Mercury(II) tetrathiothiocyanatocobaltate(II) was used as standard, and the diamagnetic corrections were estimated with the use of Pascal's constants.

IR spectra were obtained with a Perkin-Elmer Model 457 recording spectrophotometer, and electronic spectra as Nujol mulls of the solid complexes with a Unicam SP 700C recording spectrophotometer.

Molar conductivities were measured, at 25°C, on $1,0 \times 10^{-3}$ M methanolic solutions of the complexes

in a Philips PW 9510 cell with a Phillips GM 4249 conductivity bridge.

RESULTS

The analytical data, magnetic moments and colours of the complexes are summarized in Table 1.

In Tables 2 and 3 the spectral data and ligand field parameters for the pseudo-octahedral cobalt(II) and nickel(II) complexes are summarized.

The important IR bands and molar conductivities (in methanol) are recorded in Table 4. The IR spectra of the simple metal acetates were included for comparison purposes.

Table 1
Analytical and magnetic susceptibility data

COMPLEX	COLOUR	FOUND (CALCD) %				μ_{eff} (M.B.)
		M	C	H	N	
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$	VIOLET	16,20 (16,13)	45,3 (46,0)	4,9 (4,9)	15,4 (15,3)	4,7
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-OHpy})_2]$	PINK	16,07 (16,05)	45,9 (45,7)	4,5 (4,4)	7,3 (7,6)	4,9
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Clpy})_2]$	PINK	14,70 (14,58)	41,8 (41,6)	3,5 (3,5)	6,7 (6,9)	4,8
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$	LIGHT PINK	11,99 (11,95)	34,8 (34,1)	2,5 (2,9)	5,8 (5,7)	4,9
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$	PINK	15,98 (16,05)	45,8 (45,7)	4,3 (4,4)	7,7 (7,6)	4,5
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$	BROWNISH RED	16,18 (16,13)	45,7 (46,0)	5,0 (4,9)	15,3 (15,3)	5,3
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Clpy})_2]$	PINK	14,89 (14,58)	41,7 (41,6)	3,3 (3,5)	6,8 (6,9)	4,9
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$	PINK	12,01 (11,95)	34,6 (34,1)	2,6 (2,9)	5,5 (5,7)	4,8
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_2]$	DARK PINK	16,37 (16,05)	45,6 (45,7)	4,2 (4,4)	7,4 (7,6)	5,2
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$	DARK PINK	16,07 (16,13)	45,8 (46,0)	5,0 (4,9)	15,5 (15,3)	4,9
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$	GREEN	16,04 (16,08)	46,1 (46,0)	4,9 (4,9)	15,4 (15,3)	3,3
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-OHpy})_2]$	LIGHT GREEN	15,60 (15,99)	45,8 (45,8)	4,3 (4,4)	7,7 (7,6)	3,3
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Clpy})_2]$	GREEN	14,56 (14,54)	41,8 (41,6)	3,6 (3,5)	6,1 (6,9)	3,3
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$	LIGHT GREEN	11,97 (11,92)	33,8 (34,1)	3,0 (2,9)	5,1 (5,6)	3,2
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$	GREEN	15,98 (15,99)	46,0 (45,8)	4,6 (4,4)	7,1 (7,6)	3,0
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$	BLUE	16,11 (16,08)	45,7 (46,0)	4,7 (4,9)	15,1 (15,3)	3,2
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$	BLUE	11,64 (11,92)	34,3 (34,1)	2,7 (2,9)	5,6 (5,6)	3,3
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_2]$	BLUE	10,97 (10,54)	51,4 (51,7)	4,9 (4,7)	10,2 (10,1)	3,3
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$	LIGHT GREEN	15,99 (16,08)	45,8 (46,0)	4,3 (4,9)	15,5 (15,3)	3,1

Table 2
Electronic spectral data and ligand field parameters for pseudo-octahedral Co(II) complexes

COMPLEX	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (calcd)	ν_3 (cm^{-1})	$10Dq$ (cm^{-1})	B (cm^{-1})	β
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$	8235	17555	18765	9320	774	0,801
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-OHpy})_2]$	11824	24844	20706	13020	672	0,695
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Clpy})_2]$	9000	19170	19912	10170	805	0,833
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$	9206	19586	20000	10380	798	0,826
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$	9471	20131	20176	10660	793	0,820
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$	9500	20070	18176	10570	650	0,672
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Clpy})_2]$	9000	24368	20471	12660	656	0,678
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$	8735	18545	18235	9810	705	0,729
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_2]$	8500	18060	18000	9560	704	0,728
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$	8529	18149	18647	9620	747	0,775

Table 3
Electronic spectral data and ligand field parameters for pseudo-octahedral Ni(II) complexes

COMPLEX	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$10 Dq$ (cm^{-1})	B (cm^{-1})	β
a)					
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$	9412	15235	9412	817	0,785
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-OHpy})_2]$	9000	15000	9000	1000	0,961
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Clpy})_2]$	9647	15588	9647	825	0,792
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$	10059	16000	10059	774	0,743
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$	9760	15588	9760	786	0,755
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$	9588	15647	9588	883	0,849
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$	9294	15235	9294	892	0,856
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$	9882	15706	9882	758	0,728
b)					
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_4]$	9471	15059	9471	728	0,699

Table 4
Important ir bands and molar conductances (in methanol)

COMPLEX	$\nu_{\text{ass}}(\text{OCO})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$ (cm^{-1})	SEPARN. (cm^{-1})	$\delta(\text{OCO})$ (cm^{-1})	CONCN. (mol dm^{-3})	Λ ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1540	1445	90	675		
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$	1560	1425	135	680	$1,36 \times 10^{-3}$	39,3
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-OHpy})_2]$	1530	1400	130	670	$1,60 \times 10^{-3}$	12,6
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Clpy})_2]$	1535	1410	125	670	$1,02 \times 10^{-3}$	36,4
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$	1555	1395	160	690	$1,74 \times 10^{-3}$	24,1
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$	1520	1415	105	680	$1,08 \times 10^{-3}$	3,5
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$	1545	1415	130	670	$0,93 \times 10^{-3}$	49,7
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Clpy})_2]$	1560	1410	150	680	$0,90 \times 10^{-3}$	26,5
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$	1545	1425	120	660	$0,85 \times 10^{-3}$	25,7
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_2]$	1535	1405	130	670	$0,93 \times 10^{-3}$	38,5
$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$	1540	1410	130	670	$1,07 \times 10^{-3}$	50,2
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1510	1420	90	680		
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$	1540	1435	115	675	$0,96 \times 10^{-3}$	13,9
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Clpy})_2]$	1525	1410	115	695	$1,02 \times 10^{-3}$	15,8
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$	1530	1380	150	660	$1,44 \times 10^{-3}$	29,1
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$	1575	1420	155	700	$1,38 \times 10^{-3}$	17,3
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$	1520	1400	120	700	$1,14 \times 10^{-3}$	20,1
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$	1550	1400	150	690	$1,09 \times 10^{-3}$	26,8
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$	1535	1415	120	680	$1,17 \times 10^{-3}$	29,2
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_4]$	1560	1385	175	660	$1,01 \times 10^{-3}$	35,2

DISCUSSION

In all the nineteen complexes herein reported the metal ion is six-coordinated by the ligands. Since

the pyridine derivatives are unidentate, attention will be focused on the coordination behaviour of the acetate ion.

The analytical results support the proposed formulation of the complexes. With the exception of $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_4]$, which has a 1:2:4 stoichiometry, all the complexes have stoichiometries corresponding to 1:2:2. The colours and magnetic moments of the complexes are consistent with six-coordination of the metal ions.

The molar conductivities in methanol are well below the range accepted for 1:1 electrolytes [11,12]. Thus, although there are clear signs of dissociation, it is safe to assume that the complexes are molecular and monomeric.

The absence of any bands with frequencies above 1600 cm^{-1} , assignable to $\nu_{\text{ass}}(\text{OCO})$ in symmetrical bridging acetate groups, precludes this mode of coordination [13,14]. It seems, therefore, that in these complexes the other three modes of coordination of the acetate ion can be found.

UNIDENTATE COORDINATION

Only in the case of $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_4]$ were found bands at 1560 cm^{-1} , assignable to $\nu_{\text{ass}}(\text{OCO})$, and at 1385 cm^{-1} , due to $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$, with a separation of 175 cm^{-1} , as expected for unidentate coordination. Thus, this complex can be formulated as shown in fig. 1 in agreement with its chemical and physical properties. This behaviour contrasts with the other complex of 4-hydroxypyridine, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-OHpy})_2]$, to be discussed below. The explanation can possibly be found in the greater tendency of Ni(II) for hexacoordination with unidentate ligands.

