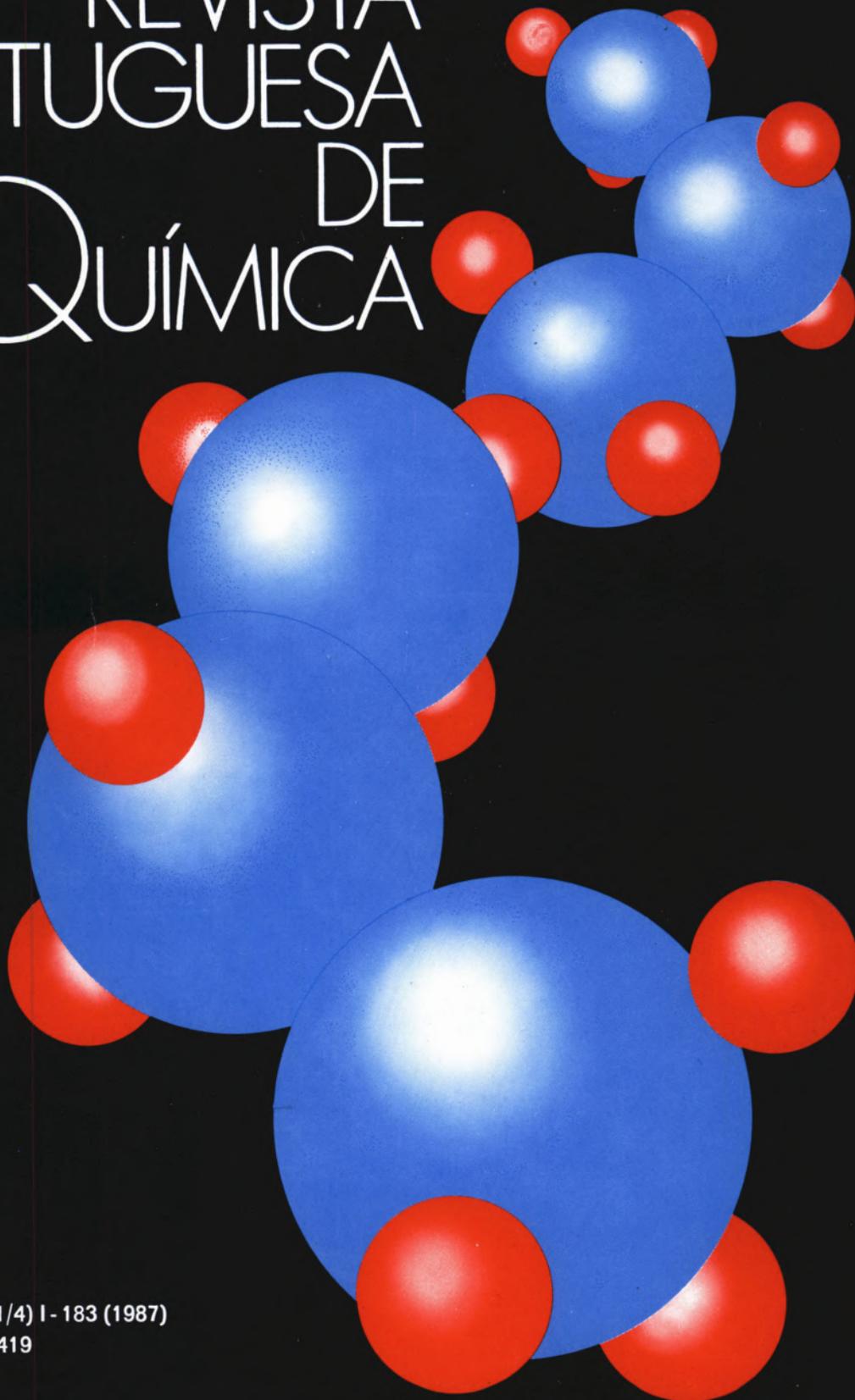
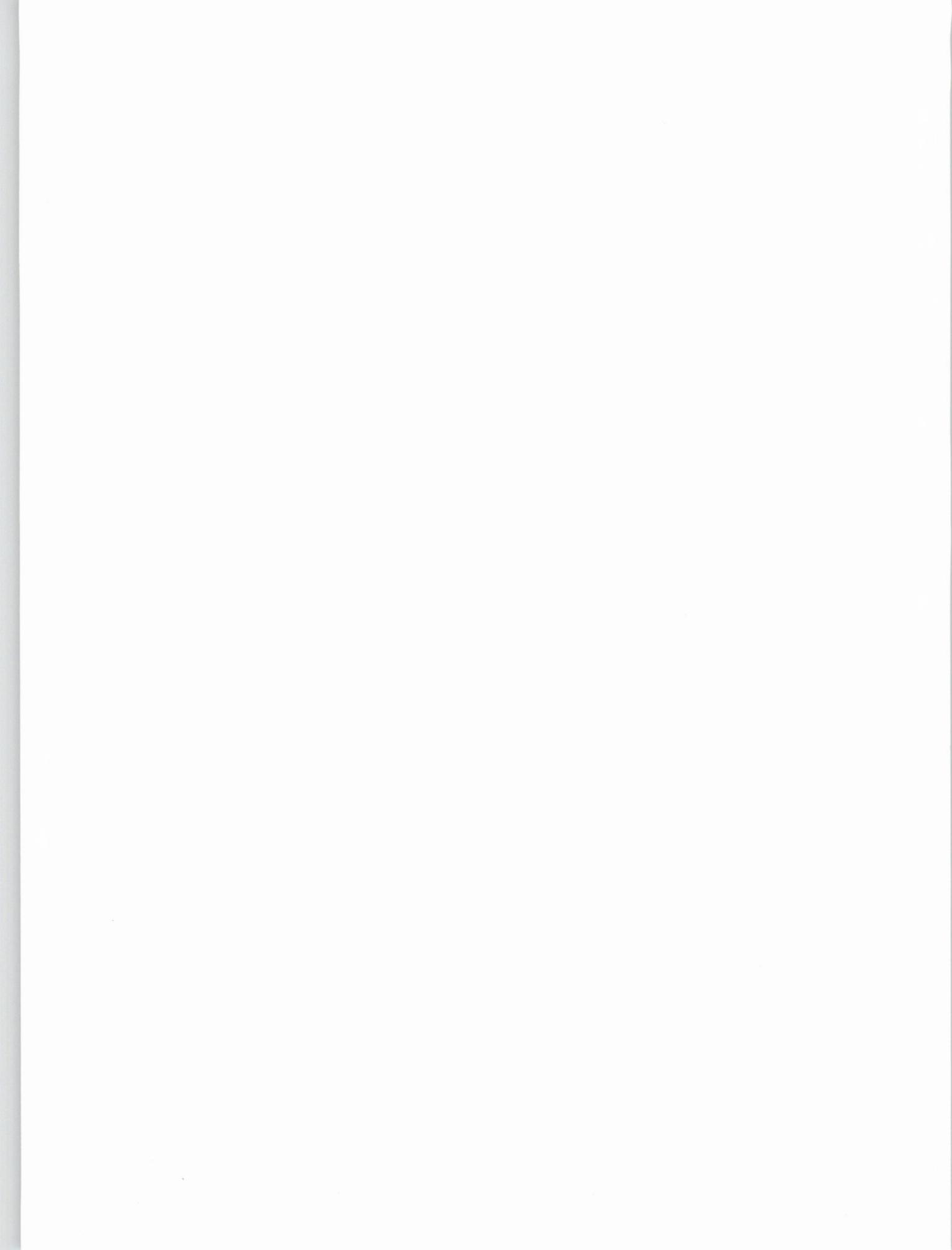


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 29 (1/4) I - 183 (1987)
ISSN 0035-0419



Rev. Port. Quim., Vol. 29, N.º 1/4
Pp. I - 183 — Porto, 1987

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

Editores M. A. V. RIBEIRO DA SILVA
Departamento de Química, Faculdade de Ciências,
Universidade do Porto, 4000 Porto

A. J. C. VARANDAS
Departamento de Química, Universidade de Coimbra,
3049 Coimbra Codex

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
VICTOR GIL
SUNDARESAN PRABHAKAR
JOSÉ SIMÕES REDINHA
JOAQUIM J. B. ROMERO
MANUEL ALVES DA SILVA
J. J. R. FRAUSTO DA SILVA
CÉSAR A. N. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração

**Composição, impressão
e acabamento**

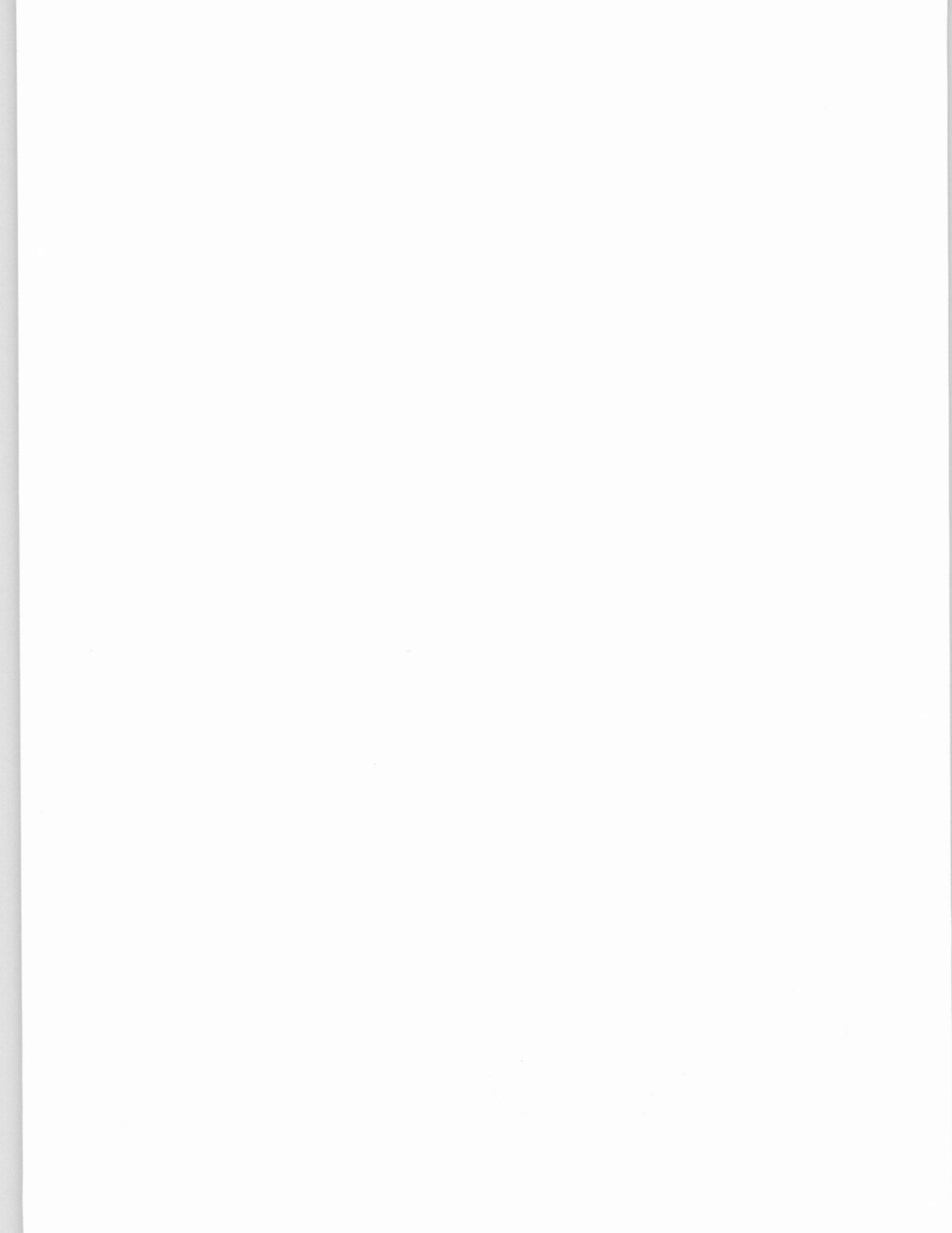
Capa

Departamento de Química-Faculdade de Ciências-Porto

Imprensa Portuguesa
Rua Formosa, 108-116 - Porto

Gabriel Cardoso

Publicação trimestral. Número avulso: 500\$00. Assinatura (quatro números), Portugal 1600\$00,
outros países: U.S. \$12 por número, \$40 por assinatura



índice

DISCURSO DE BOAS VINDAS EM NOME DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA PELO PRESIDENTE DA SOCIEDADE, PROF. DOUTOR MANUEL A. V. RIBEIRO DA SILVA	VII
DISCURSO EM NOME DAS SOCIEDADES DE CIÊNCIAS PELA DR. ^a URSULA HOFACKER, DA FEDERATION OF EUROPEAN CHEMICAL SOCIETIES	XI
DISCURSO EM NOME DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA PELO SECRETÁRIO, PROF. DOUTOR EDUARDO VICHÍ	XIII
DISCURSO EM NOME DAS SOCIEDADES CIENTÍFICAS NACIONAIS PELO PROF. DOUTOR J. MOREIRA DE ARAÚJO, PRESIDENTE DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE FÍSICA	XV
DISCURSO DE AGRADECIMENTO EM NOME DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA PELO VICE-PRESIDENTE DA SOCIEDADE, PROF. DOUTOR A. J. C. VARANDAS	XVII

ARTIGOS

MARIA ALZIRA ALMOSTER FERREIRA	1	A QUÍMICA E O PATRIMÓNIO ARTÍSTICO
C. T. MORTIMER	14	METAL — LIGAND BOND STRENGTHS; TRENDS AND EMPIRICAL RELATIONSHIPS
ULF RAGNARSSON LEIF GREHN	27	NOVEL SYNTHETIC APPROACHES BASED ON DMAP-CATALYZED ACYLATIONS OF ORGANIC NITROGEN COMPOUNDS
J. BARRIE RAYNOR	33	WHAT ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY CAN TELL AN INORGANIC CHEMIST
H. A. SKINNER	39	BOND ENERGY BOND-LENGTH DEPENDENCE FOR CC, CN, AND CO BONDS
JOSÉ J. C. TEIXEIRA DIAS RUI FAUSTO	47	CONFORMATIONAL STUDIES OF CARBONYL AND THIOCARBONYL COMPOUNDS
CARLOS M. M. S. CORRÊA MARIA DANIELA C. M. FLEMING	56	ASPECTOS DA QUÍMICA DOS RADICAIS LIVRES

A. M. LOBO	67	TETRAHEDRAL INTERMEDIATES AND CANCER INDUCTION — THE APPROACH OF AN ORGANIC CHEMIST
EDUARDO J. S. VICHI	71	ESTRUTURA E LIGAÇÕES EM COMPLEXOS CONTENDO ALDEÍDOS E CETONAS α, β — INSATURADOS COORDENADOS A FERROCARBONÍLOS
CARLOS C. ROMÃO	83	ORGANOCOMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO: REACTIVIDADE, ESTUDOS MECANÍSTICOS E CATÁLISE
RITA DELGADO	89	LIGANDOS MACROCÍCLICOS: SÍNTESE E PROPRIEDADES COMPLEXAS
A. M. C. MOUTINHO M. J. P. MANEIRA A. J. F. PAREDES R. F. M. LOBO	97	DINÂMICA MOLECULAR NA FORMAÇÃO DE PARES DE IÕES
JOSÉ J. G. MOURA	103	STRUCTURAL STUDIES ON NOVEL MIXED METAL CLUSTERS [MFe ₃ S ₄] Cores (M = Co, Zn and Cd)
A. FERNANDO SILVA	110	A ÁGUA EM INTERFACES ELECTRIFICADAS
RAQUEL M. C. GONÇALVES	119	A CINÉTICA E O MECANISMO DAS REACÇÕES DE SOLVÓLISE DOS HALOGENETOS DE BUTILO TERCIÁRIO — RECENTES AVANÇOS —
A. J. A. DE GOUVEIA	127	DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA E CIÊNCIAS RELACIONADAS E SEU IMPACTO COM ACTIVIDADES CIENTÍFICAS E CULTURAIS EM PORTUGAL
J. SIMÕES REDINHA	140	BOSQUEJO HISTÓRICO DA QUÍMICA NA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
JOÃO DE OLIVEIRA CABRAL	152	ASPECTOS DA EVOLUÇÃO DA QUÍMICA NAS ÚLTIMAS DÉCADAS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO	161	UMA PERSPECTIVA HEURÍSTICA PARA O ENSINO DA QUÍMICA