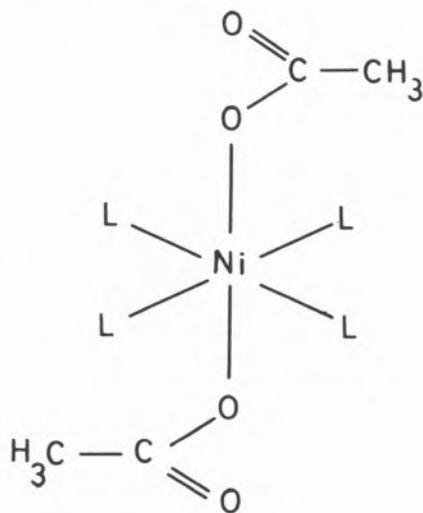


Fig. 1

ASYMMETRICAL BIDENTATE COORDINATION

This unusual coordination mode could be detected in the following four complexes: $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Clpy})_2]$, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-OHpy})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Brpy})_2]$. The carboxy-band frequencies are at $1550\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ and $1395\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ (separations $150\text{--}160\text{ cm}^{-1}$), so suggesting asymmetrical bidentate coordination of the acetate ion [13,14,15]. The complexes can be depicted as in fig. 2 to show two

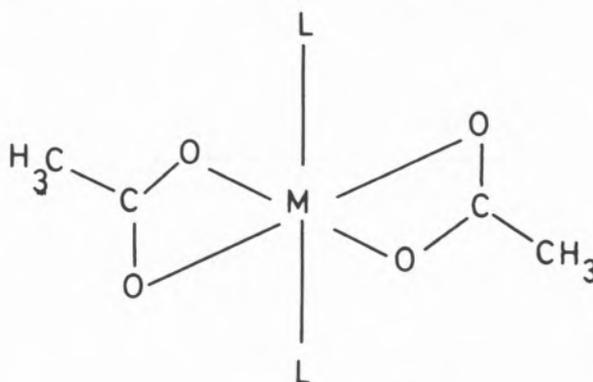


Fig. 2

equal short, and two equal long, O — M bonds. The case of $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(3\text{-Brpy})_2]$ is more doubtful: although the band separation is 150 cm^{-1} , the carboxy-bands are at 1530 cm^{-1} and 1380 cm^{-1} , frequencies significantly lower than for the other four complexes.

Taking into account the band separation, asymmetrical bidentate coordination is tentatively assigned to this complex.

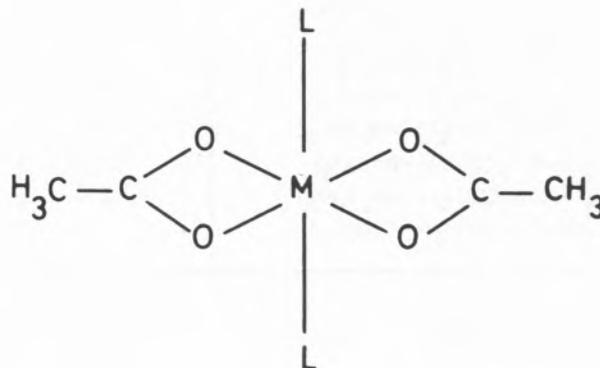


Fig. 3

SYMMETRICAL BIDENTATE COORDINATION

By the infra-red criterion all the other thirteen complexes belong to this type of acetate coordination. Their formulae can be represented by showing four equal, medium-length O — M bonds. This formulation is also consistent with their chemical and physical properties (fig. 3).

SYMMETRICAL VS. ASYMMETRICAL BIDENTATE COORDINATION

From the available data in this work it is difficult to discern what experimental factors will favour one or the other mode of acetate coordination.

For six-coordination the effective ionic radii generally accepted for Co^{2+} and Ni^{2+} are 0.74 Å (high spin) and 0.70 Å, respectively. The values are so close that no significant difference is to be expected in steric constraints for these two metal ions as far as their effective sizes are concerned.

Different lengths have been reported for the O — M bonds: two equal shorter bonds in asymmetrical bidentate complexes, four equal medium-length bonds in symmetrical, and two equal longer bonds in asymmetrical bidentate complexes [13].

If these facts are of any importance, the position and bulkiness of the substituents in the pyridine ring would be paramount in favouring one mode over the other mode of acetate coordination: possibly bulky substituents in the 2 position would favour symmetrical coordination, owing to the shorter O — M bond in the asymmetrical case, and this effect would become successively less pronounced as the substituent is moved to the 3 and 4 positions. The experimental data obtained in the present work do not confirm or negate this hypothesis.

Unfortunately all attempts at preparing complexes with 2-chloro- and 2-bromopyridine failed. This failure may be a consequence of steric hindrance from the bulkiness of the substituents. The preparation was successful with 2-amino- and 2-hydroxypyridine and in all four complexes with these molecular ligands a symmetrical bidentate acetate coordination was detected. Whether these facts relate to a smaller size of the substituent in the 2 position or to the predominance of a tautomeric form of the ligands is a question that remains unanswered.

Comparing the two complexes with 3-hydroxypyridine no reason can be given to explain the difference between the Co(II) and the Ni(II) complexes. The same can be said about the two complexes with 4-bromopyridine. In any case it is interesting to notice that asymmetric coordination appears in the Ni(II) complexes and symmetric in the Co(II) complexes but this leads nowhere because a substituent in the 4 position is expected to give the least possible steric hindrance.

The complexes which could be prepared with other substituents in the 4 position (4-hydroxy- and 4-aminopyridine) belong to the symmetrical mode of coordination. To this same mode belong the two complexes with 3-chloropyridine, and the two with 3-aminopyridine.

Since the Ni(II) complex with 4-chloropyridine could not be prepared, no comparison is possible with $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-Clpy})_2]$.

Both complexes with 3-bromopyridine seem to have asymmetrical bidentate coordination of the acetate ion in contrast with the corresponding complex with 3-chloropyridine. Whether this results from the difference in size between Br and Cl cannot be asserted with any reasonable degree of certainty.

It is vaguely possible that if the missing links in this series of complexes could be prepared, as well as some series of complexes with other pyridine derivatives, a pattern could be found for the symmetrical vs. asymmetrical bidentate coordination behaviour of the acetate ion.

Efforts are being made in this direction and will be reported in due course of time.

ACKNOWLEDGEMENT

The unfailing encouragement, help, and advice of Prof. J de O. Cabral is gratefully acknowledged, as well as the willingness of Dr. R. Perry (UMIST) in undertaking the elemental analyses. This work was carried out with the support of INIC, Lisbon (CIQ, QP/1, Linha 3).

REFERENCES

- [1] J. DE O. CABRAL, *Anais Fac. Ciênc. Porto*, **47**, 25 (1964).
- [2] J. DE O. CABRAL, M.T. MONTEIRO, *Rev. Port. Quím.*, **10**, 56 (1968).
- [3] J. DE O. CABRAL, M.F. CABRAL, *Rev. Port. Quím.*, **12**, 85 (1970).
- [4] J. DE O. CABRAL, M.T. LEITE, M.F. CABRAL, Proceedings of The XVI International Conference on Coordination Chemistry, Dublin, Ireland, R34 (1974).
- [5] M.T.P. LEITE, *Rev. Port. Quím.*, **16**, 21 (1974).

- [6] M.T.P. LEITE, J. DE O. CABRAL, *Rev. Port. Quím.*, **20**, 26 (1978).
- [7] J. DE O. CABRAL, M.F. CABRAL, M.T.P. LEITE, Proceedings of the XVIII International Conference on Coordination Chemistry, São Paulo, Brasil, 165 (1977).
- [8] J. DE O. CABRAL, M.T.P. LEITE, Proceedings of the XXI International Conference on Coordination Chemistry, Toulouse, France, 469 (1980).
- [9] M.T.P. LEITE, 5.º Encontro Anual da Soc. Port. Quím., Porto, C30.19 (1982).
- [10] H.A. FLASCHKA, "EDTA Titrations", Pergamon Press, 1959.
- [11] W.J. GEARY, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [12] STEPHEN H. WHEELER, STEVEN C. ZINGHEIM, LAWRENCE C. NATHAE, *J. inorg. nucl. Chem.*, **40**, 779 (1978).
- [13] N.F. CURTIS, *J. Chem. Soc. (A)*, 1579 (1968).
- [14] G. COLOMBINI, C. PRETI, *J. inorg. nucl. Chem.*, **37**, 1159 (1975).
- [15] M. VIDALI, P.A. VIGATO, U. CASELLATO, *J. inorg. nucl. Chem.*, **37**, 955 (1975).



PHOTOPHYSICAL PARAMETERS OF BENZENE IN THE SOLID, LIQUID AND VAPOUR PHASES

Experimental photophysical parameters of benzene molecule, contained in solid, liquid and gaseous samples, are reviewed. An analysis, of the values obtained for radiative and non-radiative rate constants of the de-excitation of the first singlet excited state, is established in terms of temperature and environment alterations.