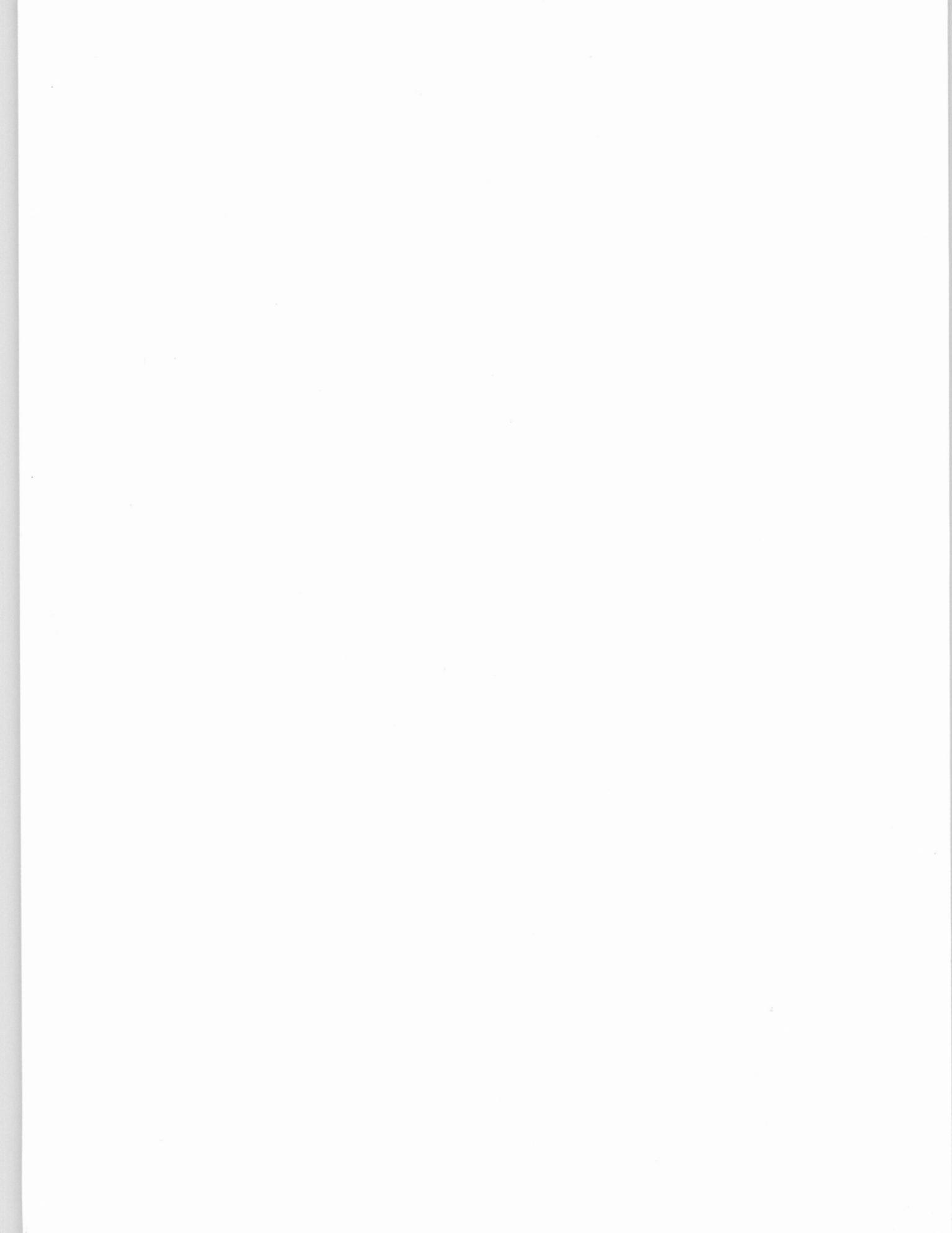
O presente volume é dedicado às comemorações do 75.º Aniversário da Sociedade Portuguesa de Química, as quais tiveram lugar na Universidade do Porto, de 6 a 11 de Abril de 1987.

As comemorações constaram de uma Sessão Solene, presidida pelo Magnífico Reitor da Universidade do Porto, em que estiveram presentes representações de outras Sociedades Científicas Nacionais e Estrangeiras, e na qual, a Professora Doutora Maria Alzira Almoester Ferreira, ex-Presidente da Sociedade, proferiu uma conferência intitulada "A QUÍMICA E O PATRIMÓNIO ARTÍSTICO". As comemorações integraram, ainda, a realização do 10.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, que reuniu um total de 561 participantes nacionais e estrangeiros.

Este volume da Revista Portuguesa de Química apresenta os textos das conferências, plenárias e de secção, que, a convite da Comissão Organizadora, foram apresentadas no 10.º Encontro Anual e cujos textos foram fornecidos pelos autores.

A COMISSÃO ORGANIZADORA

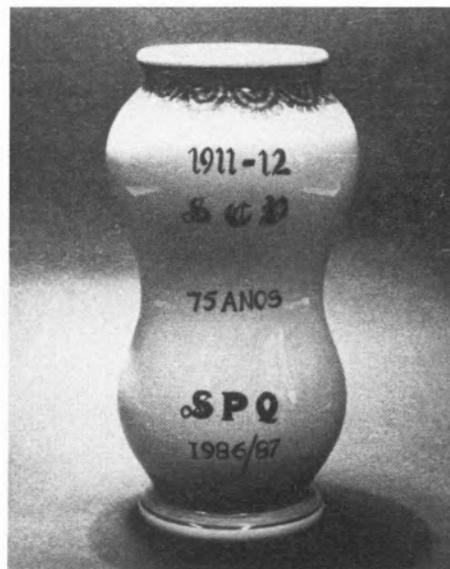
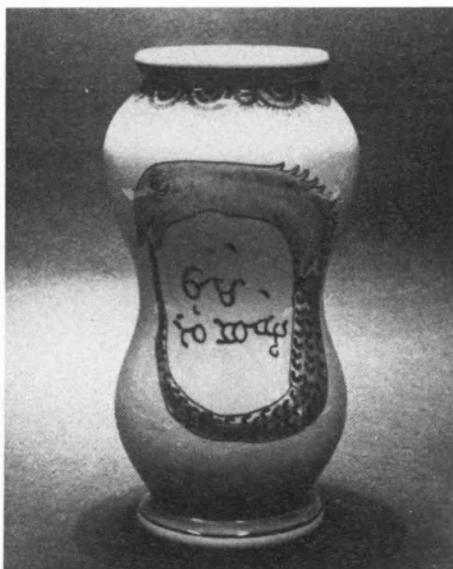
Manuel A. V. Ribeiro da Silva
Presidente





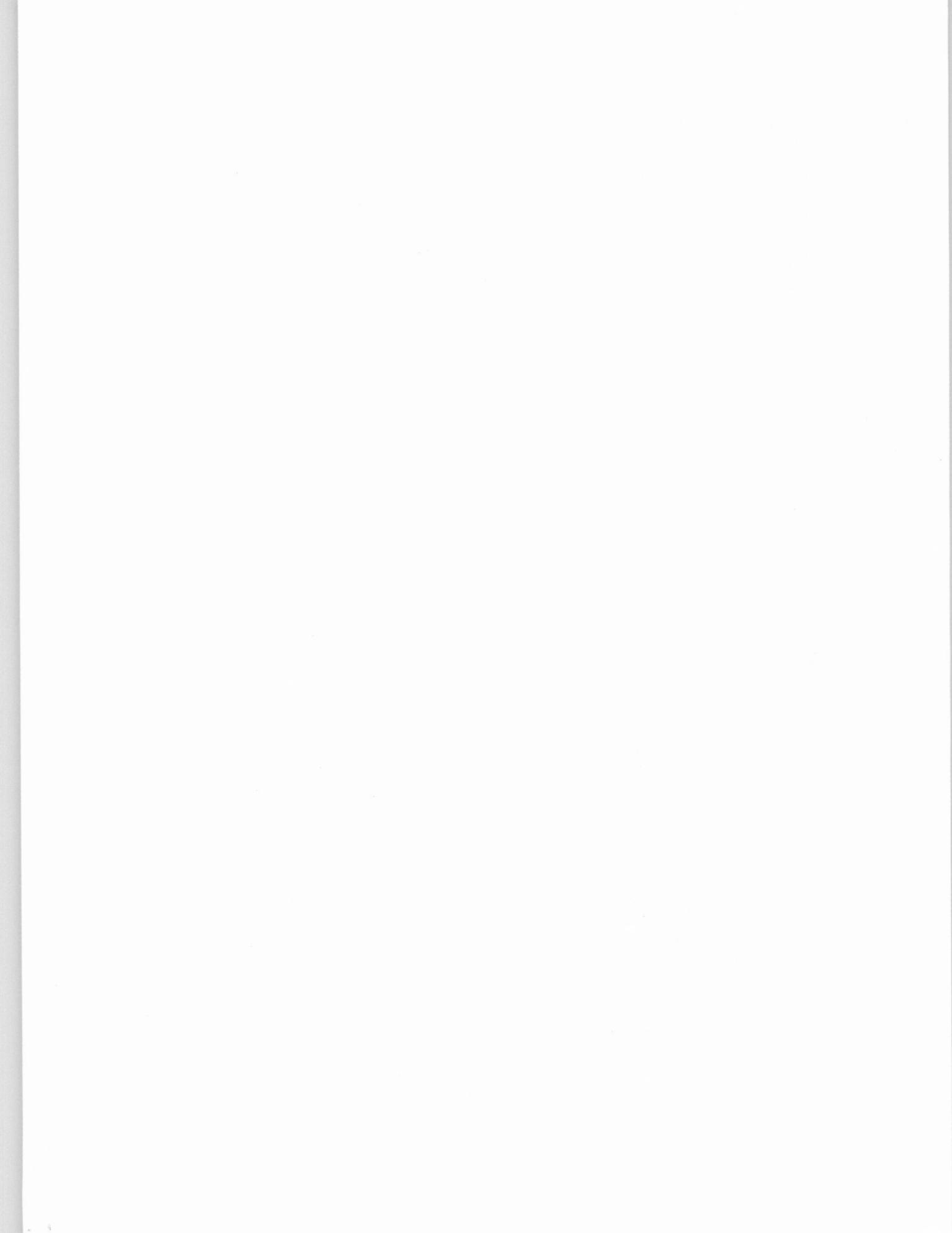
Medalha Comemorativa do 75.º Aniversário da Sociedade Portuguesa de Química
(da autoria do Escultor Professor Joaquim Correia)

Face — Efigies dos Professores A. J. Ferreira da Silva, Alberto de Aguiar e J. Pereira Salgado, fundadores, em 1905, no Porto, da “Revista de Química Pura e Aplicada”.
Verso— Reprodução, parcial, da gravura da capa da “Revista de Química Pura e Aplicada” e do emblema da Sociedade Portuguesa de Química.



Vaso Botica do séc. XVII, comemorativo do 75.º Aniversário da Sociedade Portuguesa de Química

(Representação de um símbolo alquimista, existente num prato de cerâmica Battistini, que foi propriedade do Prof. A. Herculano de Carvalho e, anteriormente do Prof. Charles Lepierre. O Símbolo existente no prato, foi reproduzido de um manuscrito do séc. XV, o Codex Casselanus que, por sua vez, o reproduziu de fontes mais antigas).



Programa da

SESSÃO SOLENE COMEMORATIVA DO 75.º ANIVERSÁRIO DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

CORAL DA FACULDADE DE LETRAS

- Boas Vindas em nome da Sociedade Portuguesa de Química
 - Prof. Doutor M. RIBEIRO DA SILVA (Presidente da SPQ)
- Entrega das Mensagens de Felicitações das Sociedades Químicas Estrangeiras
 - Dr. Ursula HOFACKER (F.E.C.S. e G.D.Ch)
 - Prof. Doutor Eduardo VICHÍ (Soc. Brasileira de Química)
- Entrega das Mensagens de Felicitações das Sociedades Científicas Nacionais
 - Prof. Doutor. J. MOREIRA ARAÚJO (Presidente da Soc. Portuguesa de Física)
- Agradecimento pela Sociedade Portuguesa de Química e entrega de Lembranças da Sociedade Portuguesa de Química
 - Prof. Doutor A. J. VARANDAS (Vice-Presidente da SPQ)

CORAL

CONFERÊNCIA

“A QUÍMICA E O PATRIMÓNIO ARTÍSTICO”

- Prof. Doutora Maria Alzira ALMOSTER FERREIRA (Ex-Presidente da SPQ)

DISCURSO DE BOAS VINDAS EM NOME DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

pelo Presidente da Sociedade, Prof. Doutor Manuel A. V. Ribeiro da Silva

Magnífico Reitor da Universidade do Porto

Exmos. Representantes do Senhor Governador Civil e do Senhor Presidente da Câmara Municipal

Ilustres Representantes das Sociedades de Química de outros Países

Ilustres Representantes de outras Sociedades Científicas

Senhores Representantes das Sociedades Profissionais Nacionais

Senhores Congressistas

Minhas Senhoras e Meus Senhores

Hoje é um dia importante, um dia de júbilo para a Sociedade Portuguesa de Química que comemora, este ano, o 75.º Aniversário da sua Fundação.

A Universidade do Porto comemora, também, 75 anos e, portanto, é com algum orgulho que gostaria de afirmar que a história destas duas Instituições se encontra de alguma maneira ligada, até porque a Sociedade Portuguesa de Química foi fundada a partir da Universidade do Porto, por três Professores desta Universidade.

Assim, a presença hoje entre nós do Magnífico Reitor da Universidade do Porto, por sinal também um Químico, tem para nós um especial significado. Cria, Senhor Reitor, que a Sociedade tem o maior prazer em ter V. Exa. a presidir a esta sessão comemorativa do nosso 75.º Aniversário.

A história da Sociedade Portuguesa de Química, que durante os seus primeiros anos se chamou SOCIEDADE QUÍMICA PORTUGUESA, está ligada à “REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA”, iniciada em 1905, no Porto, pelos Químicos Portuenses Ferreira da Silva, Pereira Salgado e Alberto de Aguiar. Na verdade, esta iniciativa teve, desde logo, a virtude de reunir todos os que naquela data se dedicavam à Química em Portugal, contando-se assim nos seus primeiros colaboradores Aquiles Machado, Álvaro Basto, Charles Lepierre, Eduardo Burnay, Hugo Mastbaum, José Arroio, Ponte e Sousa, Rebelo da Silva, Rodrigues Dinis, Santos e Silva, Sousa Gomes e Virgílio Machado. No seu primeiro número, escreviam os fundadores:

“A publicação periódica e regular de uma Revista de Química tornou-se uma necessidade urgente. Já há Química suficiente para nos abalancharmos a esta empresa, procurando receber os trabalhos saídos de várias origens...”. “Há, porém, muito que fazer para que a Química, que actualmente abraça grande número de aplicações, tenha no nosso País, senão o desenvolvimento que atingiu, com tão extraordinário êxito, nas grandes nações, ao menos o grau de aperfeiçoamento a que se chegou na Bélgica e Suíça”.

E mais adiante, nesse mesmo primeiro número da Revista, escreveu Ferreira da Silva estas palavras que, 82 anos depois, se podem considerar actuais: cito:

“É de esperar que os estudos práticos dos nossos estabelecimentos de Ensino Superior, na Universidade, nas Escolas Politécnicas, Médicas, de Farmácia, de Agronomia, Industriais e Militares, se ampliem cada vez mais, porque os governos terão afinal de convencer-se que, para o levantamento do ensino e prosperidade do País, será absolutamente necessário dotar a nossa educação de tudo o que ela precisa para o seu completo êxito”. E ainda, cito:

“Daí advirão todas as vantagens que outras nações usufruem e veremos nascer, entre nós, os variados ramos de aplicação a que a Química tão extraordinariamente se presta”.

No entanto, em 1907, a maioria republicana da Câmara Municipal do Porto necessitava de dar ao público prova da sua capacidade administrativa e prova de que para administrar não poupava ninguém. Para isso, escolheu como alvo o Laboratório Municipal de Química, por ser dirigido por uma pessoa de grande prestígio na cidade, mas cuja obra era desconhecida do grande público e, portanto, determinou a extinção do Laboratório como prova de uma austera e imparcial administração. Em Abril de 1907 o Laboratório Municipal é extinto, 25 anos depois de, por deliberação camarária, ter sido criado em 1882.

A extinção do Laboratório Municipal é, assim, um rude golpe para Ferreira da Silva e para a própria Revista, como ele próprio, explicitamente, deixa transparecer na Revista de Química Pura e Aplicada, no n.º 1, de Janeiro de 1909, isto é, no seu 5.º ano de publicação. Em consequência, em grande parte motivado pela vontade de garantir uma mais ampla e mais regular colaboração para a Revista, decidiu-se a fundar a Sociedade Química Portuguesa.

Com a data de 28 de Novembro de 1911, Ferreira da Silva dirige aos seus colegas uma carta convite, para uma reunião a realizar pelas 3 horas da tarde do sábado dia 2 de Dezembro, no Laboratório de Química Mineral da Escola Politécnica, para uma reunião preliminar de sócios fundadores, para discutir e votar o projecto dos Estatutos da Sociedade Química Portuguesa.