1 — INTRODUCTION

A considerable amount of literature has been published on the behaviour of excited states of benzene molecule in its solid, liquid and vapour phases [1-5].

The major interest in the investigation of the properties of the excited state of benzene arises from its importance as a general model for studies of π , π^* excited states of more complex systems.

The lowest singlet excited state, $^1B_{2u}$, corresponds to the symmetrically forbidden band situated in the 260 nm region as a result of the transition $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$. The lowest triplet state is assigned to $^3B_{1u}$, appearing at about 3.95 eV above the ground-state and is responsible for the observed phosphorescence in highly viscous matrices [6,7].

The $^3B_{1u}$ state can transfer its energy to *cis*-butene-2 molecule from which it is possible to measure the triplet yields of benzene in fluid media, using Cundall's technique [8-11]. The results obtained with both this technique and the method of CUNDALL-PEREIRA [12] have allowed a detailed knowledge of various photophysical parameters involved in the de-excitation of benzene and derivatives, under various experimental conditions [2,4].

The photophysics of benzene has stimulated a great deal of research in the last two decades and the subject has been reviewed quite extensively [2-4,6,13]. Nevertheless a clear knowledge of the various radiative and radiationless transitions involved has not yet been achieved [14-16].

In a recent note AL-CHALABI [17] has reported some fluorescence decaytimes in solid benzene, between 278K and 173K, using a single photon counting apparatus. According to this author there is a good correlation between the fluorescence decaytimes and spectral measurements in both vapour and solid phases, which would indicate that the dipole-dipole coupling between benzene and its host is very weak or negligible. This conclusion was based on a comparison established between the fluorescence rate constant, k_{FM} , and the temperature independent internal quenching rate, k_{IM}^0 , of solid benzene at 77K, and also of benzene in EPA at 77K and of the zeroth-point vibrational level of gaseous benzene at room temperature.

In order to give an overall picture of the problem it is convenient to establish a proper comparison of the photophysical parameters measured for benzene

molecule, in the solid, liquid and vapour phases, at various concentrations and temperatures.

The experimental results of AL-CHALABI [17] were compared to results previously obtained in similar conditions by LUMB and PEREIRA [18], from which new data of k_{FM} in polycrystalline medium were estimated.

On the other hand it will be shown that further results obtained by the author [19] for dilute benzene in *n*-dodecane between 293K and 473K, are consistent with results reported elsewhere [11].

Furthermore the implications of the so-called n^2 correction, generally accepted in photolumines-

tive processes internal conversion and intersystem crossing, respectively E_{IC} and E_{TM} , discussed elsewhere [10].

From results reported in references [17] and [18] it is possible to estimate k_{FM} as a function of temperature for solid neat benzene which shows a variation from a limiting value of $3.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ below 213K up to $3.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ at 278K. This behaviour is in good agreement with results measured in dilute solutions [1,33].

Studies carried out with benzene solutions as a function of temperature [1,27] have shown that the rate constants k_{FM} , k_{TM} and, in particular, k_{IC} , increase

Table 1

Fluorescence quantum yields, (ϕ_{FM}), triplet yields (ϕ_{TM}), and fluorescence lifetimes, (τ_{FM}), of benzene molecule in different phases

Benzene phase	ϕ_{FM}	ϕ_{TM}	$\tau_{FM} \times 10^9 \text{ (s)}$
Low pressure vapour ^{a)} (Zeroth level)	0.18 ^{e)}	—	100 ^{f)}
Moderate/high pressure vapour ^{a)}	0.18 ^{g)} 0.19 ^{h)}	0.71 ^{g)} 0.85 ⁱ⁾	72 ^{j)} 80 ^{e)}
Dilute solutions ^{a)}	0.04–0.065 ^{m)}	0.07–0.24 ⁿ⁾	15–39 ^{p)}
Dilute solutions ^{b)}	0.20–0.26 ^{q)}	0.74–0.80 ^{q)}	115–120 ^{q)}
Dilute solutions ^{c)}	0.37 ^{r),s)}	—	100 ^{r),s)}
Neat benzene ^{d)}	0.29 ± 0.03 ^{t)}	0.71 ± 0.03 ^{t)}	—
Neat benzene ^{d)}	0.22 ± 0.01 ^{u)}	0.78 ± 0.01 ^{u)}	83.7 ^{u)}

a) Data at room temperature; b) At 77K in rigid glasses; c) In gaseous matrices at 12K; d) At 170K; e) Ref. [25]; f) Ref. [26]; g) Ref. [27]; h) Ref. [28]; i) Ref. [29]; j) Ref. [30]; l) Ref. [31]; m) See ref. [11]; n) Ref. [32]; p) Ref. [33]; q) Ref. [2]; r) Ref. [15]; s) Ref. [34]; t) See ref. [18]; u) See ref. [17].

cence studies, [20,21] are critically discussed in terms of recent work reported in the literature [22-24].

2 — RESULTS AND DISCUSSION

The fluorescence quantum yields, ϕ_{FM} , the triplet yields, ϕ_{TM} and the fluorescence lifetimes, τ_{FM} , obtained for benzene photophysics, by various authors, under different conditions, are shown in Table 1.

In Table 2 we illustrate the calculated values of k_{FM} and of the intersystem crossing rate constant, k_{TM} , and also the activation energies for the non-radia-

upon temperature, which implies that ϕ_{FM} , and ϕ_{IC} and ϕ_{TM} are temperature dependent.

In condensed medium, at temperatures below 173K, the fluorescence quantum yield approaches a value which is similar to that obtained in gaseous samples at room temperatures (0.18-0.26), except for the value of ϕ_{FM} reported by GIBSON and co-workers [34] that was estimated by an indirect method.

The decrease of k_{IC} at lower temperatures is the responsible for the observed limiting value of 100 ns (within ±20%) similar to the lifetime of vapour samples at room temperature, in which the internal conversion $S_1 \rightarrow S_0$ is unimportant.

In the present discussion we shall not consider the photophysical parameters of concentrated samples

Table 2

Values of k_{FM} , k_{TM} of benzene molecule under various conditions, and activation energies for internal conversion ($S_1 \rightarrow S_0$) and intersystem crossing ($S_1 \rightarrow T_1$)

Benzene phase	$k_{FM} \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$k_{TM} \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$E_{IC}(\text{eV})$	$E_{TM}(\text{eV})$
Low pressure vapour ^{a)} (Zeroth level)	2.2 ^{e)}	7.8 ^{f)}	0.31 ^{g)}	—
Moderate/high pressure vapour ^{a)}	2.8 ^{h),i)}	9.8 ^{h),i)}	0.40 ^{h)}	0.04 ^{h),i)}
Dilute solutions ^{a)}	1.5–1.8 ^{j)}	7 ± 1 ^{j)}	0.25–0.37 ^{j)} 0.24 ^{l)}	—
Dilute solutions in rigid glasses ^{b)}	1.6–1.8 ^{g)}	6.7 ^{q)}	—	—
Dilute solutions ^{c)}	3.70 ^{m)}	6.3 ^{m)}	—	—
Neat benzene ^{d)}	3.4–3.8 ^{n),p)}	8.4 ^{n),p)}	0.26 \pm 0.02 ^{n),p)}	—
Neat benzene ^{d)}	2.6 ⁿ⁾	9.3 ⁿ⁾	—	—

a) Data at room temperature; b) At 77K; c) In gaseous matrices at 12K; d) At 170K; e) See ref. [26]; f) See ref. [25]; g) See ref. [2]; h) See ref. [27]; i) See ref. [30]; j) See ref. [11]; l) See ref. [19]; m) See ref. [15]; n) See ref. [17]; p) See ref. [18].

in regions of low viscosity where fluorescent excimers are produced [35,36]. Upon an increase in viscosity the formation of intermolecular excimers is prevented, this explaining the absence of the excimer band in the neat solid benzene [18,37]. This was also confirmed with experiments carried out in our laboratory [19], from 293K down to 273K, showing a drastic decrease in the excimer band of neat benzene in a very narrow range of temperature, near 279K.

The variation of k_{FM} , k_{TM} and k_{IC} vs temperature was measured for solid, liquid and gaseous samples, in which a slight variation of k_{FM} and k_{TM} and a large variation of k_{IC} were found [2,27]. A similar behaviour was shown for dilute solutions of toluene [10], although, in this case, k_{FM} is invariant.

In the case of gaseous benzene, at moderate pressures ($p \sim 10$ torr), using results of DUNNICLIFF [27] and of LOCKWOOD [30], between 293K and 393K, an activation energy for intersystem crossing of 0.04 eV was estimated. The variation of k_{FM} is less marked (from $2.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ at 293K to $3.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ at 393K), while the variation of k_{IC} shows an activation energy of 0.4 eV.