A reunião realiza-se, como previsto, em 2 de Dezembro, estando presentes os Professores Ferreira da Silva (Porto), Dr. Álvaro Basto (Coimbra), José Pereira Salgado (Porto), Carlos von Bonhorst, César Lima Alves, Armando de Seabra, Dr. Cardoso Pereira e Dr. Hugo Mastbaum (todos de Lisboa). Declararam, antecipadamente, aderir à ideia, embora não pudessem estar presentes, Alberto Aguiar, Aquiles Machado, Severiano Monteiro e Charles Lepierre. Lê-se e discute-se um projecto de estatutos, encarregando-se Ferreira da Silva e Mastbaum de apresentarem, posteriormente, os estatutos com as alterações introduzidas, à aprovação superior.

Em 28 de Dezembro de 1911 é discutida e emendada a proposta de Estatutos, após o que Ferreira da Silva dá a Sociedade Química Portuguesa como constituída e elege-se a primeira Direcção, em que Ferreira da Silva é Presidente, naquilo que se considera a “Sessão Fundadora da Sociedade Química Portuguesa”. Em 26 de Janeiro de 1912, realiza-se a “1.ª Sessão Científica da Sociedade Química Portuguesa”, por muitos considerada a criação da Sociedade Química Portuguesa, o que se justifica pelas próprias palavras do seu Presidente, cito “Ao abrir a 1.ª sessão da Sociedade Química Portuguesa, tenho de agradecer...”.

Em 1915, por proposta de Aquiles Machado, a Sociedade cria três núcleos, um em cada cidade universitária, estrutura em muito semelhante à actual. Cria-se, ainda, uma secção de Física no núcleo do Porto e, em 1918 aparece o primeiro artigo de Física, assinado por Álvaro Rodrigues Machado.

A partir de 1916, a Revista passa a chamar-se “Órgão da Sociedade Química Portuguesa e da Secção de Física”. Em 1923 morre Ferreira da Silva. Em 1926 há uma reforma dos Estatutos e a Sociedade passa a denominar-se “Sociedade Portuguesa de Química e Física”. Em 1958, a revista passa a designar-se por REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA. Em 1974, a Sociedade passa a designar-se **Sociedade Portuguesa de Química**.

Ao longo de todos estes anos, tem a Sociedade procurado incrementar o gosto pela Química e fomentar o seu desenvolvimento, não só em aspectos de investigação, como em aspectos aplicados, sem esquecer os didácticos. Muitas e variadas iniciativas têm sido levadas a cabo pela Sociedade ao longo dos seus 75 anos: a manutenção de um jornal científico, a criação de um boletim informativo, a realização de sessões científicas, palestras, seminários especializados, exposições, debates, mesas redondas, ciclos de palestras, acções de divulgação, actualização e reciclagem de professores do ensino secundário, a organização dos Encontros Anuais de Química, iniciados em 1978, e no 10.º dos quais esta sessão solene é organizada, etc.

Como todas as Sociedade Científicas deste país, a Sociedade Portuguesa de Química tem atravessado períodos de maior dinamização e períodos de maior apatia, períodos de maior organização e períodos de desorganização. Não sendo uma Sociedade profissionalizada, falta-lhe o apoio estrutural necessário ao seu funcionamento em melhores condições de eficácia, estando, portanto, limitada e dependente da boa vontade de alguns que, entre os seus múltiplos afazeres, conseguem ainda arranjar tempo para a Sociedade, tantas vezes com sacrifício da sua vida familiar. Uma Sociedade com este tipo de infraestruturas estará sempre limitada na sua capacidade de organização, fundamentalmente nos vectores de diversificação e ampliação do tipo e número de actividades. Impõe-se, pois, mudar, evoluir, fazer melhor, o que pressupõe a criação de estruturas com uma certa estabilidade, as quais por sua vez só serão possíveis com o suporte dos organismos que superintendem no ensino e na investigação, ao reconhecerem e **efectivamente apoiarem**, de uma maneira regular, razoável e definitiva, o crescimento e profissionalização das actividades científicas, para que estas possam cumprir integral e plenamente os fins para que foram criadas. E aqui voltarei a recordar, o que hoje já aqui referi, as palavras de Ferreira da Silva, quando em 1905, há 82 anos, no 1.º número da Revista de Química Pura e Aplicada, se lamentava da falta de apoio ao trabalho que na época se efectuava.

Eis, a traços largos, o que tem sido a Sociedade Portuguesa de Química nos últimos 75 anos.

Senhores Presidentes e Delegados das Sociedades de Química de outros Países,

Quero expressar-lhes o nosso profundo agradecimento pela vossa comparência neste acto. Apreciamos o que valem os sacrifícios de diversa ordem que a vossa assistência pressupõe, tanto a vós pessoalmente, como às vossas Sociedades. É-me grato ver aqui presentes e representadas Sociedades Químicas de Espanha, França, Grã-Bretanha, Itália, Alemanha, Brasil e Panamá, para além de representações da Federação Europeia das Sociedades de Química (FECS). Também manifestamos a nossa gratidão às Sociedades Científicas Portuguesas, Fundação Eng.º António Almeida e à Ordem dos Engenheiros, por nos terem dado a honra de se associarem à nossa celebração.

A todos, as nossas mais cordiais boas-vindas e o nosso maior reconhecimento.

O contacto com outras Sociedades de Química e de outros ramos das Ciências, constituem um activar de relações com que todos temos muito a ganhar, trocando resultados das nossas experiências e procurando, na colaboração, os laços de amizade e progresso que é necessário incrementar. Por isso, a vossa presença aqui é muito importante, não só em termos do presente, mas, principalmente, em termos do futuro.

*
* *
*

I would like to address just a few words to our foreign guests. May I express my deepest gratitude to the Presidents or Delegates of Societies who are with us, in this celebration. We appreciate the time and effort that they and their Societies have spared. I thank also the distin-

guished scientists who accepted to deliver lectures at the 10th Annual Meeting of the Portuguese Chemical Society.

I wish that all of you will have a very pleasant and fruitful stay with us, and I also very much hope that the ties of collaboration between our Societies will be strengthened in the future.

*

* *

Como lembrança do nosso 75.^o Aniversário, tenho a honra e o prazer de oferecer ao Magnífico Reitor da Universidade do Porto, um vaso botica do século XVII, comemorativo do nosso aniversário.

DISCURSO EM NOME DAS SOCIEDADES DE QUÍMICA

pela Dr. Ursula Hofacker, da Federation of European Chemical Societies

*Mr. President of the Portuguese Chemical Society,
Distinguished Guests,
Dear Colleagues,
Ladies and Gentlemen,*

It is a great honour and pleasure for me, to be with you on the occasion of the celebration of the 75th Anniversary of the Portuguese Chemical Society.

I am grateful to be given the opportunity to represent the German Chemical Society, whose president, Professor Jan Thesing, sends his congratulations, and to also convey the greetings and felicitations of the Federation of European Chemical Societies on behalf of its "western" secretary, Dr. Wolfgang Fritsche, who at the same time is secretary general of the German Chemical Society. Both, Professor Thesing and Dr. Fritsche, regret very much not to be able to be present in person.

Allow me a few words on the role of chemical societies in general and their cooperation in Unions and Federations. Chemical societies have from their beginnings had an important function in the promotion of science and its applications. They have provided a platform for the exchange of knowledge and experience among learned scientists on the one hand, and scientists from universities and industry on the other hand. This exchange of experience in the field of chemistry among individual chemists within a national society, between societies in regional federations, and finally in institutions like IUPAC, has been of utmost importance for the progress of science and its applications. It is, however, nowadays of equal importance as a basis for relevant contributions of chemistry to meet the future needs of mankind.

But what are these our future needs? First of all, there will stay the well-known requirements regarding food, health, clothing and housing of an ever growing population in our space-ship Earth, with its limited space and resources. But also the limitations of this population growth will be needed, even though a still larger number of people may probably be fed and taken care of, in all other aspects of life, if all technical possibilities based on scientific achievements could be realized. Most of us will agree about limiting population growth, because we have become aware of the need to improve the environmental conditions which in the euphory of industrialization and economic growth have been neglected for a long time. Right now it does not seem possible to reconcile the basic needs of a growing population with our aims to save resources and improve environmental conditions, especially if we recognize the need to close the gap between industrialized nations and developing and underdeveloped countries.

Differences in living conditions ought to be equalized in the long run. Comparable standards of living among the population of a country will most certainly alleviate social problems. Comparable living conditions for all members of the human race would hopefully provide the basis for a lasting peace on earth. This goal in itself would make our striving worthwhile.

On purpose I have changed from "equal" conditions to "comparable" conditions. Because any successful improvement of living conditions on a technological basis has to take into account the ethnic and cultural background of the people.

Even in industrialized countries and in countries with a well functioning educational system, technological progress nowadays seems too fast to be incorporated in the culture and to be reconciliated with heritage and lore.

Progress even in objective material conditions therefore has to find a good synthesis with local cultural traditions if personal happiness and satisfaction for most people is to result.

And this is where federation of chemical societies gain importance: While the science of chemistry is truly international, its successful application towards the needs of people differs from country to country and more so among different regions of the world. Cooperation of chemists in federations of chemical societies therefore always aims not only at the exchange of scientific experience but also at understanding of how applied chemistry influences living standards and the quality of life under different conditions.

They therefore try to understand also:

- how the professional status of chemists can be bettered, so that they may apply their knowledge more easily;
- how education in chemistry can be fostered, so that it becomes part of the culture;
- and how the acceptance of chemistry can be improved.

Especially in view of the decreasing acceptance of chemistry, particularly in industrialized countries, the Federation of European Chemical Societies tries to find ways to improve the image of chemistry in the general public.

The work of a Federation is just as good as the input from its members. The Portuguese Chemical Society has been an active member of the Federation of European Chemical Societies since 1979.

The Federation of European Chemical Societies congratulates the Portuguese Chemical Society very warmly and wishes the Society further success in its important activities and a happy development for the promotion of chemistry and chemists in Portugal and for the benefit of the chemical community in Europe and in the world.

Please, permit me now to change over to my mother-tongue, to the German language to convey the congratulations of Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Die Glückwünsche der Gesellschaft Deutscher Chemiker sind in einer handgeschriebenen Glückwunschartadresse niedergelegt, die ich nun verlesen möchte:

(Verlesen der Glückwunschartadresse)

Den Wünschen der Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften und der Gesellschaft Deutscher Chemiker möchte ich meine persönlichen Glückwünsche anschließen und meiner Hoffnung auf weitere gute Zusammenarbeit zum Nutzen der Chemie und zum Wohle der Menschen in einer friedlichen Welt Ausdruck geben.

Ich danke Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit und darf Ihnen, Herr Präsident, die Glückwunschartadresse der Gesellschaft Deutscher Chemiker überreichen.

DISCURSO EM NOME DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

pelo Secretário, Prof. Doutor Eduardo Vichi

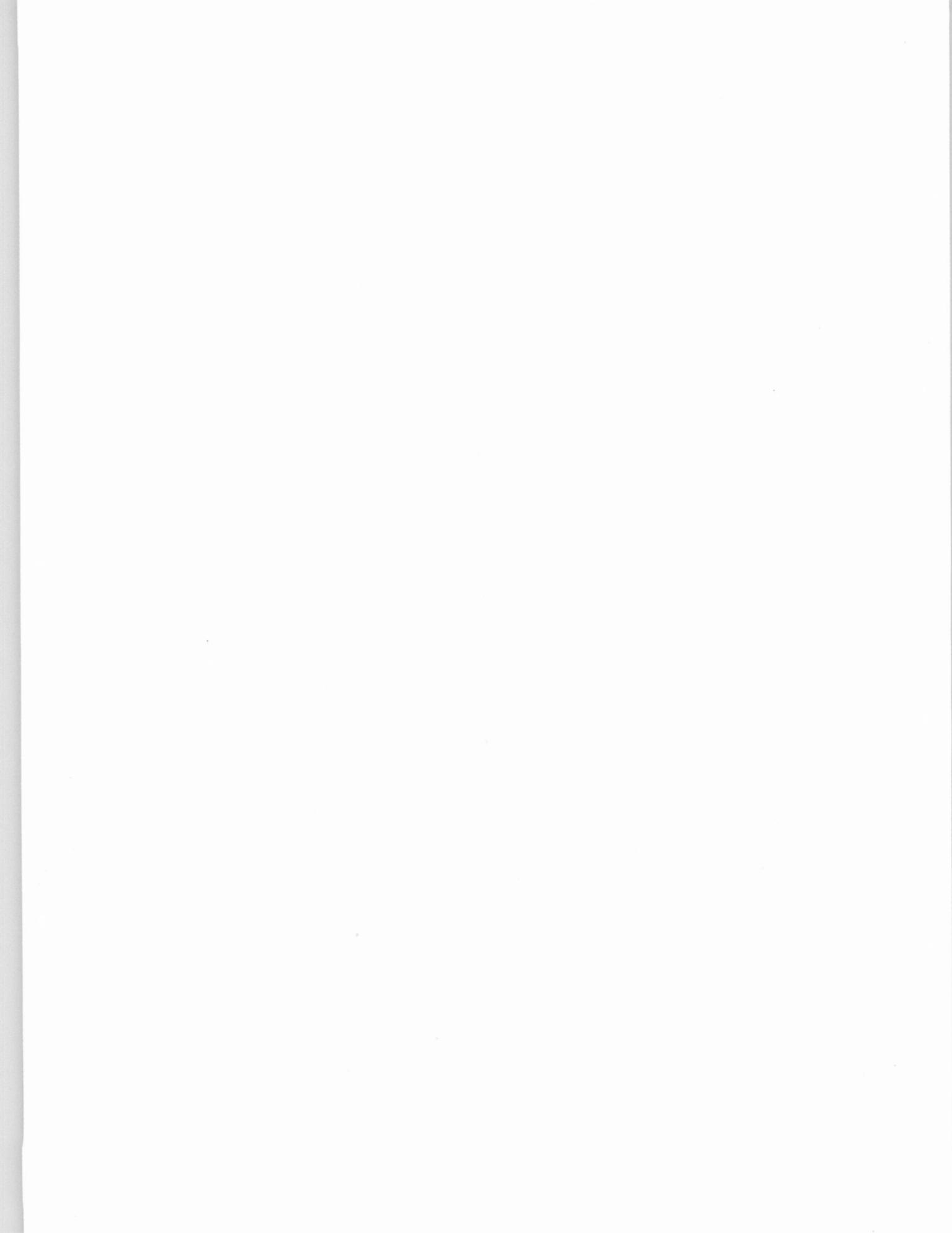
Magnífico Reitor da Universidade do Porto
Senhor Presidente da Sociedade Portuguesa de Química
Senhores Representantes das Sociedades Científicas
Minhas Senhoras e Meus Senhores

É com grande satisfação que aqui nos encontramos hoje para transmitir as congratulações da Sociedade Brasileira de Química à sua co-irmã, Sociedade Portuguesa de Química pela passagem do 75.^o aniversário da sua fundação. Esta homenagem dos químicos brasileiros aos colegas portugueses se reveste de um carácter especial devido aos laços históricos e culturais que unem Brasil e Portugal.

As afinidades entre brasileiros e portugueses não são apenas linguísticas mas também se manifestam nos usos, costumes e na cultura que o Brasil herdou em grande parte de Portugal. Na Ciência em geral e na Química em particular, as acções conjuntas de portugueses e brasileiros, embora ainda escassas, têm-se revelado fecundas e têm mostrado aos cientistas envolvidos que existe um enorme interesse de ambas as comunidades em aprofundar suas relações.

Neste ano em que a Sociedade Portuguesa de Química comemora o 75.^o aniversário de sua fundação e a Sociedade Brasileira de Química completa 10 anos de existência, as duas Sociedades iniciam gestões para um sistema que confira aos químicos portugueses e brasileiros igualdades de direito no que respeita à filiação nas duas Sociedades. O programa de colaboração que se inicia terá continuidade com a participação de químicos portugueses na 10.^a Reunião Anual da SBQ, em Brasília, onde serão estudados conjuntamente meios para viabilizar a realização de encontros conjuntos das duas Sociedades.

Que este ano de 1987 possa ser lembrado, no futuro, como um marco importante nas relações entre as comunidades dos químicos dos dois países.



DISCURSO EM NOME DAS SOCIEDADES CIENTÍFICAS NACIONAIS

pelo Prof. Doutor J. Moreira de Araújo,
Presidente da Sociedade Portuguesa de Física

Magnífico Reitor
Senhores Representantes das Autoridades Cíveis
Senhores Representantes das Sociedades Científicas
Minhas Senhoras e Meus Senhores

É para mim um prazer representar nesta cerimónia a Sociedade Portuguesa de Física; e é uma honra poder dizer algumas palavras de saudação em nome das Sociedades Científicas Portuguesas.