The results of Table 2 show that it is reasonable to establish an activation energy, within the range 0.26–0.40 eV, for the non-radiative channel $S_1 \rightarrow S_0$.

The results were obtained from the variation, of the quantum deficit $\Phi_{IC} = 1 - (\phi_{FM} + \phi_{TM})$, with temperature, in the various phases. The activation energy E_{IC} falls within the interval of 3000 cm^{-1} which is the accepted channel 3 threshold [2,16,18].

Several tentative explanations for channel 3 have been put forward but a proper and definitive experiment to its identification is still lacking. CALLOMON and co-workers, using absorption line broadening experiments [16] have suggested that the channel 3 is due to a vibrationally activated transition from ${}^1B_{2u}$ to a (π, π^*) state. Solvent studies carried out for benzene solutions show that k_{IC} values support a possible ${}^1(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^1(\sigma, \pi^*)$ mechanism [11]. The hypothesis of the existence of a physical isomer distorted into a metastable non-planar form by out-of-plane vibrations [13,14] and a tunneling effect model [38] have also been proposed to explain the channel 3 in benzene.

A channel 3 threshold of $2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ was established by SUMITANI and co-workers [25] for gaseous benzene at very low pressures, who have attributed to internal conversion the dominant decay route at high excess energies.

An important result observed from the analysis of the tables is the non validity of the introduction of n^2 in the theoretical expression of STRICKLER and BERG [39]. CUNDALL and PEREIRA [33] have measu-

red k_{FM} of a large variety of benzenoid compounds and concluded that the expression $\tau_{FM}^0 = \tau_{FM} \times n^2$ is reasonably valid, except for benzene solutions in which a slight increase with temperature is shown for k_{FM} . This was also demonstrated to be the case in the solid [17,18] and vapour phases [27,30].

It is obvious from the results of Tables 1 and 2 that k_{FM} in condensed medium is far from being n^2 times larger than in vapour phase except for the results reported by GIBSON and co-workers [15,34], but this is not surprising because the authors have used the expression $k_{FM} = k_{FM}^0 n^2$ to estimate ϕ_{FM} in the glassy environment. The same expression was used by LUMB and AL-CHALABI [40] for calculating ϕ_{FM} of solid benzene samples at low temperatures, and this could explain the discrepancies between ϕ_{FM} reported in references [17] and [18].

Radiative lifetime anomalies in benzene were also reported by GREGORY and HELMAN [41] and discussed by BIRKS [14]. Higher order terms neglected in deducing the theoretical expression of Strickler and Berg may explain the anomaly in cases of forbidden or weak transitions, as it is the case of the transition $^1A_{1g} - ^2B_{2u}$ in benzene. HIRAYAMA and LIPSKY [22] have reviewed the role of refractive index correction in vapour and in liquid solutions and have shown that k_{FM} of 9-methylanthracene depends on n^2 , as follows

$$\tau_r(\text{vapour})/\tau_r(\text{solution}) = n^2$$

in which $\tau_r = 1/k_{FM}$ is the radiative lifetime.

They have proposed that the above ratio holds in cases where the experimental integrated area under the absorption curve is independent of the medium. The same result was later established for DPA and other molecules in various solvents [24], making use of an integrated sphere to avoid the need for geometrical refractive index corrections [21,23].

It should be pointed out that results here reviewed for benzene are not consistent with an n^2 dependence of the radiative rate constant, although the experimental integrated area under the absorption curve is not dependent on the solvent, as demonstrated by EASTMAN and REHFELD [42]. Some other factors, as internal reflection, diffuse reflectance in non-transparent samples and photoselection of the emission due to instrumental artifacts [43,44] can cause experimental errors on the measured values of ϕ_{FM} . However the experimental results reported for benzene, by so many authors in a large variety of conditions, are always consistent, with ϕ_{FM} approa-

ching 0.20-0.25 at low temperatures or at moderate pressures, which seems to discard any possible source of error due to experimental considerations.

Received 4. August. 1983

ACKNOWLEDGMENTS

Thanks are due to INIC (Instituto Nacional de Investigação Científica) and NATO for financial facilities, and to Prof. R.B. Cundall for many helpful discussions.

REFERENCES

- [1] L.C. PEREIRA, Ph. D. Thesis, University of Nottingham (1972).
- [2] R.B. CUNDALL, D.A. ROBINSON, L.C. PEREIRA, "Advances in Photochemistry", eds., J.N. PITTS, Jr., G.S. HAMMOND and K. GOLLNICK, **10**, John Wiley, New York (1977) pp. 147-219.
- [3] C.S. PARMENTER, *Advances in Chemical Physics*, **22** (1972).
- [4] R.B. CUNDALL, S. MC OGILVIE, "Organic Molecular Photophysics", ed. J.B. BIRKS, Wiley-Interscience, London, vol. 2 (1977) pp. 33-93.
- [5] LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA, Doctoral Thesis, University of Lisbon (1982).
- [6] J.B. BIRKS, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, London (1970).
- [7] S.P. MC GLYNN, T.A. AZUMI, M. KINOSHITA, "Molecular Spectroscopy of the Triplet State", Prentice-Hall, New Jersey (1969).
- [8] R.B. CUNDALL, T.F. PALMER, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1211 (1960).
- [9] R.B. CUNDALL, A.S. DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1151 (1966).
- [10] R.B. CUNDALL, L.C. PEREIRA, D.A. ROBINSON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **69**, 701 (1973).
- [11] R.B. CUNDALL, L.C. PEREIRA, *Chem. Phys. Letters*, **18**, 371 (1973).
- [12] R.B. CUNDALL, L.C. PEREIRA, *Chem. Phys. Letters*, **16**, 371 (1972).
- [13] J.B. BIRKS, "Organic Molecular Photophysics", ed. J.B. BIRKS, Wiley-Interscience, London, vol. 1 (1973) chap. 1.
- [14] J.B. BIRKS, *Zeitschrift für Physikalisch Chemie Neue Folge*, **101**, 91-104 (1976).
- [15] E.P. GIBSON, ANTONY J. REST, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 109 (1981).
- [16] J.H. CALLOMON, J.E. PARKIN, R. LOPEZ-DELGADO, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 125 (1972).
- [17] A.O. AL-CHALABI, *Chem. Phys. Letters*, **70**, 371 (1980).
- [18] M.D. LUMB, L.C. PEREIRA, "Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting", eds. D.L. HORROCKS, and C.T. PENG, Academic Press, New York (1971) pp. 239-249.
- [19] L.C. PEREIRA, HEITOR S. ALMEIDA, NELSON ALMEIDA, 4.º Encontro Nacional de Química, Lisbon, 1981.
- [20] C.A. PARKER, "Photoluminescence of Solutions", Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968).

- [21] J.N. DEMAS, G.A. CROSBY, *J. Phys. Chem.*, **75**, 991 (1971).
- [22] S. HIRAYAMA, D. PHILLIPS, *J. Photochem.*, **12**, 139 (1980).
- [23] F. BUSSELLE, N.D. HAIG, C. LEWIS, *Chem. Phys. Letters*, **72**, 533 (1980).
- [24] R.A. LAMPERT, S.R. MEECH, J. METCALFE, D. PHILLIPS, A.P. SCHAAP, *Chem. Phys. Letters*, **94**, 137 (1983).
- [25] M. SUMITANI, D. O'CONNOR, Y. TAKAGI, N. NAKASHIMA, K. KAMOGAWA, K. YOSHIHARA, *Chem. Phys. Letters*, **97**, 508 (1983).
- [26] K.G. SPEARS, S.A. RICE, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5561 (1971).
- [27] K. DUNNICLIFF, Ph. D. Thesis, University of Nottingham (1971).
- [28] M.G. ROCKLEY, *Chem. Phys. Letters*, **50**, 427 (1977).
- [29] L.M. HALL, T.F. HUNTER, M.G. STOCK, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 619 (1979).
- [30] J.R. LOCKWOOD, Ph. D. Thesis, University of Nottingham (1974).
- [31] G.S. BURTON, H.E. HUNZIKER, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3302 (1970).
- [32] R.B. CUNDALL, L.C. PEREIRA, D.A. ROBINSON, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 253 (1972).
- [33] R.B. CUNDALL, L.C. PEREIRA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 1152 (1972).
- [34] E.P. GIBSON, R. NARAYANAWAMY, A.J. REST, K. SALISBURY, *J. Chem. Com.*, 925 (1979); E.P. GIBSON, G.R. MANT, R. NARAYANASWAMY, A.J. REST, S. ROMANO, K. SALISBURY, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**, 1179 (1979), in nitrogen matrices.
- [35] J.B. BIRKS, C.L. BRAGA, M.D. LUMB, *Proc. Roy Soc.*, **A283**, 83 (1965).
- [36] R.B. CUNDALL, D.A. ROBINSON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 1133 (1972).
- [37] M.D. LUMB, C.L. BRAGA, L.C. PEREIRA, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1992 (1969).
- [38] S.J. FORMOSINHO, J. DIAS DA SILVA, *Mol Photochem.*, **6**, 409 (1974).
- [39] S.J. STRICKLER, R.A. BERG, *J. Chem. Phys.*, **37**, 814 (1962).
- [40] M.D. LUMB, A.O. AL-CHALABI, *Chem. Phys. Letters*, **11**, 365 (1971).
- [41] T.A. GREGORY, W.P. HELMAN, *J. Chem. Phys.*, **56**, 377 (1972).
- [42] J.W. EASTMAN, S.J. REHFELD, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1438 (1970).
- [43] L.C. PEREIRA, M.M.S. PINHEIRO, M.E.C. DIAS, *Portgal Phys.*, **11**, 203 (1980).
- [44] M. ALMGREN, *Photochem. Photobiol.*, **8**, 231 (1968).