Se me permitem a imodéstia, diria que não deixa de ser natural que os organizadores tivessem pensado na Sociedade Portuguesa de Física. Se há, no nosso país, duas sociedades científicas “irmãs”, com um passado comum de mais de 60 anos, são precisamente a Sociedade Portuguesa de Química e a Sociedade Portuguesa de Física.

O tronco comum de que ambos derivam é a Sociedade Química Portuguesa, fundada há 75 anos por três químicos portuenses; a qual, volvidos alguns anos, passa a incluir uma Secção de Física — ainda por iniciativa de um professor da Universidade do Porto.

Só em 1927 surge a nova designação de Sociedade Portuguesa de Química e Física. Por esta ordem; que não pretendia hierarquizar as duas ciências, reflectindo somente o facto (histórico) de, nesses tempos, os químicos portuenses terem maior dinamismo do que os seus colegas físicos. A própria orgânica das Faculdades de Ciência onde os estudos de Física e Química estavam inevitavelmente associados — incluía, na altura, “laboratórios químicos”, mas apenas “gabinetes de physica”.

Na opinião de muitos de nós — talvez de todos nós — o passado comum no ensino Universitário da Física e da Química terá durado algumas décadas a mais do que devia. Só em 1964 surgem, entre nós, as licenciaturas em Física e em Química, e os títulos profissionais de Físico e de Químico.

No entanto, a separação das duas Sociedades só viria a ter lugar dez anos mais tarde, em 1974; a adesão de Portugal à Sociedade Europeia de Física tem ainda lugar (1968) através da Sociedade Portuguesa de Química e Física. Deve, no entanto, dizer-se que se tratou claramente de uma separação amigável. Desde o início, as duas Sociedades partilharam a nova Sede; que viria a acolher igualmente as Sociedades Portuguesas de Matemática e de Filosofia.

É-me grato afirmar que tem existido excelentes relações entre as Sociedades; no entanto, ousou perguntar se teremos sempre colaborado como podíamos e devíamos?

Pensam alguns que deveria existir em Portugal uma “Ordem dos Cientistas” que pudesse ter um peso maior perante os órgãos do Poder e a opinião pública; e melhor defendesse os interesses da Ciência e dos seus cultores no nosso país. Tais pessoas olham especialmente para algumas Sociedades, com maior número de membros e maior dinamismo, como possíveis catalisadores de um tal movimento.

Um outro exemplo: não partilham as duas Sociedades uma clara insatisfação com as condições do ensino pré-universitário da Física e da Química, com a inexistência de uma prática laboratorial, com a selecção dos alunos, etc., etc., etc.?

É um dado da experiência dos últimos anos que, para resolver esses problemas, não basta ter estimáveis ministros ou secretários de estado da educação; mesmo que sejam químicos!

Na sequência do seu último congresso, em Outubro de 1986, a Sociedade Portuguesa de Física entregou uma exposição no Ministério da Educação. O assunto terá sido encaminhado para a Direcção-Geral do Ensino Secundário e para a “Comissão Nacional para reestruturação dos programas do Ensino Secundário” — comissão de que fazem parte, segundo cremos, alguns químicos.

Permitam-me que leia algumas passagens do resumo publicado na Gazeta de Física (Jan.-Mar. 87), pág. 6-7:

“Entendemos que deverá ser obrigatória a frequência de disciplinas de Física nos 3 anos do Curso Complementar do Ensino Secundário para ingresso em vários cursos superiores...”

“Entendemos que se deveria introduzir... actividades experimentais com carácter de obrigatoriedade... no ensino da Física ao nível dos 10.^o, 11.^o e 12.^o anos de escolaridade”

“Entendemos que se impõe a necessidade de ter uma visão coordenada e integrada do ensino de Matemática, Física e Química a todos os níveis do ensino secundário... Finalmente chamamos a atenção para a disponibilidade da Sociedade Portuguesa de Física colaborar com as Sociedades Portuguesas de Matemática e de Química na execução desta acção de coordenação de programas”

“Consideramos que o ensino da Física e da Química deveria regressar ao 7.^o ano de escolaridade”

“Para atingir uma maior eficácia no ensino, a Física e a Química deveriam constituir duas disciplinas separadas ao nível do 10.^o e 11.^o anos de escolaridade.

“Consideramos que é necessário uma maior investimento na reciclagem e formação contínua de professores de Física do ensino secundário”

Esta é, certamente, uma área em que as Sociedades de Química, de Física, de Matemática, poderiam colaborar eficazmente.

Gostaria de terminar com uma palavra de homenagem aos fundadores que, há 75 anos, lançaram a semente de que viria a surgir a Sociedade Portuguesa de Química; homenagem extensiva aos que, ao longo dos anos, mantiveram viva a Sociedade e a converteram no que ela presentemente é.

Finalmente queria fazer votos pelas prosperidades da Sociedade Portuguesa de Química, pelo desenvolvimento da sua cooperação com outras Sociedades Científicas, nacionais e estrangeiras; bem como, ainda, pelos êxitos profissionais e felicidades pessoais de todos vós.

DISCURSO DE AGRADECIMENTO EM NOME DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

pelo Vice-Presidente da Sociedade, Prof. Doutor A. J. C. Varandas

*Magnífico Reitor da Universidade do Porto,
Senhor Presidente da Sociedade Portuguesa de Química,
Caros Colegas, minhas Senhoras e meus Senhores,*

É para mim uma honra e um privilégio ter-me sido confiada a missão de agradecer as mensagens de felicitações dirigidas pela Dr.^a Ursula Hofacker, em representação da Federação Europeia das Sociedades de Química, pelo Professor Eduardo Vichi, em representação da Sociedade Brasileira de Química e pelo Professor J. Moreira Araújo, em representação das Sociedades Científicas Nacionais. Quiseram estes ilustres Colegas, em nome de tão prestigiadas Sociedades Científicas, associarem-se na cerimónia que comemora o 75.^o aniversário da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ).

O Presidente da SPQ, meu ilustre colega e amigo Professor M. A. V. Ribeiro da Silva, resumiu nas suas palavras a história já longa, e não menos importante, da SPQ. Ao congregar e representar a nível nacional os Químicos Portugueses, a SPQ irmana-os numa autêntica equipa nacional de investigação. Instituição não governamental criada e organizada por cientistas para satisfazer uma necessidade concreta, a SPQ desempenha um papel de grande impacto social ao contribuir para o engrandecimento do património científico nacional e internacional. Caberá, pois, ao Governo a missão importante de a apoiar.

Ficou a dever-se à capacidade criadora do Homem a sua supremacia sobre as restantes espécies animais. Com a inteligência o Homem aprende a superar as suas desvantagens no plano fisiológico e a dominar as forças da natureza. Assim surgem as Ciências e as Tecnologias. O Homem pode hoje acalentar a esperança de resolver os problemas resultantes de um crescimento populacional acelerado. Mas não menos importante, as Ciências exactas ajudaram o Homem a racionalizar e interrelacionar os fenómenos do mundo macroscópico e microscópico em termos de conceitos físico-químicos. Porque a investigação química contribuiu muito para esta visão global do Universo, assume uma importância vital no mundo de hoje.

Estamos conscientes de que o Governo quererá estimular os domínios da Química, e do Saber em geral, que se manifestem de maior impacto numa perspectiva imediatista. Caberá, no entanto, à SPQ acarinhar por igual todos os esforços válidos independentemente da área da Química em que se situem. Afinal, acreditamos que não pode haver progresso nas ciências aplicadas se não houver progresso nas ciências fundamentais. Investigar significa ter capacidade de criar, inventar. Qualquer País que importe indústria sem cuidar do progresso harmonioso das

ciências que a permitem fundamentar, não actua como criador mas como mera sucursal — não se enriquece, hipoteca-se.

A Humanidade tem recursos limitados de espaço, matéria (energia) e tempo. Por sentir com evidente clareza a pressão de tais limitações, o Homem procura cada vez mais avidamente uma solução para os seus problemas. Assim, o lapso de tempo que transcorre entre a descoberta científica e a sua aplicação tem vindo, ao longo dos anos, a reduzir-se de séculos a décadas, a anos, e mesmo a fracções do ano ou mês. Para tal têm contribuído decisivamente as novas Tecnologias e a Informática. Pode dizer-se que iniciámos há cerca de quarenta anos uma nova era socioeconómica, onde a ferramenta decisiva é o computador. E tal como no passado, com as idades da pedra, do bronze e do ferro, as ferramentas permitem caracterizar a dimensão e o poder do Homem: no passado, a dimensão física; no presente, a dimensão intelectual e mental. Estamos claramente na idade do computador.

Dado que as verbas envolvidas nestes novos domínios da investigação científica terão de ser necessariamente vultuosas, o Governo e a Indústria são chamados a desempenhar um papel importante na sua viabilização. Infelizmente, numa altura em que Portugal festeja o primeiro aniversário da sua entrada na Europa Comunitária, não temos ainda, em muitos dos domínios que citei, condições de trabalho análogas às oferecidas nos restantes países da CEE. Tenhamos a esperança de um rápido nivelamento.

Não obstante todo o progresso e confiança no futuro motivados pelas Novas Tecnologias e pela Informática, devemos ter igualmente presentes as dificuldades criadas pelo desenvolvimento tecnológico ao subtil equilíbrio do meio ambiente. Problemas de poluição que possam, directa ou indirectamente, estar na base da destruição da camada de ozono e do chamado “efeito estufa” são hoje uma realidade. Cabe-nos a responsabilidade de investigar e criar indústria para cada vez mais saber proteger o equilíbrio ecológico, e não para o destruir.

O número e a diversidade das comunicações científicas apresentadas a este 10.º Encontro da SPQ, realizado no ano em que se celebram os seus 75 anos, testemunham bem a pujança da nossa investigação. Devemos, pois, estar optimistas e desejar um cada vez mais e melhor potencial investigador para o nosso país: tal dependerá fundamentalmente de nós.

Concluo reiterando, em nome da SPQ, a nossa profunda gratidão aos representantes das várias Sociedades pela sua presença hoje connosco. Aos Químicos aqui reunidos: a vossa presença nas celebrações do 75.º aniversário da SPQ representa não apenas o reconhecimento pelo trabalho já feito mas também um encorajamento para a obra a fazer. Posso garantir-vos que não nos esqueceremos um só momento da importância da nossa veneranda Sociedade na senda do progresso da Química, tanto a nível nacional como além fronteiras.

**SOCIEDADES E ORGANISMOS
REPRESENTADOS NOS ACTOS COMEMORATIVOS**

BRASIL

Sociedade Brasileira de Química

Prof. Eduardo Vichi

ESPAÑA

Real Sociedad Española de Química

Asociación Nacional de Químicos

Ilustre Colegio Oficial de Químicos de Galicia

Prof. Dr. Francisco Fariña
Prof. Dr. E. Fernández Alvarez
Dr. José Luis Negro López
Dr. Pelayo Rubido Muñiz
Dr. J. M. Varela Cardama

FRANÇA

Société Française de Chimie

M. Claude Barre

ITÁLIA

Società Chimica Italiana

Prof. R. Caputo

PANAMÁ

Colegio Panameño de Químicos

Prof. Isaías Camacho

PORTUGAL

Sociedade Portuguesa de Física

Sociedade Portuguesa de Bioquímica

Sociedade Portuguesa de Electroquímica

Ordem dos Engenheiros

Fundação António de Almeida

Associação de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento

Prof. Dr. J. Moreira Araújo
Prof. Dr. F. Carvalho Guerra
Prof. Dr. J. Oliveira Cabral
Prof. Dr. J. Simões Cortez
Dr. Aguiar Branco
Prof. Dr. A. Romão Dias

REINO UNIDO

Royal Society of Chemistry

British Council

Mr. B. A. Herman
Ms. Evelyn McEwan
Mr. John Mallon

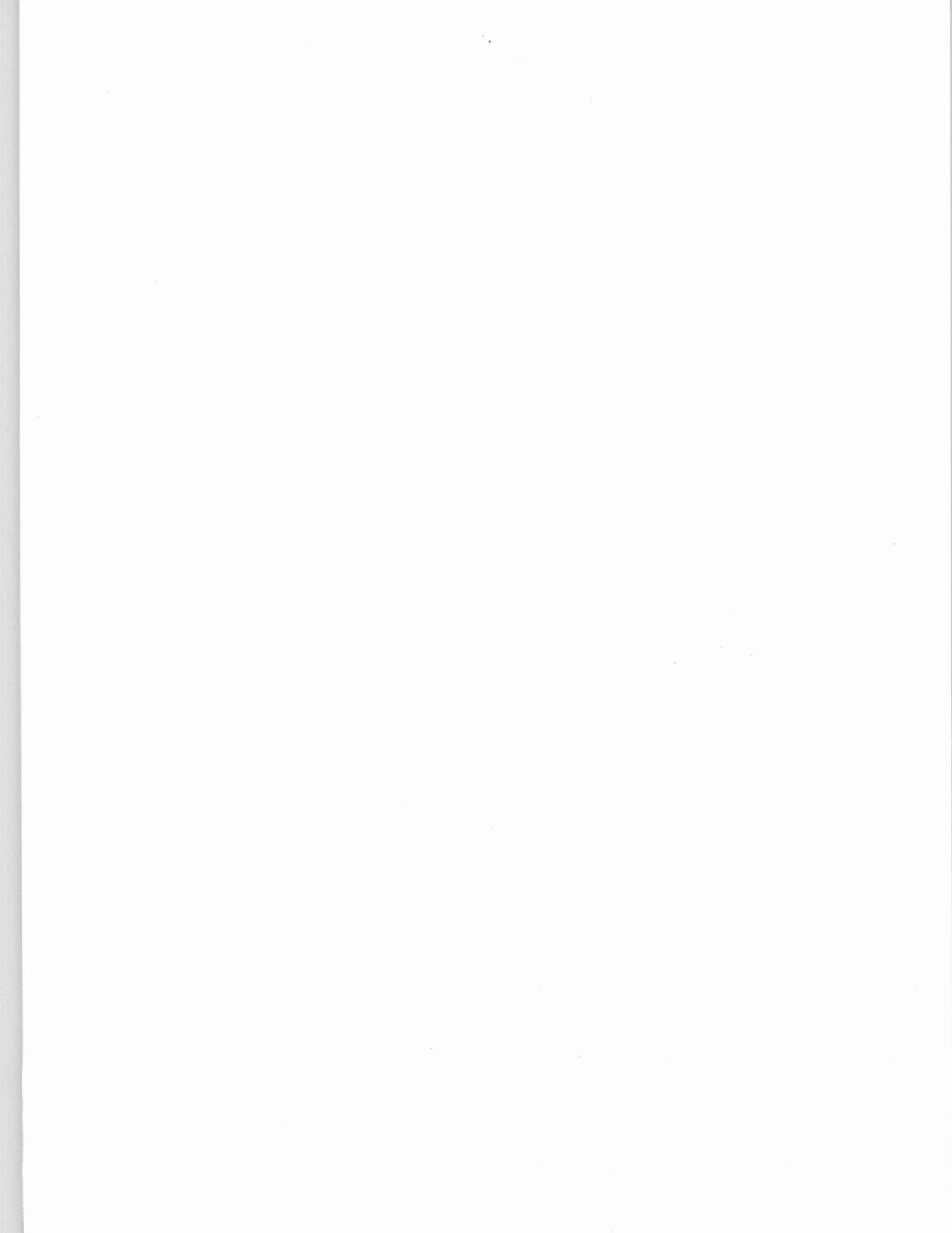
REPÚBLICA FEDERAL DA ALEMANHA

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie

Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie E.V.