RESUMO

Parâmetros fotofísicos da molécula de benzeno nas fases sólida, líquida e gasosa

São revistos os parâmetros fotofísicos da molécula de benzeno, contida nas fase sólida, líquida e gasosa. É feita uma análise crítica sobre os valores obtidos para os parâmetros referentes à desexcitação do primeiro estado singuleto excitado, em termos da variação da temperatura e da natureza do meio que contém a amostra.



THE ADSORPTION OF ISOQUINOLINE AT THE Hg/AQUEOUS ALKALINE SOLUTION INTERFACE (1)

A semiautomatic system to measure differential capacity-potential curves has been used to study the adsorption of isoquinoline from alkaline solutions. The results indicate that isoquinoline adsorbs on Hg in three possible orientations depending on the values of electrode potential and solute concentration. A transition between two vertical orientations is identified. The results confirm proposed orientations of adsorbed isoquinoline.

* Present address University of Strathclyde, 204 George Street, Glasgow, G1 1XW

** Present address Departamento de Química, Faculdade de Ciências, 4000 Porto-Portugal

(1) Part of this paper was presented at the 3rd "Reunião Nacional de Electroquímica" in Coimbra-Portugal between 29th June 1981 and 1st July 1981.

1 — INTRODUCTION

The adsorption of organic molecules that can undergo a reorientation as the result of changes in an externally applied electrical field has recently been the subject of several researches. GIERST *et al.* [1] made some important observations about the inhibitory effects of adsorbed quinoline on electron transfer reactions. They suggested that reorientation of the adsorbed molecules occurred as the electrode potential was made more negative or as the solute concentration was increased. Later, using ellipsometry, HUMPHREYS and PARSONS [2] observed that two optically different adsorbed films could be identified which they attributed to the existence of different, potential-dependent orientation of the adsorbed molecules. The transition between the limiting orientation was suggested to be sharp in the case of isoquinoline. The adsorption of isoquinoline seemed then to provide an interesting system to be studied by measurements of the differential capacity since the only work published so far was the qualitative analysis of LOVRECEK and CIPRIS [3].

2 — EXPERIMENTAL

Solutions — a stock solution saturated with isoquinoline ($\sim 3 \times 10^{-3}$ M) was prepared by adding an excess of solute to a previously degassed 0.25 M aqueous solution of KOH. After being shaken to form an emulsion, the solution was left overnight to equilibrate and separate. The separation was never complete and the solution was therefore filtered to remove isoquinoline in suspension.

Differential capacity — Differential capacities were obtained with an automatic a.c. bridge based on Phase Sensitive Detection. A logging system was used to output all information onto tape for off-line computational analysis.

Details of the complete system are given in reference 4.

3 — RESULTS

3.1 — DETERMINATION OF THE PZC

Drop time measurements were used to determine the pzc for all solutions. The use of a streaming electrode did not give reproducible results, probably because compositional equilibrium was not attained at the surface of the electrode. Similar cons-

traints presumably affect drop time measurements, especially those with the most dilute solutions, but the observed reproducibility of the measurement and of the values of the pzc was found to be better. Table 1 contains all the pzc values obtained after polynomial fitting of the results. Within the general precision (± 10 mV) there is a shift of pzc to less

Table 1
Potentials of zero charge over the entire range of isoquinoline concentrations

$10^2 c/c_{\text{satd}}$	$E_{\text{pzc}}(\text{SCE})$
	V
0.4	$0.44_1 \pm 0.01$ V
0.8	0.44_2 "
1.2	0.44_0 "
1.6	0.43_8 "
2.0	0.42_5 "
2.8	0.41_0 "
4.0	0.38_5 "
8.0	0.36_2 "
10.0	0.32_6 "

negative values as the concentration of isoquinoline increases. With the lowest concentration, the values of pzc obtained are very close to those of the base electrolyte. The positive shift of the pzc for the higher concentrations does not only indicate the occurrence of adsorption but also indicates an average orientation of the dipole of the adsorbed molecule with the positive end towards the electrode surface. The presence of adsorption at all concentration is indicated by the systematic decrease of the drop-times compared with the values for the base electrolyte but the scatter in the data did not permit a thorough analysis.

3.2 — DIFFERENTIAL CAPACITY

Fig. 1 shows the differential capacity-potential relationships obtained over the entire range of concentrations. The a.c. frequency throughout was 492 Hz. The presence of adsorbed isoquinoline is indicated by the decrease in capacity with concentration. As is evident in fig. 1 the range of potentials over which the adsorption occurs depends on the concentration of the isoquinoline. For low concentration, i.e. 0.4 to 1.6% of the saturation value, the dependence of the differential capacity on potential and on concentration is similar to that with other

organic compounds [5]. When the concentration was increased above 1.6% of saturation a marked change in the capacity occurred at negative potentials. At a concentration of 2% of saturation a "pit" is observed which is followed by a sharp process resembling desorption. With further increase in concentration the capacity drops to very low values where it remains constant until a sharp transition occurs. The potential at which this process occurs is displaced to more negative values as the concentration is further increased. With further increase in the concentration, another significant change in the capacity occurs. In the anodic region an adsorption-desorption type peak develops and in the cathodic region an abrupt decrease in capacity, which remains constant and independent of E and concentration.

4 — DISCUSSION

The classic way to study adsorption is to establish a model by the assignment of an isotherm. This usually requires the determination of the interfacial tension or the Parsons auxiliary quantity, ξ , as a function of either the electrode potential or charge and of the solute activity. Given the difficulty in obtaining accurate and reproducible drop times, the adsorption of isoquinoline will be discussed on the basis of the dependence of the differential capacity on the solution composition and electrode potential.

Aromatic compounds usually adsorb on charged mercury electrodes with the rings parallel (co-planar) to the metal interface. It has been proposed [5] that such orientation is due to electrostatic interactions between the ring π electrons and the charged electrode surface. It would follow that with increase in anodic charge these attractive interactions would get stronger thus increasing the degree of adsorption. Correspondingly, increasing negative charge on the electrode will tend to reduce the degree of adsorption and at sufficiently high negative charges desorption will be complete. For solutions of isoquinoline at concentration $< 2\%$ of saturation, the dependence of the capacity on potential and concentration indicates that the adsorption of isoquinoline is, in general, similar to that of other aromatic compounds, the molecules being adsorbed in a flat orientation as proposed by GIERST *et al.* [1,6]. The results of HUMPHREYS and PARSONS [2] also con-