Dr. Ursula Hofacker
Prof. Dr. Vítor Lobo
Prof. Dr. J. Breuer



**SOCIEDADES E ORGANISMOS QUE ENVIARAM
MENSAGENS DE FELICITAÇÕES**

IUPAC — Internacional Union of Pure and Applied Chemistry	Prof. T. S. West
ARGENTINA Asociacion Química Argentina	Dr. J. Rogelio Rodríguez
AUSTRALIA The Royal Australian Chemical Institute	Dr. F. Bryant
ÁUSTRIA Gesellschaft Osterreichischer Chemiker	Prof. Dr. K. Schlögl
BÉLGICA Société Chimique de Belgique Vlaamse Chemische Vereniging	Prof. J. Reisse Dr. J. Engelmann
CANADÁ Canadian Society for Chemistry The Chemical Institute of Canada	Prof. J. R. Bolton Prof. K. T. Leffek
CHECOSLOVÁQUIA Ceskolovenská Společnost Chemická	Prof. Dr. J. Pick
DINAMARCA Kemisk Forening	Prof. M. Begtrup
ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA American Chemical Society	Prof. Mary L. Good Prof. Ernest L. Ebil.
FINLÂNDIA Association of Finnish Chemical Societies	Prof. R. Junnila Dr. A. Varmavuori
IRLANDA The Institute of Chemistry of Ireland	Dr. J. P. Ryan

ISRAEL

Israel Chemical Society

Prof. H. Levanon

JAPÃO

The Chemical Society of Japan

Prof. Zen-ichi Yoshida

NORUEGA

Norsk Kjemisk Selskap

Prof. Otto Bastiansen

POLÓNIA

Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Prof. Dr. M. Wiewiórowski

PORTUGAL

Fundação Calouste Gulbenkian

Prof. Dr. Joel Serrão
Dr. J. Ribeiro dos Santos
Prof. Dr. Joel Serrão

Sociedade Portuguesa de Filosofia

REPÚBLICA DA ÁFRICA DO SUL

Die Suid-Afrikaanse Chemiese Institute

Dr. J. R. Bull

SUIÇA

Schweizerisches Komitee für Chemie

Prof. A. V. Zelewsky

UNIÃO SOVIÉTICA

All-Union Mendeleev Chemical Society

Prof. Fokin



A QUÍMICA E O PATRIMÓNIO ARTÍSTICO

No âmbito das ligações entre a Arte, a Ciência e a Tecnologia, descrevem-se alguns aspectos particulares da importância da Química, nomeadamente através dos métodos analíticos e físico-químicos, no estudo e conservação de obras primas que constituem o património artístico universal. É dado particular relevo ao recurso a métodos espectroscópicos em pintura com o propósito de desvendar pormenores invisíveis e métodos ligados à sua execução, a fim de se diagnosticar correctamente algumas das alterações que essas obras de arte apresentam em consequência de causas várias e de, cientificamente, se poder proceder não só ao seu restauro como também à sua conservação.

ARTE, CIÊNCIA E TECNOLOGIA

1. Existem ligações entre a Ciência e a Arte, nem sempre evidentes mas nem por isso menos reais. Em tempos recuados o artista foi também cientista e tecnólogo: para satisfazer o seu desejo de produzir coisas belas teve de descobrir como utilizar os materiais a que tinha acesso e de construir os utensílios necessários para os manipular.

As relações entre Arte, Ciência e Tecnologia remontam, de facto, à pré-história quando o homem primitivo sentiu a necessidade de se manifestar artisticamente ao pintar as paredes das cavernas que habitou. Hoje não há a menor dúvida de que nas pinturas rupestres foram utilizados materiais corados obtidos a partir de minerais naturais, devidamente transformados pelo homem para obter as diferentes cores. Esses artistas ignorados foram, sem o saber, químicos autênticos.

Essa ligação está igualmente patente no vocábulo *pharmakeia* usado na Grécia antiga para designar pigmentos ou outras substâncias usadas em pintura [1], e donde deriva a palavra farmácia. Nessa época determinadas substâncias eram usadas indistintamente para curar ou para pintar, e durante muito tempo a prática da medicina e grande parte das obras de arte produzidas foram realizadas em ordens religiosas. Muitos monges se tornaram pintores porque dispunham de substâncias com as quais podiam preparar os ingredientes com que pintavam.

De acordo com Roller [2], as relações que ao longo da história se estabeleceram entre a Arte, a Ciência e a Tecnologia parecem ter-se fundido, de modo coerente, durante a Renascença de que Leonardo da Vinci é, provavelmente, o expoente máximo do artista cientista.

Se bem que nas últimas décadas se venha verificando um interesse cada vez mais acentuado pela análise científica das obras de arte, foi a partir dos meados do século XVIII que na Europa começaram a aparecer as primeiras manifestações deliberadas de pôr a ciência ao serviço da arte.

Embora o primeiro laboratório museológico só tivesse sido instalado em 1880, em Berlim, é conhecido que já antes dessa data alguns químicos e físicos famosos se ocuparam de problemas ligados à arte e à arqueologia. O físico francês J. Charles dedicava-se, por volta de 1780, a ajudar alguns amadores de arte a analisar artisticamente os quadros do Museu do Louvre, com o auxílio do seu megascópio [3]. Jean B. Chaptal (1756-1832) foi o primeiro químico solicitado a colaborar com especialistas de arte, tendo realizado o primeiro estudo químico dos pigmentos usados nas pinturas murais encontradas nas ruínas de Pompeia [4] e, igualmente, Berthollet, em 1800, foi chamado a acompanhar, como cientista, o estudo de uma obra de arte importante, a "Virgem de Foligno", de Raphaël [5]. Por essa mesma altura, J. L. Thénard (1777-1857) dedicou parte da sua actividade como químico à obtenção de novas cores estáveis, tendo descoberto, em 1802, o conhecido azul de cobalto, muito estável em meio ácido, e que passou a ser muito usado em pintura, substituindo outros azuis menos estáveis. M. Faraday (1791-1867), eminente químico-físico inglês, por volta de 1850 dedicou-se ao estudo da acção de dissolventes sobre óleos e resinas, no âmbito de aplicações em arte.

Mas nomes como os de Sir H. Davy, Berzelius, Pasteur, Carnot, Bianchi e outros devem também ser mencionados pelo seu envolvimento em problemas ligados à arte. Merece ser especialmente recordado o nome do físico alemão W. Röntgen que, após a sua descoberta dos Raios X, fez a primeira radiografia dum quadro, iniciando uma prática de extrema importância na análise científica das obras de arte.

Não pode deixar de salientar-se que a descoberta da fotografia por J. Daguerre (1787-1857) ajudou a descobrir pormenores ignorados em muitas obras de arte, através de imagens dos mesmos que a análise visual directa não distinguia.

Duma fase caracterizada por situações ocasionais de interesse de alguns cientistas por questões pontuais ligadas à arte, passou-se a

uma outra deliberadamente organizada com objectivos concretos de desvendar a ciência da arte através da arte da ciência, único meio de garantir a perenidade das obras de arte que se foram acumulando ao longo de séculos.

A análise científica das obras de arte tornou-se uma preocupação comum à maior parte dos países que herdaram um património cultural que sabem ser insubstituível e que, louvavelmente, procuram conservar para o futuro.

Mas porquê a análise científica duma obra de arte? A resposta é-nos dada por M. Hours: "a obra de arte é matéria antes de ser mensagem" [6]. De facto, cada obra de arte é conseguida à custa de determinado material, ou da combinação de um número limitado de materiais, o que torna possível, pela análise destes, investigar a sua génese estritamente material que, simultaneamente, traduz a expressão artística do seu autor.

A Química e a Física são as duas ciências que continuam a dar o maior contributo para a análise material duma obra de arte, cada vez mais apoiada em métodos matemáticos e meios informáticos. É, sobretudo, sobre alguns métodos físicos e químicos que iremos debruçar-nos, mencionando acidentalmente alguns dos outros, na impossibilidade de abordar, mesmo ao de leve, tudo o que a ciência moderna tem posto à nossa disposição para resolver problemas concretos, por meios não destrutivos, da obra em estudo.

2. As primeiras manifestações artísticas conhecidas reportam-se à pré-história e apresentam-se quer sob a forma das chamadas pinturas rupestres quer sobre a forma de pequenos objectos talhados em pedra que, apesar de quase sempre terem uma finalidade utilitária, apresentam muitas vezes requintes artísticos na respectiva talha [7]. Outros, porém, tinham fins puramente ornamentais ou religiosos, feitos em marfim ou chifres de animais, ou em materiais inorgânicos disponíveis e com características susceptíveis de garantir uma certa duração como, por exemplo, certas variedades de calcite em que

foram esculpidas algumas estatuetas, ou pedras pequenas e achatadas que apresentavam uma superfície em que facilmente se podiam gravar figuras, quase sempre de animais.

Não se sabe a razão pela qual o homem primitivo pintou as paredes das cavernas naturais existentes nas montanhas onde viveu. Admite-se que possa ter sido para, por essa via, transmitir determinadas informações, mas a hipótese de o ter feito por razões puramente estéticas não é de excluir. No caso das bem conhecidas grutas de Lascaux, dadas as características naturais das cavernas, parece ser pouco provável que nelas tenham vivido seres humanos. Alguns especialistas de história de arte, face à grandiosidade e beleza das suas pinturas que, em alguns sítios, mostram indícios de terem sido levadas em consideração noções de perspectiva, sugerem que elas tenham sido destinadas a galerias de arte ou então à realização de ritos associados à prática da caça.

As pinturas rupestres de Lascaux estão bastante bem estudadas e levam a concluir que os seus autores usaram processos que revelam o recurso a uma técnica de certo modo apurada na manipulação de materiais inorgânicos usados como corantes, o que tornou possível que essas pinturas se mantivessem intactas durante mais de 17 000 anos até serem descobertas acidentalmente em 1940. Um pormenor dessas pinturas pode observar-se na fig. 1. Só a exposição a uma atmosfera poluída que alterou as condições de equilíbrios termodinâmicos e químicos estabelecidos lentamente ao longo de milénios provocou a sua deterioração, levando ao encerramento das grutas em 1963.

Algumas das cores usadas resultam da trituração de óxidos de ferro e de manganésio que provavelmente foram aplicados sob a forma de suspensão em água rica em carbonato de cálcio estagnada nas grutas; por cristalização formaram-se cristais de calcite que fixaram os pigmentos e os fizeram aderir à rocha que serviu de suporte à pintura.

Esta hipótese é consistente com os resultados de estudos feitos em pós vermelhos e negros

encontrados nas grutas, por difracção de raios X, por espectroscopia Mössbauer e por termogravimetria. Pôde concluir-se que na sua composição entravam misturas de materiais, sobretudo óxidos de ferro e de manganésio, indicando que houve transformação de alguns minerais com a intenção de se obterem as cores utilizadas. [8]. Por outro lado, a análise microscópica de pigmentos retirados das pinturas mostrou claramente que eles se encontravam inseridos nas malhas duma rede cristalina constituída por cristais de calcite.

É oportuno recordar que a datação de achados pré-históricos constitui um dos muitos contributos que químicos, físicos e naturalistas têm dado para desvendar os mistérios da pré-história. Esses achados incluem, com frequência, objectos em que está patente a preocupação do belo e do decorativo, alguns deles singulares obras-primas, de que é exemplo a chamada Vénus de Tursac.

Essa pequena estatueta de 8 cm de altura, feita numa variedade de calcite, foi encontrada numa escavação arqueológica, e a sua idade foi estabelecida pelo método do carbono 14 levado a efeito num osso calcinado encontrado na mesma camada arqueológica, o Paleolítico Superior, concluindo-se ter cerca de 23 000 anos. Da mesma época é uma outra estatueta representando também uma figura feminina, encontrada na Áustria [7]. Ambas apresentam características idênticas: são esculpidas em formas arredondadas, com ausência de face na cabeça de forma cónica embora na segunda nitidamente se encontre a representação do cabelo, aparentemente sem braços que, porém, aparecem gravados sobre o busto distintamente representado, bem como um ventre proeminente.

Outros métodos de datação são também usados, como o do potássio/argon, do desequilíbrio da família do urânio, a termoluminescência (esta exclusivamente aplicada a cerâmicas). Novos métodos encontram-se em via de desenvolvimento, nomeadamente um que recorre à ressonância de spin electrónico e um outro baseado no processo de racemização de ácidos aminados.

Durante a pré-história, a tecnologia, a economia e a sociedade encontravam-se intimamente ligadas e dependentes umas das outras, único meio de sobrevivência do homem de então, que foi inovando e provocando transformações na busca constante de melhores condições de vida. Um passo importante nesse sentido foi a descoberta dos metais que implicou o recurso a processos químicos importantes, no período de transição entre a Idade da Pedra e a Idade do Bronze.

Os metais introduziram modificações notáveis na vida dos antigos, dadas as suas características tão diferentes das dos materiais até então conhecidos e que, de imediato, foram reconhecidas e utilizadas para fins práticos como a fabricação de utensílios, armas e moedas, mas igualmente por razões de ordem estética, levando à elaboração de objectos de adorno pessoal e outros [8]. Os descobridores dos metais não sabiam, com certeza, que estavam iniciando uma nova tecnologia, a metalurgia, cuja evolução não parou até ao presente.

Embora se saiba, através de documentos escritos, que 3000 anos A.C. já se faziam transacções referentes a cobre, prata e bronze, a análise química dos metais antigos só veio a ser iniciada no século XIX em França com Berthelot, Le Chatelier e outros, a que se seguiram estudos análogos em outros países.

A metalurgia extractiva, conjuntamente com a origem e natureza dos minérios utilizados, constitui uma recente via de investigação arqueológica: minérios oriundos de diferentes zonas geográficas têm composição química distinta, caracterizada pelo teor e natureza das impurezas presentes, intrinsecamente ligadas à geologia do terreno.

As recentes técnicas físico-químicas, como a espectrometria de massa com fonte de descarga, a microsonda de Castaing, a microscopia electrónica, a difracção de raios X, para só citar algumas, são capazes de dar informação rigorosa sobre a presença de vestígios de elementos e também sobre a proporção relativa dos seus isótopos, tornando possível estabele-

cer relações entre objectos metálicos e a origem dos mesmos. Nesse relacionamento desempenha um papel importante o estudo, por simulação computacional, das transformações químicas do mineral até à obtenção do metal, recorrendo a modelos termodinâmicos e estatísticos.

A QUÍMICA E A PINTURA

1. Não foi só na pré-história que o homem utilizou as paredes como suporte de pintura, pois continua a fazê-lo actualmente. Se na pré-história o suporte da pintura era a rocha natural das cavernas, à medida que o homem começou a construir as suas habitações, as paredes passaram a ser feitas de materiais diversos e os métodos da pintura mural foram-se adaptando às características do suporte. Em qualquer tipo de pintura mural, fenómenos químicos estão na base da elaboração da pintura, bem como da obtenção dos próprios materiais usados.

O caso do fresco é um bom exemplo disso. Embora se tivessem encontrado nas ruínas de Pompeia e Herculano pinturas murais muitas vezes designadas por fresco, o autêntico fresco só foi iniciado no século XIV em Itália. Neste tipo de pintura os materiais são aplicados sobre uma parede previamente recoberta com areia e hidróxido de cálcio dissolvido em água o qual, combinando-se com o dióxido de carbono do ar, se transforma em carbonato de cálcio à medida que a água se evapora. Como esta funciona como aglutinante, o pigmento tem que ser rapidamente aplicado no reboco antes de ele secar, ou seja, em fresco. É aqui que reside a diferença entre o fresco autêntico e o fresco seco, pintura mural em que o pigmento é aglutinado em cola ou gema de ovo, como no caso dos que foram pintados em Pompeia antes da sua destruição no século I da nossa era. Esse tipo de pintura, a têmpera, resiste muito mais tempo do que o fresco e isso explica que tivessem chegado até ao presente tantas pinturas murais, incluindo as de Pompeia e Herculano.