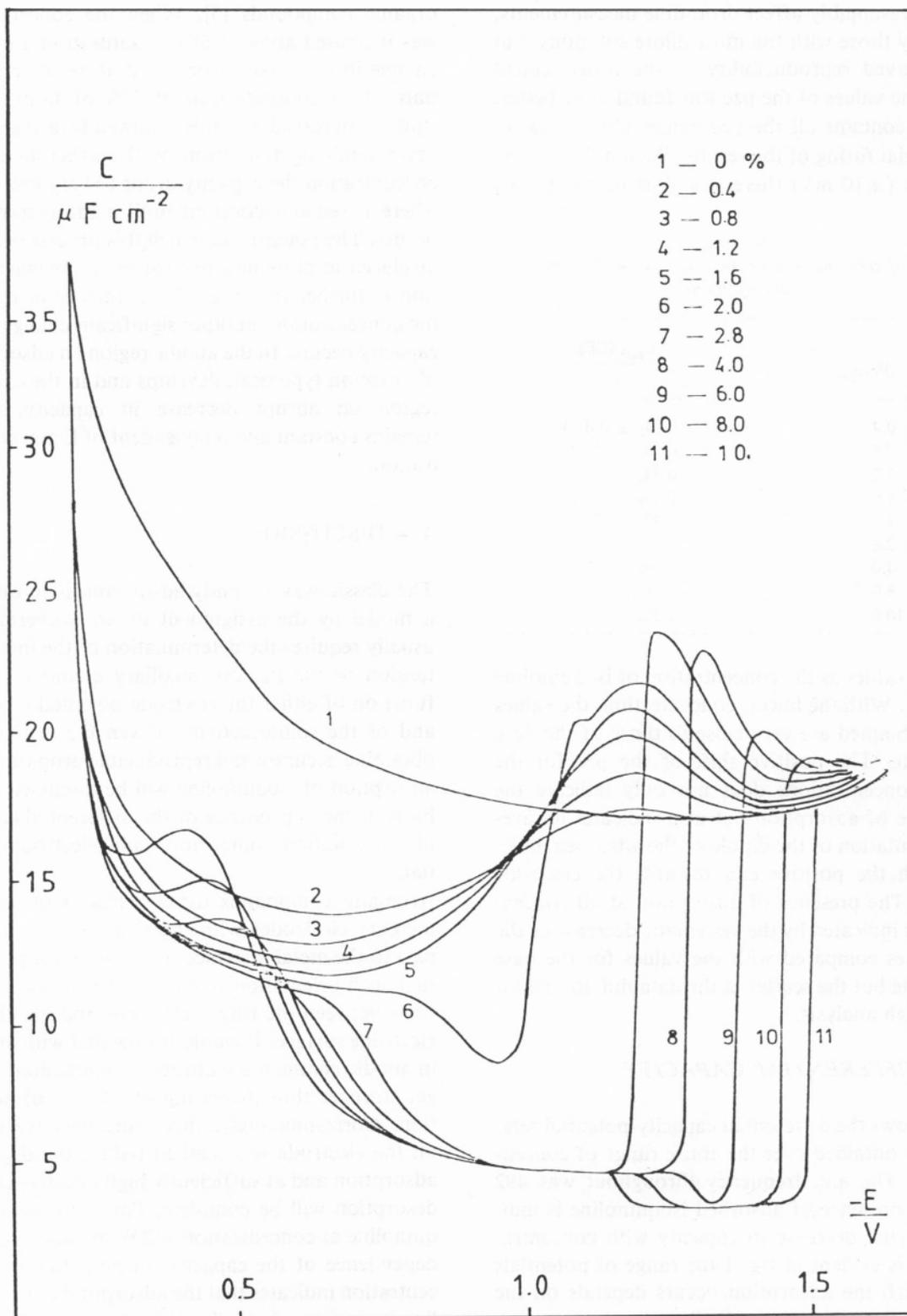


Fig. 1
Differential capacity curves for the systems Hg/isoquinoline
0.25 KOH

firm that to be the likely orientation of the molecules at low bulk concentration. Further support for this orientation is indicated by the virtual independence of the pzc on concentration in the range 0 to 2% of saturation. The dipole moment of isoquinoline is 8.67×10^{-30} Cm and the virtual independence of the pzc on concentration is evidence that such dipoles have a very small component in the direction perpendicular to the surface which is consistent with a flat orientation of the molecule. The capacity curves obtained are very similar to those obtained with naphthalene [7] which is generally agreed to adsorb with the aromatic rings co-planar with electrode surfaces. The decrease in capacity with increasing concentration is attributed to a decrease in the local permittivity as the result of increasing coverage of adsorbate.

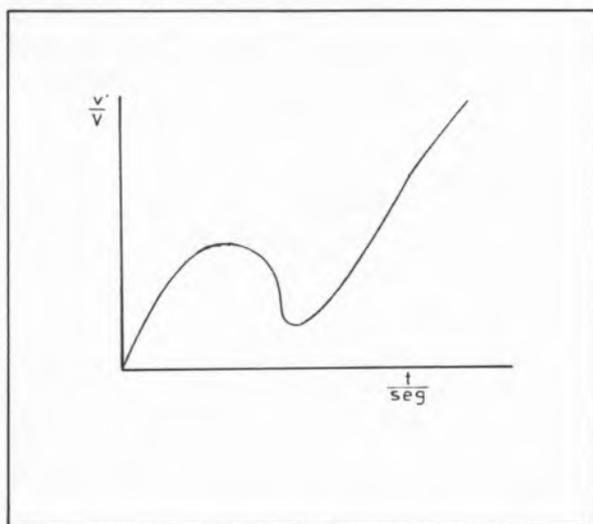


Fig. 2
Out of phase component of the a.c. current

As the bulk concentration of isoquinoline is raised above a threshold value, which for the present condition is between 2.5 and 3% of saturation, and at sufficiently negative potentials, a significant decrease in capacity occurs reaching an almost constant value of $4.5 \mu\text{F cm}^{-2}$. At these concentrations the pzc shifts to more positive values, indicating that some of the adsorbed molecules have assumed a different orientation at least at the uncharged electrode. This new orientation has to be such that the dipole moment of the molecule has a component in a direction perpendicular to the electrode surface. This can be achieved with several different orientations of the molecule. However, the fact that the

capacity reaches a constant value independent of the bulk concentration and electrode potential suggests that the interphase has reached an invariant composition. This is consistent with the formation of a monolayer of adsorbed molecules as has been proposed for the case of quinoline by BORDI and PAPESCHI [6] and for isoquinoline by GIERST [1]. The capacity indicates that the transition between the flat and upright orientations is gradual which is confirmed by ellipsometry [2,7]. It has been proposed [1,2,6] that the orientation of the molecules in the monolayer is with carbons 4 and 5 nearest to the surface (fig. 3) which corresponds to a thickness of 0.6 nm, cf 0.14 nm for the flat orientation. This variation in thickness could also explain the significant drop in the differential capacity. Estimating the permittivity of the adsorbed monolayer as the

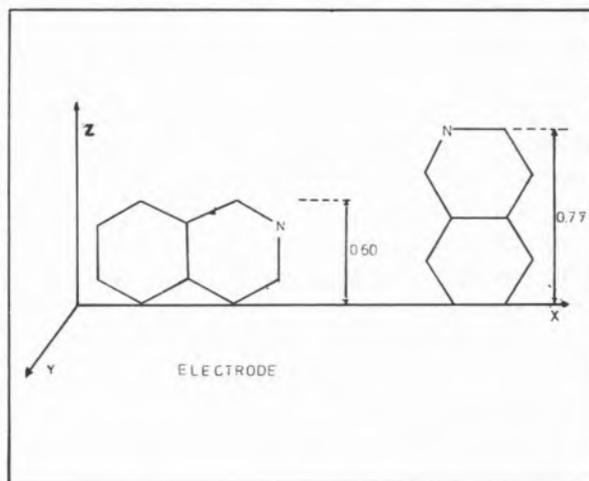


Fig. 3
Orientation of isoquinoline molecules with the corresponding thicknesses in nm

square of the refractive index of isoquinoline ($\epsilon = n_r^2 = 2.62$), the capacity of a parallel plate condenser 0.6 nm thick would be $3.9 \mu\text{F cm}^{-2}$. This is in good agreement with the observed value of $4.5 \mu\text{F cm}^{-2}$ and may be confirmation of the orientation proposed. According to HUMPHREYS and PARSONS [2], the monolayer organisation of the molecules in such a stacked array is stabilized by the simultaneous effect of the applied electric field and by short range attractive lateral forces between the adsorbed molecules. The capacity confirms that the potential range of stability of the monolayer is between -0.8 and -1.3 V (SCE), depending on the concentration as was found by HUMPHREYS and

PARSONS [2]. Thus, along the capacity curve in the anodic region, there will be a displacement of the surface equilibrium from molecules adsorbed with the rings co-planar to the surface towards others with a vertical 4-5 orientation. This displacement of the equilibrium is brought about by the combined effect of the increase in chemical potential in solution and the repulsive interactions between the electrode charge and π electrons of the adsorbate eventually producing complete coverage in the stacked form. The abrupt decrease in the capacity of this monolayer of adsorbed molecules observed at higher concentrations and its independence on further variation of concentration or potential are evidence that the adsorbed monolayer has assumed a different structure. HUMPHREYS and PARSONS [2] found that the transition was very sharp which is attributed to a total lock of attractive interactions between both orientations. The drop in capacity is not so sharp and DC polarography confirms that the transition on an expanding trop is not a step function of potential. The destruction of the second structure occurs at more negative potentials with the extremely sharp "desorption". Similar types of abrupt transitions in the capacity have been observed for other systems, such as uracil [8], camphor [9] and tribenzylamine [10] and attributed to a surface condensation process. According to DAMASKIN [11], the occurrence of an abrupt transition in the capacity followed by sharp desorption with the desorption potential moving towards more cathodic values as the concentration is increased is evidence for a "condensation" process possibly associated with reorientation of the adsorbed molecules. Reorientation of the isoquinoline molecule has been proposed by GIERST [1] to explain the inhibitory properties of the adsorbed layers and assumed by HUMPHREYS and PARSONS [2] to explain the abrupt variation of the optical parameters. The third orientation requires the dipole moment to be almost fully aligned with the electric field and with carbons 6 and 7 the nearest atoms to the surface. This corresponds to a different thickness (fig. 3) of the monolayer (0.77 nm according to HUMPHREYS and PARSONS [2]) and to a capacity of $3.0 \mu\text{F cm}^{-2}$ which when compared with the experimental value of $3.5 \mu\text{F cm}^{-2}$ is striking support for the proposed orientation. The alignment of the dipoles with the field may introduce some repulsive interactions between the molecules but the new stacking array may be stabilised

by the favourable interaction of the nitrogen end of the molecule with the solvent and by other short-range dispersive forces. The sudden drop in capacity is not observed with quinoline [6,12] because the orientation with carbon atoms 4-5 nearest to the surface also corresponds to an alignment of the dipole with the field. The behaviour of isoquinoline molecules is a good example of the importance of electrostatic interactions either with or induced by the electric field. The projected areas of the isoquinoline molecule in both upright orientations are different, thus leading to different saturation coverages. According to GIERST [12], those amounts are respectively $6.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ and $8.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ for the 4-5 and 6-7 orientations. It follows, therefore, that the transition from one to the other must occur with concomitant adsorption. The kinetics of the transition has been extensively studied by GIERST and collaborators [13,14] on the bases of orientations here proposed to explain the behaviour of the differential capacity.