Fig. 1

Pormenor de uma pintura rupestre de Lascaux



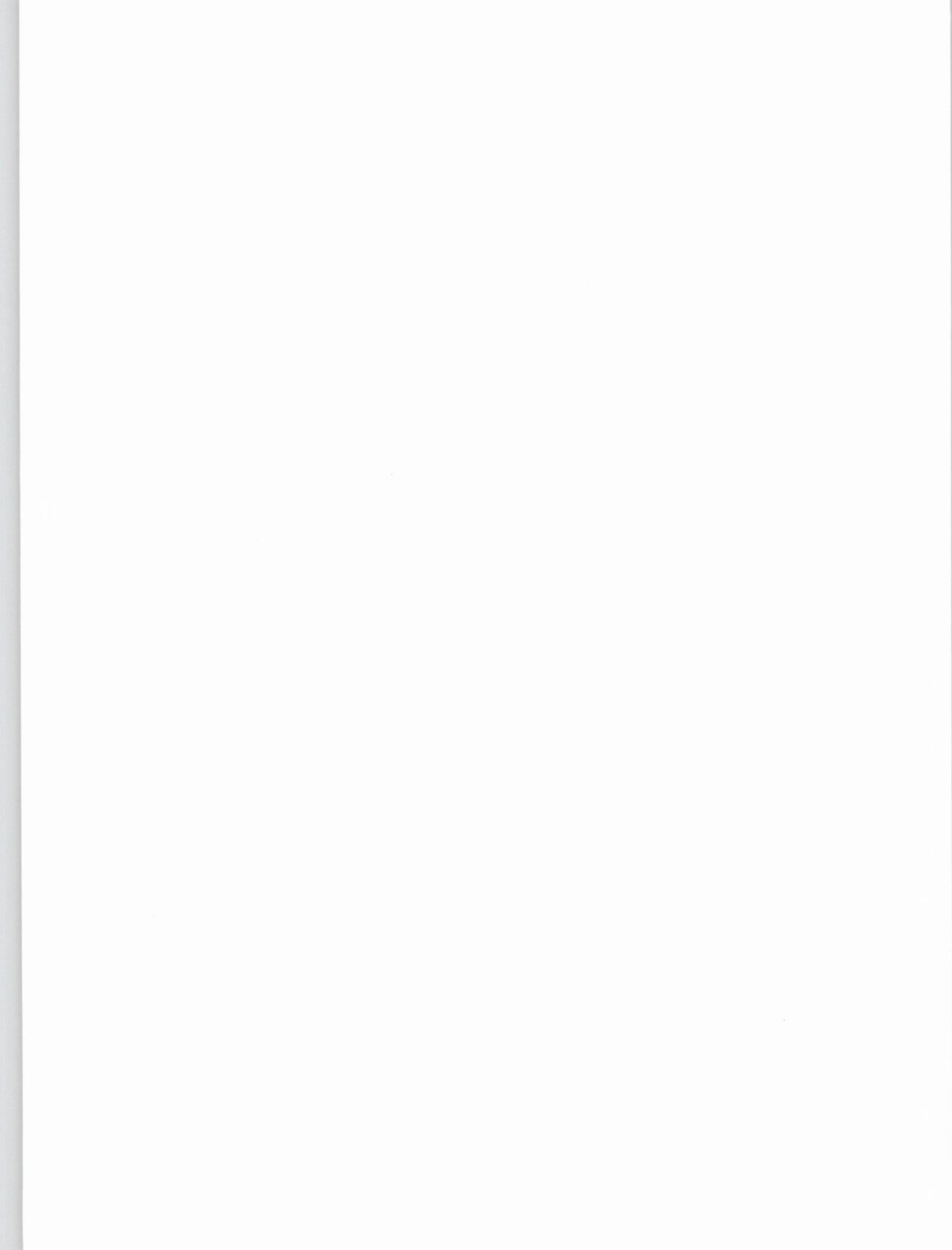
Fig. 2

Capela Sistina: vista geral mostrando o tecto e o mural "O Juízo Final"



Fig. 3

"Sagrada Família" de Miguel Ângelo



Leonardo da Vinci e Miguel Ângelo são dois artistas renascentistas que deixaram frescos famosos. A mais conhecida pintura mural de Leonardo da Vinci é a "Última Ceia", pintada no refeitório da igreja de Santa Maria della Grazie de Milão que "conquanto não seja hoje mais do que uma pálida ideia do que foi, causou o deslumbramento dos seus contemporâneos" [9]. De Miguel Ângelo são bem conhecidos os frescos do tecto da Capela Sistina em Roma e o "Juízo Final" pintado vinte e cinco anos mais tarde na parede por trás do altar-mor que se podem ver na fig. 2.

É facto que suscitou alguma controvérsia a operação de restauro que está sendo levada a cabo na Capela Sistina, cujas cores se encontram alteradas devido a poeiras e fumos que se foram depositando, embora as pinturas se não encontrem em mau estado nem ameaçadas de ruína, como aconteceu com a "Última Ceia". Talvez devido a essa gama de cores que o tempo suavizou, a Capela Sistina suscita um profundo sentimento de admiração e recolhimento. De futuro veremos a Capela Sistina com cores próximas das que se apresentam no célebre quadro do artista, designado "A Sagrada Família" (fig. 3), após as operações de limpeza por métodos químicos a que as pinturas têm sido submetidas (*).

Poderá ser uma boa ocasião para repensar o problema do que deve ser feito com as obras-primas universais: se restaurar, se unicamente conservar, mantendo a patine que o tempo lhes foi dando, a sua mais eloquente certidão de idade.

A "Última Ceia" (fig. 4) sofreu ao longo dos tempos pretensos restauros que só contribuíram para a sua cada vez maior degradação. A sua deterioração acentuou-se nas primeiras

(*) Numa recente visita à Capela Sistina, já depois deste trabalho estar a ser impresso, vimos o tecto e as lunetas após as respectivas operações de limpeza terem sido concluídas.

É de facto impressionante o reencontro com as cores originais de Miguel Ângelo. Embora usando os mesmos tons que aplicou nos seus quadros a óleo, os frescos recordam mais uma aguarela, tal a transparência conseguida, graças ao facto de terem sido utilizadas cores puras aplicadas directamente em camadas muito finas usando tintas muito diluídas, e não misturas previamente preparadas, para se obterem os efeitos matizados.

décadas deste século, por razões várias, sobretudo de ordem climática, de poluição e também da própria guerra, que quase conduziram à desintegração da pintura. Cientistas de Milão conseguiram evitá-lo, recorrendo a métodos físico-químicos, tais como a espectrometria de massa, a espectroscopia de infravermelhos, a cromatografia gasosa e outros, para diagnosticar a origem dos estragos, isolando materiais que foram analisados na tentativa, bem sucedida, de encontrar um dissolvente capaz de remover a sujidade sem estragar a pintura [10].

Após a Segunda Guerra Mundial, a que o mural escapou milagrosamente, pois a igreja foi parcialmente destruída, M. Pellicoli [10] conseguiu fixar a pintura à parede por meio dum resina transparente e isenta de cera. Foi então possível remover incrustações devidas a anteriores retoques e reencontrar as cores originais de Leonardo, apesar de a obra permanecer com estragos irreparáveis. A fig. 5 dá ideia dos resultados conseguidos.

Os artistas medievais foram sempre experimentando com as suas cores e aglutinantes, em autêntico espírito de pesquisa científica, com a finalidade de obterem melhores resultados. Leonardo da Vinci é conhecido como sendo um dos maiores inovadores da arte da pintura mural, o que não deixou de lhe trazer alguns dissabores. Cite-se, por exemplo, o desaire que sofreu com o desaparecido mural "A Batalha de Anghiari". A fama que lhe trouxe a "Última Ceia" levou a que ele fosse contratado para decorar a Sala do Conselho do Palazzo Vecchio de Florença, trabalho que nunca chegou a terminar. A parte que pintou de "A Batalha de Anghiari" começou a auto-destruir-se ainda em vida do artista, em consequência de ele ter tentado uma técnica acelerada de secagem pelo calor que não deu os resultados esperados [10].

Os seus métodos de pintura foram contestados, por vezes publicamente, pelo então jovem artista Miguel Ângelo que, em dada altura, começou mesmo a pintar parte da parede do Palazzo onde Leonardo pintava "A Batalha de Anghiari", numa atitude pouco elegante de pôr em causa, por comparação, o trabalho do velho Leonardo [11].

Problemas políticos da época de que resultou que a república florentina perdesse o poder em favor da família Medici, levaram à interrupção definitiva da pintura do mural. As paredes foram então recobertas e nelas foi pintado um novo mural, por Vasari, que veio a ser biógrafo de Leonardo, por quem tinha grande admiração.

Há neste momento fortes razões para crer que o subjacente mural de Leonardo, embora inacabado e em mau estado, não foi destruído, havendo mesmo a esperança de a sua existência poder vir a ser confirmada, graças ao trabalho duma equipa de investigadores da Universidade da Califórnia em San Diego que, com a ajuda da informática, fez um tratamento elaborado de resultados obtidos por uma técnica de localização de eco ultrassónico [12] semelhante ao sonar, levada a cabo nas paredes do Palazzo. Certas particularidades das imagens obtidas em zonas da parede que correspondem àquelas em que mais provavelmente Leonardo da Vinci trabalhou, levam mesmo a estudar um processo de o confirmar sem destruir o mural de Vasari actualmente existente, isto é, pela parte posterior da parede.

Este é um exemplo das recentes ligações entre a informática e os problemas da arte, para ajudar a desvendar os seus mistérios. Um outro exemplo é o tratamento digital da imagem da obra de Leonardo da Vinci, "Gioconda", actualmente no Museu do Louvre, com o fim de construir uma imagem simulando a sua aparência original. Entre outras coisas foi medida a transmissão espectral dum verniz considerado semelhante ao existente na pintura, que com os anos se tornou amarelado; seguidamente fez-se a desconvolução (ou subtracção) da transmissão espectral do verniz da imagem da pintura, verificando-se, por exemplo, que a cor do céu mudou de castanho para azul, enquanto que a cor do vestido passou a verde escuro, cores que se supõe corresponderem às existentes na altura em que a obra foi executada [13]. Igualmente se observaram anomalias interpretadas como correspondendo a vestígios de

alterações junto da boca, bem como a existência de pormenores não visíveis na obra exposta que parecem corresponder a pérolas dum colar que possa ter existido num ensaio anterior e retirado na forma final da obra. As figuras 6 e 7 permitem comparar o original com a sua imagem digital.

2. A análise química moderna é incontestavelmente uma das ciências que maior contributo tem dado no estudo dos materiais usados em pintura, nas suas muitas variantes.

Curiosamente, os métodos de pintura não se alteraram de maneira significativa desde a antiguidade até aos finais do século XIII, embora a natureza dos pigmentos e corantes tenha variado muito e se tenha adaptado ao tipo de suportes usados. A aplicação dos materiais corados era feita recorrendo quer a uma suspensão em água, quer usando como aglutinante a cera derretida (pintura encáustica), quer ainda por dissolução em gema de ovo (têmpera).

A pintura a óleo inventada em fins do século XIII introduziu modificações profundas nas técnicas conhecidas. Novos pigmentos de origem orgânica passaram a ser usados e, além da madeira e alguns metais como o cobre até então usados como suportes na pintura de quadros, iniciou-se o uso da tela como suporte de pintura. Foram enormes as vantagens de tais inovações mas, em contrapartida, da fragilidade do novo tipo de suporte resultaram problemas novos que vieram a reflectir-se na conservação desses quadros, muito menos robustos do que os até então produzidos.

A análise química de corantes e pigmentos, bem como de outros materiais usados em pinturas a óleo, tem sido objecto de estudos aturados. Raramente os métodos convencionais de análise química são usados, dada a escassez da amostra disponível, quase sempre uma microamostra. Recorre-se habitualmente aos métodos da análise instrumental, e as técnicas mais correntemente usadas incluem a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, embora em muitos casos sejam substituídas com vantagens pela cromatografia em camada



Fig. 4

"A Última Ceia" de Leonardo da Vinci



Fig. 5

Pormenor de "A Última Ceia" mostrando a diferença entre as cores actuais e a cor antes do restauro, que se vê no pequeno quadrado da manga do apóstolo, propositadamente deixado sem restauro, para comparação



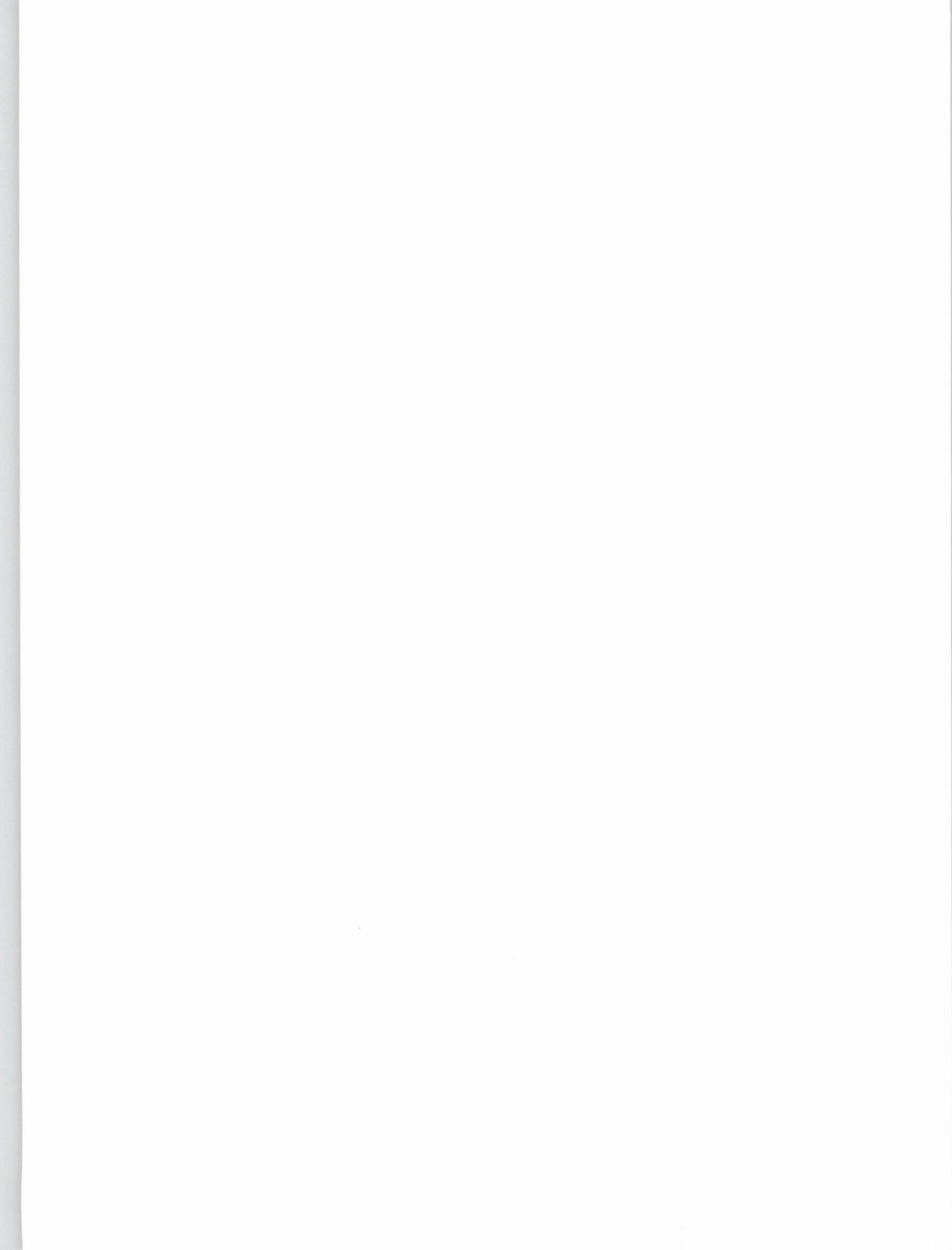
Fig. 6

"Gioconda" de Leonardo da Vinci



Fig. 7

Imagem digital da "Gioconda" destinada a investigar pormenores de alterações feitas pelo pintor no decurso da realização da obra, e também eventuais restauros (13)



fina [14], muitas vezes realizada em lamelas de microscópio, dadas as quantidades de amostras disponíveis. Mas outras técnicas são também usadas como a espectroscopia Mössbauer, a difracção de raios X, os métodos de activação neutrónica [6] e tantos outros.

Há hoje excelentes trabalhos publicados sobre a constituição de pigmentos de várias cores, havendo também tabelas de referência que são usadas em investigação museológica, em que é mencionada a sua composição química e origem, e outros tipos de informação [14-19].

Deste modo se tem vindo a alargar a informação neste domínio e conhece-se já bastante bem a constituição da maior parte dos pigmentos usados em diferentes países e em diferentes épocas, bem como, em muitos casos, os processos específicos de os manipular.

Este tipo de estudos é importante porque se, por exemplo, se analisar uma pintura chinesa antiga, ou bizantina, ou medieval, vão encontrar-se pigmentos especiais e processos particulares da sua utilização que podem caracterizar, em alguns casos de forma inequívoca, a época a que a pintura remonta, ou a sua origem. A análise química e instrumental realizada em microamostras de corantes e pigmentos têm também ajudado a esclarecer aspectos da história da química.

Já mencionámos que mesmo na pré-história se usaram substâncias para pintar, preparadas à custa de minerais conhecidos na época. Há razões para supôr que mais de 2600 anos antes de Cristo se teria também preparado um pigmento azul para pintar um túmulo egípcio [20]. A análise química desse pigmento revelou que a sua composição não corresponde a um produto inorgânico natural, visto ser constituído por quatro partes de dióxido de silício e uma de dióxido de cobre II e a sua obtenção requer um processo químico elaborado. É evidente que se pode perguntar se a composição actual é a mesma do pigmento usado originalmente ou se corresponde a uma transformação química do mesmo, pergunta que, necessariamente, terá de ficar sem resposta. Este problema envolve interes-

santes perspectivas, tanto para a história da química como para a história da ciência e da tecnologia, sem falar do seu interesse na história da arte.

A CIÊNCIA NA DESCOBERTA E CONSERVAÇÃO DA PINTURA

1. Falámos até agora de aspectos em que o cientista se tem preocupado, sobretudo, em desvendar para aprender e dar a conhecer. Mas os modernos métodos da Química e da Física têm também sido utilizados com outros fins no âmbito das criações artísticas, especialmente os que dizem respeito à conservação desses objectos que raramente chegaram aos nossos dias com o aspecto com que saíram das mãos dos seus autores. Isso deve-se a deteriorações diversas, consequência quer duma incorrecta utilização de materiais, quer de causas externas ou fortuitas. A qualidade e composição dos materiais usados e a técnica da sua aplicação, aliados à maior ou menor perícia do artista, estão na base da beleza da obra acabada e também da sua resistência à passagem do tempo. Por isso o desenvolvimento de técnicas destinadas a analisar o nascimento duma obra de arte com o fim de proceder à conservação da mesma e minimizar os riscos possíveis da sua autodestruição é uma das principais preocupações da investigação museológica actual. Não que essa preocupação não exista há muito, só que, algumas tentativas de restauro não tendo sido feitas, em muitos casos, com bases científicas, tiveram consequências desastrosas, muitas vezes irreparáveis, como é por exemplo, o caso da "Última Ceia" de Leonardo da Vinci.