Recebido 27. Outubro. 1983

ACKNOWLEDGMENTS

One of us F.S. acknowledges the financial support of Gulbenkian Foundation (Lisbon) and INIC (Lisbon).

REFERENCES

- [1] L. GIERST, J. CHEVALET, F. RONELLI, J.D. LAMBERT, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 201 (1972).
- [2] M.W. HUMPHREYS, R. PARSONS, *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 369 (1977).
- [3] R. LOVRECEK, D. CIPRIS, *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 44 (1966).
- [4] A. FERNANDO SILVA, Ph D. Thesis (Southampton) 1981.
- [5] B.B. DAMASKIN, O.A. PETRII, V.V. BATRAKOV, in "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", Plenum, N.Y., (1971).
- [6] S. BORDI, G. PAPESCHI, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 297 (1969).
- [7] P.J. PARSONS, Ph D. Thesis (Southampton) to be published.
- [8] V. BRABEC, SHERRIL D. CHRISTIAN, G. DHYHURST, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 389 (1977).
- [9] K.G. BARIKARIKHAR, S. SATHYANARAYANA, *J. Electroanal. Chem.*, **24**, 333 (1970).
- [10] J. KUTA, I. POPISIL, I. SMOLER, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 169 (1979).
- [11] B.B. DAMASKIN, N.K. AKHEMETOV, *Elektrokhimiya*, **15**, 169 (1969).
- [12] L. GIERST, private communication,
- [13] C. BUSS-HERMAN, N. VANLAETHEM-MEUREE, G. QUARRIN, L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.*, **123**, 21 (1981).
- [14] G. QUARRIN, C. BUSS-HERMAN, L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.*, **123**, 35 (1981).



4,5-DIMETHYL-2-HYDROXYACETOPHENONE OXIME AS AN ANALYTICAL REAGENT: GRAVIMETRIC ESTIMATION OF PALLADIUM(II), COPPER(II), NICKEL(II), COBALT(II) AND TITANIUM(IV)

4,5-Dimethyl-2-Hydroxyacetophenone oxime is found to be good reagent for the gravimetric estimation of palladium(II), copper(II), nickel(II), cobalt(II) and titanium(IV). By suitable adjustment of pH and using appropriate masking agent, wherever necessary, these metal ions are estimated in the presence of large number of foreign ions. Composition of the complexes is 1:2 (metal:ligand) for Pd(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II), and 1:1 (metal:ligand) for Ti(IV) as determined by elemental analyses and by modified continuous variation method.

1 — INTRODUCTION

The survey of literature reveals that 4,5-dimethyl-2-hydroxyacetophenone oxime (DMHAO) has not been used as a gravimetric reagent. During the present studies, DMHAO is successfully employed for the gravimetric determination of Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ti(IV) ions and their separation from one another. Interference due to several foreign ions is also studied.

2 — EXPERIMENTAL

The reagent DMHAO was synthesised as reported earlier [1]. Standard stock solution of metal ions were prepared by dissolving AnalaR grade samples of the corresponding metal salt (palladium chloride, copper sulphate, nickel ammonium sulphate, cobalt chloride and potassium tityloxalate). The solution of titanium was prepared by digesting pure potassium tityloxalate in concentrated sulphuric acid and then diluted with distilled water. The metal ions were standardised gravimetrically [2] (Nickel and palladium as dimethylglyoximate, Copper as cuprous thiocyanate, Cobalt as anthranilate and Titanium as 5,7-dibromo-8-hydroxyquinolate). The solutions of all the foreign ions were prepared from B.D.H. reagents. Buffers of different pH values were prepared by mixing suitable amounts of $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ and $\text{CH}_3\text{COOH-CH}_3\text{COONa}$.

2.1 — PROCEDURE

A known quantity of standard solution of Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) or Ti(IV) ion was taken in 400 ml beaker separately, diluted to 150-200 ml. The pH of the solution was adjusted between 2.0-4.5, 2.5-9.0, 5.0-8.5, 8.0-9.0 and 6.5-8.5 for Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ti(IV) respectively by using suitable buffers. The alcoholic solution of the reagent (1%) was then added to the hot solution ($\sim 70^\circ\text{C}$) with constant stirring (the solution of the reagent was added according to the metal ion taken for example, for ~ 6 mg 5 ml, ~ 10 mg 10 ml and ~ 40 mg 40 ml of the reagent was added. The coloured precipitate (yellow, buff, green, pink and orange of Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ti(IV) complexes respectively) was digested on the water bath for about 30 minutes. The precipitate was filtered through sintered glass crucible G-4,

washed 4-6 times with warm water followed by two washings with aqueous ethanol (20-30 %) and dried to constant weight at 100-120°C in an oven. The conversion factor (metal/metal complex) is 0.2301, 0.1514, 0.1415, 0.1420 and 0.1850 for (Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ti(IV) ions respectively. The results are reported in Table 1.

Table 1
Gravimetric Estimation of Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ti(IV)

Metal taken (mg)	Precipitate (mg)	Metal found (mg)	Error (%)
<i>Pd(II)</i> (pH 2.4—4.5; 3.0*; C.F. 0.2301)			
6.00	26.2	6.02	+0.32
10.00	43.6	10.03	+0.30
20.00	86.8	19.97	-0.15
30.00	131.0	30.14	+0.50
40.00	174.2	40.08	+0.20
<i>Cu(II)</i> (pH 2.5—9.0; 3.0*; C.F. 0.1514)			
6.35	42.2	6.39	+0.60
9.53	63.0	9.54	+0.10
19.06	126.2	19.11	+0.30
25.40	167.6	25.37	-0.10
31.80	211.4	31.85	+0.10
<i>Ni(II)</i> (pH 5.0—8.5; 6.0*; C.F. 0.1415)			
5.85	41.2	5.83	-0.30
11.70	82.6	11.69	-0.10
23.40	165.6	23.43	+0.15
31.20	220.6	31.21	+0.03
46.80	331.4	46.89	+0.20
<i>Co(II)</i> (pH 8.0—9.0; 8.5*; C.F. 0.1420)			
7.32	51.8	7.36	+0.60
14.64	103.8	14.74	+0.60
21.96	155.4	22.07	+0.50
29.28	206.0	29.25	-0.10
36.60	259.4	36.84	+0.60
<i>Ti(IV)</i> (pH 6.5—8.5; 7.0*; C.F. 0.1850)			
6.03	32.4	5.99	-0.60
14.07	75.8	14.02	-0.40
18.09	97.8	18.09	±0.00
24.12	130.8	24.20	+0.30
32.16	174.0	32.19	+0.10
* pH for Estimation C.F. Conversion Factor			

2.1.1 — DETERMINATION OF METAL IONS IN A MIXTURE

There is a marked difference in the pH value for precipitation of these cations. Hence this property was used for the precipitation of the two metal ions in the same solution. The different mixtures of Cu(II)/Pd(II) and Ni(II), Co(II) or Ti(IV) were prepared. The Cu(II) or Pd(II) was precipitated first at pH 2.5 or 3.0 respectively and from the filtrate Ni(II), Co(II) or Ti(IV) was precipitated by the addition of more reagent and adjusting the pH at 6.0, 8.0 or 6.5 respectively as above. The values obtained are well within the experimental error. Generally 0.5 % error is exempted in gravimetric estimations, which is written here as experimental error.

3 — INTERFERENCE

Interference due to foreign ions in the estimation of these metal ions with DMHAO was studied. The procedure followed was the same as in the absence of foreign ions with some modifications.

In the case of palladium(II), the interference due to Cu(II) and Fe(II) was removed by using EDTA and tartaric acid (about four-six times excess w.r.t. metal ion conc. of the masking agent was added) respectively. Excess (10-15 times) of cations like, Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Mn(II), Bi(III), Sb(III), As(III), Mo(VI), U(VI) and sufficiently large excess of anions like, Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , citrate and tartrate do not interfere at pH 2.5. In the case of copper(II), the interference of the foreign ions was removed by suitable adjustment of the pH. Excess of the cations (10-15 times) such as Fe(II), Fe(III), Bi(III), Sb(III), As(III) at pH 3.0, Ni(II), Co(II) at pH 3.5 and Zn(II), Cd(II), Hg(II), Mn(II), Mg(II), W(VI), Mo(VI) and U(VI) at pH 4.0 and sufficiently large excess (about 100 times) of several anions Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , citrate and tartrate could be tolerated at pH 4.0.

In the estimation of nickel(II), the interfering ions Fe(III), Sb(III), Bi(III) were masked by adding tartaric acid. In some cases the interference was removed by changing the pH of the mixed solution e.g. Zn(II), Mn(II) (at pH 5.5); Cd(II), Hg(II), Mg(II), W(VI), Mo(VI), U(VI) (at pH 6.0) and sufficiently large excess of anions such as Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , citrate and tartrate (at pH 6.0).

In the case of cobalt(II) and titanium(IV) the cations such as Zn(II), Mn(II), Mg(II), Cd(II), Mo(VI), U(VI), W(VI) (5-7 times) and excess of the anions as Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , citrate and tartrate do not interfere in the determination of cobalt(II) at pH 8.0 and titanium(IV) at pH 6.5.

4 — DETERMINATION OF METAL IONS IN ALLOYS

Copper was successfully estimated in the alloys like brass (Cu 61.24%, Zn 38.76%), (Cu 70.8%, Zn 24.2%, Sn 1.85%, Pb 2.52%, Fe 0.31%, P 0.61%, Mn 0.12%, Ni 0.17%); bronze (Cu 87.32%, Sn

estimated at 3.0 followed by nickel after raising the pH of the filtrate to 6.0-8.0.

5 — COMPOSITION OF THE COMPLEXES

The complexes were analysed for nitrogen (estimated by the micro Dumas method) and metal (estimated as given above). The analyses of the complexes show 1:2 (metal:ligand) composition in case of Pd(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II); and 1:1 (metal:ligand) for Ti(IV) (Table 2). The composition of the complexes as determined by modified continuous variation method [3] is also 1:2 for the metal ions under study except Ti(IV) of which composition is 1:1.

Table 2
Characteristics and Elemental Analyses of DMHAO and its Metal Complexes

Compound	Colour of the ppt.	Dec. Temp. (°C)	Analyses (%)			
			N		Metal	
			Found	Cald.	Found	Cald.
DMHAO	Light yellow	—	7.86	7.82	—	—
PdL ₂	Yellow	280	6.00	6.05	23.03	23.01
CuL ₂	Buff	240	6.71	6.67	15.10	15.14
NiL ₂	Green	280	6.72	6.78	14.20	14.15
CoL ₂	Pink	200	6.72	6.75	14.16	14.20
TiO(OH)L	Orange	200	5.35	5.40	18.53	18.50

DMHAO = C₁₀H₁₃NO₂ ; L = C₁₀H₁₂NO₂

8.46%, Pb 1.98%, Zn 1.2%) and white metal (Cu 4.2%, Sb 9.3%, Pb 2.25%, Sn 84.25%). About 0.5 gm of the alloy was dissolved in concentrated nitric acid, digested on a water bath for one hour and evaporated to dryness and treated with water. If the sample contained tin, metastannic acid was filtered off and washed with dilute nitric acid. The filtrate and washings were collected and made up to 250 ml. 10 ml of this solution was used to determine the copper content at pH 4.0. The results are in good agreement with the reported values.

Nickel was also successfully estimated in german silver (Cu 64.3%, Ni 25.2%, Zn 9.2%, Mn 0.2%) and cupro nickel tubing (Cu 68.16%, Ni 30.45%, Fe 0.12%). The solution of about 0.5 gm of the alloy was prepared as above in concentrated nitric acid. Tartaric acid was added in case the sample contained iron, 10-15 ml of this solution was used for the determination of nickel, copper was first

6 — ACCURACY OF THE ESTIMATION

The analytical data in Table 1, indicate that ligand can be effectively used as a promising gravimetric reagent for the Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Ti(IV) in macro and semi micro quantities. It is easy to isolate the precipitate and bring it to constant weight within a period of half an hour. The precision was fair and the accuracy was within the permissible limits (*i.e.* 0.5%).

7 — THERMAL STABILITY

The metal complexes of DMHAO under study are thermally more stable than those of salicylaldehyde oxime [4,5], 2-hydroxy-5-methylpropionophenone oxime [6] (Table 3). These metal complexes are less soluble in common organic solvents. This may be due to the introduction of two methyl groups (electron releasing) at the position 4 and 5 in the benzene ring which tends to increase the above properties.

Table 3

Ligand	Decomposition Temp. (°C)		
	Pd(II)	Cu(II)	Ni(II)
DMHAO	280	240	280
Salicylaldoxime	197	170	240
Nioxime	170	130	240
2-Hydroxy-5-methylpropiophenone oxime	220	220	270

Therefore it is concluded that DMHAO is a better gravimetric reagent than other *o*-hydroxy-aldoximes or ketoximes.

REFERENCES

- [1] M. MITTAL, K. LAL, S.P. GUPTA, *N M L Tech. J.*, **21**, 37 (1979); *J. Indian Chem. Soc.*, **57**, 46 (1980).
- [2] A.I. VOGEL, «A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis» Longmans Green & Co., London (1971).
- [3] J. FENGER, K.E. SIEKIESKA, B.S. JENSEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 4366 (1971).
- [4] G. LIPTAY, E.P. MOLNAR, K. BURGER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 247 (1969).
- [5] C. DUVAL, «Inorganic Thermogravimetric Analysis» Elsevier, London (1953).
- [6] S. PRAKASH, Ph. D. Thesis, Delhi University, Delhi (1969).

ABSTRACT

4,5-Dimetil-2-hidroxiacetofenona é estudada como reagente para doseamento gravimétrico de Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) e Ti(IV).

Mediante uma escolha adequada de pH e agentes sequestrantes estes íons metálicos podem ser doseados sem interferência de outros íons.

A composição dos complexos é 1:2 (metal:ligando) para Pd(II), Cu(II), Ni(II) e Co(II). e 1:1 para Ti(IV) o que é verificado por análise elementar e pelo método das variações contínuas.

NOTA DO EDITOR

Sendo este o número da Revista Portuguesa de Química em que é impresso pela última vez o mesmo nome de editor que aqui figura desde 1963, parece que poderia escrever-se a frase clássica: «...que até agora tem sido responsável pela publicação.» Mas há já alguns anos que essa responsabilidade tem cabido quase exclusivamente ao editor-adjunto Luís Vilas-Boas, cujo esforço tem permitido não só publicar a Revista, mas também, o que é muito mais difícil, recuperar atrasos e mantê-la praticamente em dia. E isso, contra ventos e faltas de maré, linguagem que ele cedo se habituou a compreender e lhe permitiu manter a embarcação em bom rumo, sem que piloto lhe fosse necessário para ir...

«mostrando

*a navegação certa; e assim caminha
já mais seguro do que antes vinha.»*

(Lusiadas, Canto VI)

Nesta última *nota* não posso deixar de agradecer a confiança que em mim depositou o Prof. A. Herculano de Carvalho ao entregar-me a responsabilidade de realizar uma revista portuguesa de química, editada pela sociedade científica respectiva e inteiramente subsidiada por empresas industriais.

Este suporte que torna o Instituto Nacional de Investigação Científica merecedor da gratidão de todos os que nesta Revista publicam os seus trabalhos tem representado, nos últimos anos, o único esteio com que a Sociedade Portuguesa de Química conta para manter esta publicação.

Essa realização só foi possível graças ao esforço conjunto da primeira Comissão Redactorial, constituída por Fernando Barreira, Renato Leal, Fraústio da Silva e Maria Inês Soares, os dois primeiros já tragicamente desaparecidos. Mas, uma vez realizado cada número da revista, pelo que à Química dizia respeito, havia que dar-lhe forma, feitura e capa, tarefa que Luís Filipe de Abreu sempre se desempenhou da forma de que deixou testemunho ao longo de meia centena de capas e arranjos gráficos.

A impossibilidade de recorrer actualmente a outros meios de financiamento e a necessidade de reduzir os encargos ao mínimo aceitável, obrigou a enveredar pela uniformidade de apresentação, agora que a Revista apenas pode contar com o suporte financeiro do Instituto Nacional de Investigação Científica.

C. Pulido