Este tipo de trabalho tem também permitido distinguir entre obras-primas autênticas e as suas imitações que, por mais perfeitas que sejam — e algumas são-no — não passam de fraudes que devem ser desmascaradas.

São muitos os métodos desenvolvidos, suscitados pelos problemas de várias ordens surgidos em diversos tipos de obras de arte, não sendo possível aqui esgotar matéria tão vasta

e tão especializada com o pormenor desejado. Por isso, procuraremos fazer predominar alguns dos aspectos que têm em comum o facto de se basearem na interacção da radiação com os materiais constitutivos da obra de arte. Será dada uma certa ênfase ao recurso a métodos espectroscópicos e, inevitavelmente, ao recurso a métodos fotográficos, e à sua aplicação no âmbito da pintura a óleo, através de alguns exemplos de restauro e conservação bem sucedidos.

Antes do século XVIII o estado de conservação duma obra de arte só podia ser avaliado através da análise visual. Actualmente, com os métodos químicos e físicos à nossa disposição, é possível proceder com muito mais segurança e objectividade.

As modificações sucessivas das técnicas usadas, aliadas às consequências inerentes às alterações do meio ambiente, tais como excesso de iluminação ou aquecimento, vibrações, poluição, etc., estão na base da deterioração acelerada de muitas obras-primas. Mas a ciência pode prolongar a sua vida, desde que sejam encontradas as causas imediatas das alterações observadas, o que implica o conhecimento da técnica do autor e as características das substâncias utilizadas. Aqui depara-se já com algumas dificuldades, pois muitos dos artistas medievais guardavam cuidadosamente o segredo da preparação das suas matérias-primas. Contudo, como atrás mencionamos, têm-se feito grandes avanços neste domínio.

Nos trabalhos de conservação e restauro, a fotografia desempenha um papel preponderante como auxiliar dos métodos de análise baseados no recurso a diferentes tipos de radiação, cujos resultados são ou não visíveis directamente. A fotografia fornece o documento indispensável para o estudo posterior de efeitos observados fugazmente e que desaparecem quando se retira a fonte de iluminação.

Do mesmo objecto podem fazer-se diferentes fotografias das quais se podem extrair diferentes conclusões quando se modifica o pro-

cesso de iluminação ou de focagem, facto que tem sido utilizado com sucesso na análise científica das obras de arte. Em pintura, sobretudo, recorre-se muitas vezes a processos de ampliação com ou sem o recurso ao uso do microscópio; o primeiro destes dois processos constitui a microfotografia e o segundo a macrofotografia, sendo a ampliação, neste caso, muito mais reduzida.

A macrofotografia [6] pode fazer-se sob luz natural directamente ou com incidência rasante, ou então com iluminação artificial, como a luz de sódio ou a radiação ultravioleta. Permite caracterizar não só a técnica como o estilo da pincelada do autor, mas é, sobretudo, útil para apreciar o bom ou mau estado da camada superficial da pintura.

Cada pintura é constituída por uma série de camadas sobrepostas de diversos materiais, sobretudo pigmentos e vernizes que são sujeitos a um conjunto de causas de envelhecimento que resultam de factores químicos, físicos e mecânicos complexos. Daí resulta que aparecem à superfície da pintura rugosidades devidas a alteração de alguns pigmentos, ou as chamadas *craquelures* devidas a movimentos de tracção do suporte da pintura em consequência de variações de coeficientes de dilatação dos vários materiais provocadas por variações de temperatura e de humidade do meio ambiente [6].

A macrofotografia dessas *craquelures*, típicas de pinturas antigas e resultando de alterações nobres devidas a um envelhecimento lento, podem, pela sua forma, caracterizar épocas particulares e atestar a antiguidade da obra. Podem também ajudar a distinguir um quadro antigo autêntico dum falso antigo. No primeiro caso, apresentam bordos em aresta viva; se, porém, apresentam bordos arredondados, pode isso indicar que se está na presença de *craquelures* prematuras resultantes de a pintura ter sido seca em fornos para lhe dar uma aparência envelhecida, sendo, por isso, razão forte para se supor que se está na presença de um quadro recente falsificado.

2. Tanto a radiação visível como a radiação ultravioleta (UV) desempenham papel importante na investigação das obras de arte.

A radiação UV provoca fenómenos de fluorescência, propriedade que tem sido usada, com vantagem, na análise científica de obras de arte. Se um quadro é iluminado com luz de Wood, que é a radiação de comprimento de onda vizinho dos 365 nm obtida quando a radiação UV é convenientemente filtrada, essa radiação provoca fenómenos de fluorescência nos materiais a ela expostos, permitindo pôr em evidência anomalias das camadas superficiais da pintura, embora diferentes das que são observadas em fotografia com luz rasante.

Se uma pintura tiver sido retocada no decurso dum restauro, esses retoques foram feitos sobre o verniz protector. Quando a obra é iluminada com luz de Wood, observam-se manchas de coloração diferente no local dos retoques, devido a diferenças de fluorescência dos materiais usados recentemente e dos pigmentos antigos. Foi por essa via que se pôde concluir sobre o muito mau estado do quadro da escola flamenga "Lucrécia" que apresenta uma grande quantidade de retoques superficiais.

A fluorescência de UV não é, contudo, um método infalível para decidir sobre o estado duma pintura, visto que há presentemente vernizes celulósicos que, sob a acção da radiação UV, se apresentam sob a forma de uma camada opaca de cor esverdeada que pode mascarar acidentes existentes, pelo que, em tais situações, se deve recorrer a radiação mais penetrante como a radiação infravermelha ou a radiação X.

É de notar que a simples exposição da obra à radiação evidencia os efeitos descritos, mas, como o fenómeno da fluorescência desaparece quando se interrompe a iluminação com a radiação excitadora, a fotografia da obra assim iluminada fornece um documento valioso de trabalho.

Este método tem sido usado com frequência no estudo das tapeçarias antigas nas quais os restauros recentes com fios modernos são

assinalados devido a emitirem em cores diferentes das dos fios antigos.

A luz de sódio é também de grande utilidade no exame de pinturas. É uma componente da luz visível e é constituída por duas riscas, a D₁, a 589 nm e a D₂, a 589,5 nm. As lâmpadas de vapor de sódio usadas para o exame de pinturas (análogas às que se usam para a iluminação de estradas) emitem um outro dobrete situado no infravermelho e por isso invisível, a 818,3 e 819,4 nm, e é precisamente esse dobrete que é importante quando se usa a luz amarela de sódio para iluminar objectos a fotografar.

A luz emitida, alterando totalmente as cores, excepto o próprio amarelo, permite uma observação mais precisa do que a luz branca dos pormenores do desenho que se apresentam muito mais nítidos por duas razões: por um lado é aniquilado o efeito da cor sobre a retina, por outro lado, sendo essa radiação muito penetrante, atravessa o verniz protector da pintura e o efeito produzido corresponde a observar a obra numa fase anterior à sua conclusão.

Ao fazer ressaltar diferenças de reflexão de luz pelos materiais utilizados na pintura, e que não são visíveis quando se observam as cores reais da pintura, são postos em evidência efeitos devidos a restauros mais profundos. A fotografia da obra assim iluminada conduz a resultados análogos á da fotografia sob radiação infravermelha.

3. Vejamos agora o modo como a radiação infravermelha é usada em arte, no âmbito do estudo da história, da elaboração, da conservação e da autenticidade duma pintura.

A radiação infravermelha situa-se para além dos 800 nm, o que põe alguns problemas na sua utilização em obras de arte, só sendo, em geral, utilizadas as radiações do infravermelho próximo do visível. O efeito da radiação sobre a pintura não é visível, mas pode ser registado em fotografia da pintura iluminada por essa radiação. Esse tipo de fotografia requer cuidados especiais que não podem ser descurados.

Todos os quadros a óleo são recobertos dum verniz que protege a pintura propriamente dita. Esses vernizes têm sido, por vezes, voluntariamente coloridos para atenuar certos efeitos ou fazer ressaltar outros, um pouco ao sabor da época em que os quadros foram feitos. Com a passagem do tempo vão-se tornando opacos, chegando mesmo a impedir que se vejam alguns pormenores importantes. Por outro lado, os vernizes incolores perdem, com o envelhecimento, o seu poder de reflexão, podendo também tornar-se amarelados.

Como já vimos, a radiação ultravioleta pode dar-nos informações sobre alterações superficiais feitas sobre o verniz, contudo nada nos diz sobre as das camadas subjacentes a esse verniz que podem, porém, ser postas em evidência graças à radiação infravermelha, ou melhor, à fotografia sob radiação infravermelha. A radiação infravermelha, penetrando mais profundamente através dos meios dispersivos constituídos pelos pigmentos, aglutinantes e vernizes, atinge zonas profundas da pintura onde é reflectida, sendo captada no filme fotográfico usado, no qual vão aparecer destacados os contornos dos desenhos e alguns pormenores que com as alterações da cor dos vernizes se tornaram invisíveis. Por isso a fotografia com infravermelho apresenta uma riqueza de traços e de pormenores impossíveis de captar na observação directa da obra e muito mais nítidos do que quando se faz a análise da mesma sob radiação amarela de sódio.

A radiação infravermelha ajuda a conhecer a técnica do pintor visto que permite analisar o desenho preparatório e, em alguns casos, as alterações efectuadas no decurso da pintura. No bem conhecido quadro de Van Eyck "Retrato de Arnolfini", a posição da mão direita foi alterada, aparecendo claramente na fotografia com infravermelhos os desenhos da mão actual e da que foi primeiramente desenhada [8].

A radiação infravermelha também tem sido utilizada para descobrir assinaturas, por vezes deliberadamente apagadas, no intuito provável de fazer com que o quadro, pela sua

qualidade e técnica, pudesse vir a ser atribuído a autor mais notável: é o caso dum quadro da escola inglesa do século XVII que, na parte de trás, apresentava uma data e uma inscrição recoberta de tinta, que a radiação infravermelha mostrou ser a assinatura dum pintor até então desconhecido. Uma das aplicações importantes da radiação infravermelha tem sido na leitura de inscrições ilegíveis em quadros e na leitura de manuscritos praticamente ilegíveis.

Na fotografia de quadros a óleo com infravermelhos, aparecem algumas manchas escuras que correspondem a áreas recobertas com pigmentos azuis e verdes, e que mascaram os desenhos subjacentes.

Este facto levou ao desenvolvimento duma técnica especial de recurso à radiação infravermelha designada reflectografia de infravermelho e devida a J. R. Boers [21], [22]. Baseando-se em que a transparência à radiação aumenta com o comprimento da onda, desenvolveu um processo pelo qual o limite dos 900 nm da fotografia clássica com infravermelhos foi ultrapassado, podendo atingir os 2000 nm. Na sua versão mais recente [23], esta técnica utiliza um sistema constituído por uma câmara de televisão contendo um vidicon infravermelho tendo associado um sistema de filtros para eliminar a radiação visível. Duas lâmpadas de quartzo montadas em reflectores de alumínio criam uma iluminação difusa na área da pintura em estudo. A radiação reflectida é recebida num monitor, automaticamente transformada em imagem visível no écran, e é designada reflectograma, imagem que é directamente fotografada ou, o que é muito conveniente, gravada em vídeo para observação futura. São tomadas precauções para impedir o aquecimento da pintura fazendo um exame preliminar sem filtros e com iluminação reduzida, de modo que a pintura só é exposta à radiação de comprimento de onda muito elevado durante poucos segundos e a temperatura da camada superficial geralmente não sobe acima da temperatura ambiente. Se for necessária uma exposição mais prolongada, podem usar-se correntes de ar para arrefecimento.

Por este processo se consegue obter o desenho subjacente à pintura seja qual for a cor dos pigmentos usados e tem sido usado com grande sucesso em pinturas medievais em que foram precisas várias camadas de pintura para esconder o desenho preparatório, frequentemente feito com pigmentos negros sobre fundo branco. Por vezes descobrem-se pormenores inesperados, como é o caso do seguinte exemplo: um reflectograma de infravermelho feito numa pequena área do painel central do tríptico "O Juízo Final", de Lucas de Leiden (1489-1534), apanhando a cabeça do apóstolo S. João no conjunto dos apóstolos à direita de Cristo, mostrou, junto do desenho da cabeça de São João, o desenho da face de uma outra cabeça que não aparece na pintura final [24], como se mostra na fig. 8. Estas alterações na composição inicial do pintor são frequentes e constituem uma valiosa fonte de informação para o historiador de arte, visto que o esboço e o traço do desenho preparatório da pintura representam uma espécie de assinatura do autor.

Apesar dos resultados excepcionais obtidos, o método tem os seus limites de aplicabilidade como é, por exemplo, o caso em que o óxido de ferro foi usado como pigmento negro no desenho preparatório. Como a sua reflectância é próxima da do fundo branco geralmente usado na época, não é de esperar que mesmo com radiação próxima de 2000 nm haja suficiente contraste para se obter um desenho nítido. Também no caso de pinturas a óleo, sempre que haja sido usado giz branco para fazer o esboço inicial, dado que o seu índice de refração é da mesma ordem de grandeza da do óleo, o desenho não pode ser detectado com a radiação infravermelha, razão pela qual algumas pinturas flamengas do século XVII, quando analisadas em reflectografia de infravermelho, não mostraram o respectivo desenho inicial.

4. A descoberta dos raios X por Röntgen em 1895 constituiu um marco de incontestável importância para a ciência em geral e para a arte em particular, pelo contributo que veio trazer ao estudo e controlo do estado de con-

servação das obras de arte. O próprio Röntgen fez a primeira radiografia duma pintura e, desde então, essa prática passou a ser usada, embora de forma esporádica, não só na Alemanha como em França, para o estudo das pinturas. O seu uso generalizou-se, porém, a partir de 1914, tendo sido instaladas fontes de raios X de fraca intensidade nos principais laboratórios museológicos do mundo.

A utilização dos raios X em arte exige uma técnica apurada, que começa pela boa aderência da película à obra em estudo, mas, sobretudo, um processo correcto de interpretação da radiografia obtida, que é o resultado da absorção selectiva da radiação pelos materiais usados na pintura. Ela depende não só da natureza dos materiais, como também da sua densidade e volume e do número atómico dos elementos que contém e, igualmente, da intensidade da fonte de radiação X utilizada. Apesar de os raios X atravessarem corpos muitos espessos, o seu poder penetrante aumenta quando o material contém átomos leves. Por isso, a radiografia duma pintura com cores contendo chumbo apresenta manchas de opacidade que fornecem um bom contraste, de acordo com a distribuição dos diferentes pigmentos, ao passo que um quadro feito à base de pigmentos de origem orgânica facilmente penetráveis pelos raios X dará radiografias com pouco contraste, difíceis de interpretar.

A radiografia duma pintura permite não só estudar os suportes da pintura quando estes são de madeira ou de tela, mas também a própria camada de pintura. Para além de complementar informação obtida por radiação infravermelha ou ultravioleta pode, por si só, pôr em evidência características da técnica e do tipo de materiais usados e, ainda, pormenores escondidos da vida da própria obra de arte, por vezes surpreendentes. Um exemplo célebre do inesperado que os raios X podem revelar diz respeito ao quadro de Rembrandt "Retrato dum Jovem", no qual retratou o seu filho Tito que morreu muito novo. Para além de elucidar sobre a técnica usada pelo pintor,

a radiografia revelou que por baixo da pintura actual existiu uma outra que representa uma mulher de cabeça coberta com véu, debruçada sobre um berço [6].

A análise microscópica duma amostra da pintura retirada da parte central do quadro durante uma operação de restauro, permitiu identificar oito camadas de pintura, quatro pertencentes à pintura actual e outras quatro à que foi coberta por ela, sobressaindo o vermelho do fato de Tito e o branco do véu da senhora; notam-se ainda vestígios de verniz a separar as quatro primeiras das quatro últimas camadas, razão pela qual se admitiu que a primeira composição tenha sido acabada e protegida com verniz [8].

A riqueza de contrastes desta radiografia é facilmente explicada pela presença de pigmentos ricos em chumbo na primeira pintura, originando grandes manchas brancas correspondentes ao véu e saia da senhora, que se sobrepõem aos pigmentos vermelhos de ferro usados no fato de Tito na pintura actualmente visível.

A fig. 9 exemplifica a beleza pictórica resultante da apurada técnica de Rembrandt.

Por vezes a radiografia é praticamente isenta de contrastes, como no caso da "Gioconda", uma das obras primas de Leonardo da Vinci. Daí se pode concluir que o quadro não sofreu quaisquer retoques depois do verniz e também que o artista utilizou materiais de baixa densidade, por isso muito pouco opacos à radiação X.

Os raios X têm também sido usados com grande êxito no estudo da constituição de objectos em madeira e outros materiais. Referiremos, a título de exemplo, as conclusões a que levou o estudo radiográfico da estátua central do grupo escultórico "Descida da Cruz", feito em madeira, em Itália, no século XIII, representando José de Arimateia sustentando o corpo de Jesus. A radiografia permitiu definir as técnicas usadas para juntar as diferentes partes constitutivas da estátua e os restauros efectuados. Mostrou que a estátua de José é constituída por 10 partes distintas unidas por pregos de madeira, é oca como era hábito fazer-se na época a fim de garantir

uma melhor conservação, indicando também a presença de um prego de metal usado posteriormente, provavelmente durante um restauro, bem como restauros em alguns dos dedos [8]. Assim se ficaram a conhecer os processos de junção das diferentes partes e, igualmente, a precisão e qualidade dos restauros efectuados.

Estes são só alguns dos exemplos que se podem citar de entre os muitos que se encontram na literatura.

CONCLUSÕES FINAIS

Como conclusão, pode dizer-se que a grande variedade de métodos científicos que são utilizados na investigação dos materiais presentes nas obras de arte produzidas pelo Homem desde os tempos mais recuados e as limitações impostas pela natureza dos objectos em investigação, conferem a este tipo de trabalho características únicas que o tornam enormemente aliciante pelo seu constante desafio no campo da imaginação e do conhecimento científico. Exige, por outro lado, um entendimento constante entre cientistas, historiadores de arte e especialistas de restauro e conservação de obras de arte.

Se nos lembrarmos que o património artístico vai desde os grandes monumentos até minúsculas peças arqueológicas, abrangendo pinturas, objectos de madeira, de vidro, de cerâmica, de metais diversos ou fibras têxteis variadas, sem esquecer o enorme acervo bibliográfico em forma de escrita sobre papel e outros suportes como a pedra, as placas de cera ou argila gravada, o couro, o papiro, o pergaminho, etc., e que, em cada caso, é requerido o trabalho de especialistas chamados a desempenhar tarefas em domínios específicos altamente diversificados, poderá, talvez, fazer-se uma ideia dos esforços necessários para defender toda uma riqueza autêntica e insubstituível.

Citando H. Curie, "a imagem da ciência e da investigação científica é mais associada com o futuro do que com o passado, com a inovação do que com a conservação". Por isso, à ima-

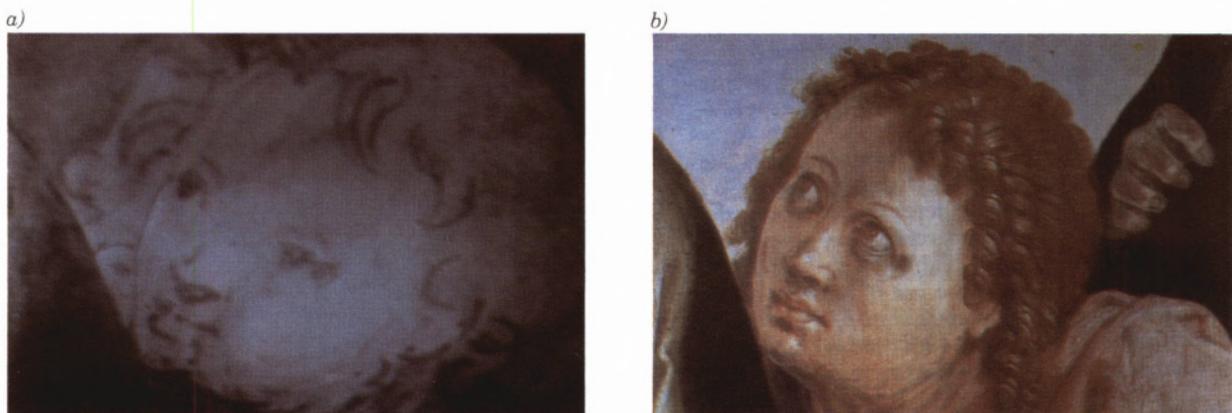


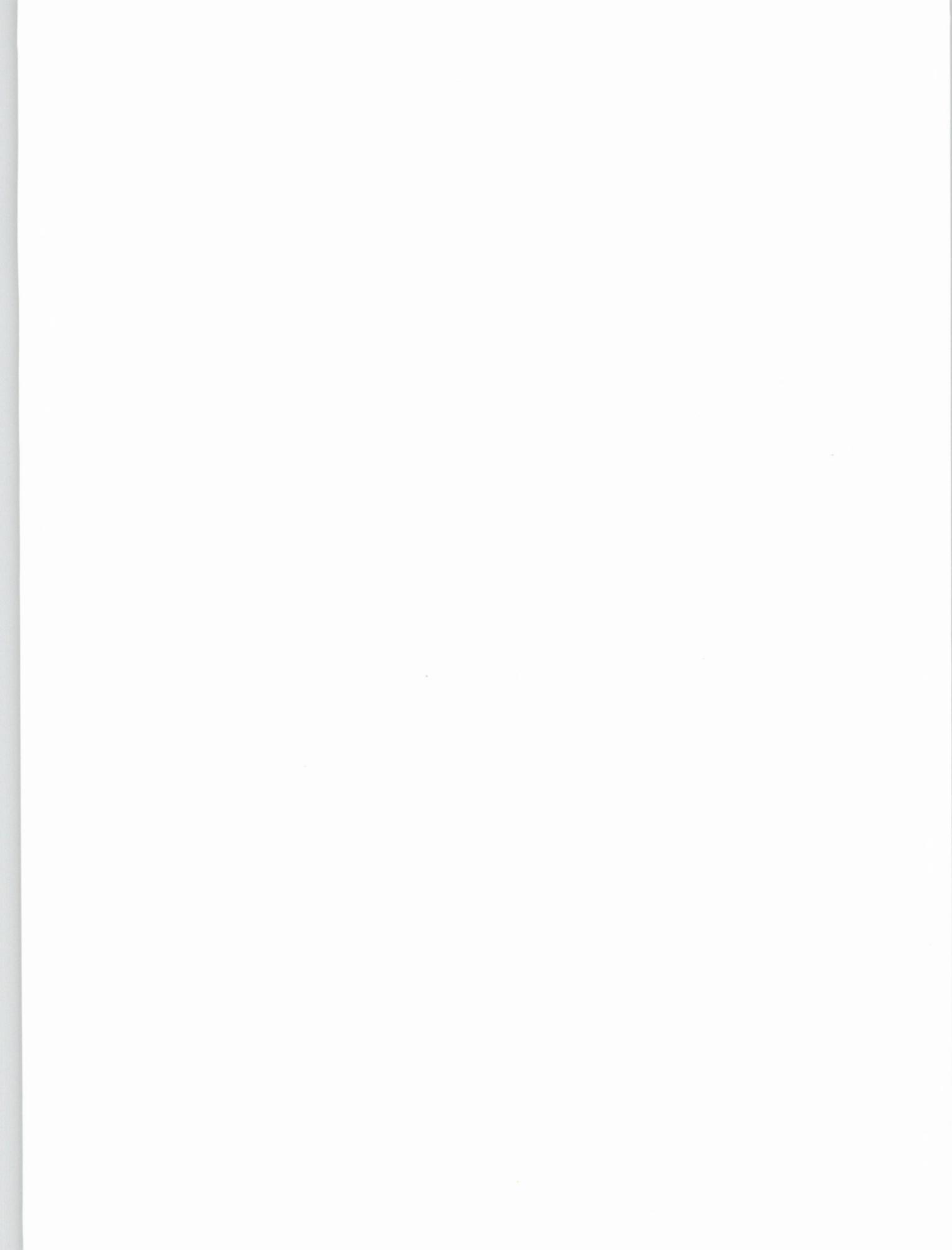
Fig. 8

(a) Reflectografia de infravermelho dum pormenor do painel central do tríptico "Juízo Final" de Lucas de Leiden (c. 1489-1534), mostrando parte dum rosto que não aparece na pintura (b)



Fig. 9

Auto-retrato de Rembrandt



gem da ciência e da investigação científica se associa naturalmente a ideia de progresso.

Não podemos, porém, esquecer que o progresso não consiste, exclusivamente, em aumentar os nossos conhecimentos com vista à sua aplicação futura; o progresso é também preservar a herança cultural que nos foi legada e que temos obrigação de transmitir, pois que é um património universal.

(Recebido, 13 de Março de 1989)

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. EASTLAKE, *Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters*, Dover Publications, New York, 1966.
- [2] D. ROLLER, *Perspectives in the History of Science and Technology*, Univ. of Oklahoma Press, Oklahoma, 1971.
- [3] M. HOURS, *Les Secrets des Chefs-d'Oeuvre*, Laffont, Paris, 1964.
- [4] M. CHAPTAL, "Sur quelques couleurs trouvées à Pompeia", *Annales de Chimie*, **10**, 1809.
- [5] O'REILLY, *Annales des Arts et Manufactures*, T. VII, Paris, 1800.
- [6] M. HOURS, *Analyse Scientifique et Conservation des Peintures*, Office du Livre, Fribourg, 1976.
- [7] C. BONSALE, *Man Before Metals*, British Museum Pub., Saffron Press, Saffron Walden, 1979.
- [8] *La Vie Mystérieuse des Chefs-d'Oeuvre*, Ed. Reunion des Musées Nationaux, Paris, 1980.
- [9] P. du COLOMBIER, *História de Arte*, Trad. de F. Pamplona, L. Tavares Martins, Porto, 1947.
- [10] R. WALLACÉ, *The World of Leonardo*, Time Int. Ed., Netherlands, 1971.
- [11] I. A. RICHTER (ed.), *Selections from Notebooks of Leonardo da Vinci*, Oxford University Press, London, 1953.
- [12] J. F. ASMUS, S. POMEROY, "Ultrasonic Mapping of Detachments in Mural Paintings", *Bul. of the American Group — The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 1978.
- [13] J. F. ASMUS, R. BERNSTEIN, J. V. DAVE, H. J. MYERS "Computer Enhancement of the Vinci's Gioconda", *Perspectives in Computing*, **7** (1) (1986).
- [14] J. H. DEGRAAF, *Proceedings of the 4th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*, Veneza, 1975.
- [15] W. ROELOFS, *ICOM Report*, Madrid, 1972.
- [16] C. M. GROEN, *Proceedings of the 4th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*, Veneza, 1975.
- [17] J. H. DEGRAAF, W. ROELOFS, *ICOM Report*, Madrid, 1972.
- [18] D. V. THOMSON, *The Materials and Techniques of Medieval Paintings*, Dover Pub., New York, 1965.
- [19] E. H. EHRNREICH, P. B. HALLEBEEK, *ICOM Report*, Madrid, 1972.
- [20] R. P. MULTHAUF, *The Origins of Chemistry*, F. Watts, Inc., New York, 1966.
- [21] J. R. van ASPEREN de BOER, "Infrared Reflectograms of Panel Paintings" *Studies in Conservation*, **11**, 45 (1966).
- [22] J. R. van ASPEREN de BOER, "Infrared Reflectography: a Method for the Examination of Paintings", *Applied Optics*, **7**, 1714 (1968).
- [23] J. R. van ASPEREN de BOER, "Reflectography of Paintings Using One Infrared Vidicon Television System", *Studies in Conservation*, **14**, 96 (1969).
- [24] Comunicação privada.

ABSTRACT

Chemistry and the Artistic Patrimony

With reference to the relations existing between Art, Science and Technology, relevant aspects of the importance of Chemistry, namely through analytical and physical methods, are described as used in the study and conservation of master pieces that are part of a universal, artistic inheritance. Spectroscopic methods are especially emphasized as revealing invisible details of paintings, as well as the techniques used by the painter. Such methods allow a correct understanding of the alterations presented by works of art owing to various causes, being also used as the means of restoring and preserving them.



METAL — LIGAND BOND STRENGTHS; TRENDS AND EMPIRICAL RELATIONSHIPS

Some trends in metal-ligand bond strengths are reviewed and some empirical relationships with other parameters are suggested; the use of these relationships is discussed.

INTRODUCTION

The strengths of bonds between transition metals and ligands are of interest because of their involvement in biological processes, the separation and purification of metals and in the catalysis of organic reactions. Enthalpies of gas-phase reactions of the complexes are necessary to calculate dissociation energies of metal-ligand bonds. This information is scarce and it is important that we exploit what data are available. The purpose of this paper is to review some trends in metal-ligand bond strengths, to point out empirical relationships with other parameters and how they may be used predictively.

THE EFFECT OF CHANGING THE LIGAND

For a given transition metal, how does the value of $D(M-L)$ change with different ligands? As a basis for this study, we look first at the strengths of bonds between ligands and H^+ , Li^+ , and then with the transition — metal ion Mn^+ . Beauchamp, Staley and coworkers [1] have used the pulsed ion cyclotron technique to determine relative ΔG° (300 K) values of the following gas-phase reactions.



Calculation of ΔS° enabled ΔH° values to be obtained. Taking $D(H^+-NH_3) = 846.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $D(Li^+-H_2O) = 142.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ leads to absolute values of D . Figure 1 shows a plot of $D(H^+-L)$ against $D(Li^+-L)$. Two aspects of this plot are immediately apparent. First, the ligands can be arranged in order of increasing bond strength, particularly with alkyl substituent of the ligand. Secondly, there is roughly linear relationship between $D(H^+-L)$ and $D(Li^+-L)$ for a large majority of the ligands. The equation for the line is

$$D(H^+-L) = 2.71 D(Li^+-L) + 310 \text{ kJ mol}^{-1}$$

The implication is that the factors which affect the strengths of $H^+—L$ and $Li^+—L$ bonds must be very similar. This is expected. If the bonding results from electrostatic attraction between H^+ or Li^+ and the ligand dipole, then for a given ligand, the bond strengths will depend only on the relative sizes of the H^+ and Li^+ ions. Any covalent bonding will also be similar, since it will result from overlap of the ligand donor lone

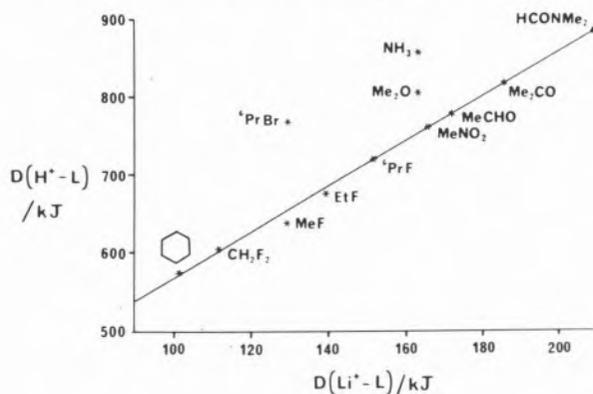


Figure 1

Relationship between $D(H^+—L)$ and $D(Li^+—L)$
 $D(H^+—L) = 2.71 D(Li^+—L) + 310 \text{ kJ}$

pair of electrons with vacant acceptor $H^+(1s)$ or $Li^+(2s)$ orbitals to give a σ -bond, possibly reinforced by π -bonding from overlap of the p_π orbitals of donor and acceptor atoms. The effectiveness of this bonding, that is the extent to which the energies of the orbitals in ML^+ are lower than in M^+ and L will again depend on the size of M^+ . The larger values of $D(H^+—L)$ compared with $D(Li^+—L)$ for a given ligand (the large value of the intercept at 310 kJ mol^{-1}) is entirely consistent with the smaller size of the H^+ ion.

Figure 2 shows a plot of $D(H^+—L)$ against $\delta D(Mn^+—L)$, where $\delta D(Mn^+—MeSH) = 0$. Unfortunately, it is not possible to give absolute values to $D(Mn^+—L)$. Clearly, ligands can be differentiated by functional groups. It is likely that $p_\pi—p_\pi$ bonding is more important in $Mn^+—L$ bonds than in $H^+—L$ bonds, and that this potential is more effectively realised with a ligand such as ester, which has vacant π or π^* orbitals.

The dependence of line slope on the nature of the functional group is apparent. Least-squares fit lines can be drawn for the relationship $D(H^+—L) = x \delta D(Mn^+—L) + y$, with the following slope values, x ; nitriles 1.63, ethers 1.90, other oxygen bases 2.08, thiols 2.7 and amines 4.4. For this transition metal the line slopes are more sensitive to the nature of the ligand when it is alkyl substituted, than is the case for either Li^+ or Al^+ .

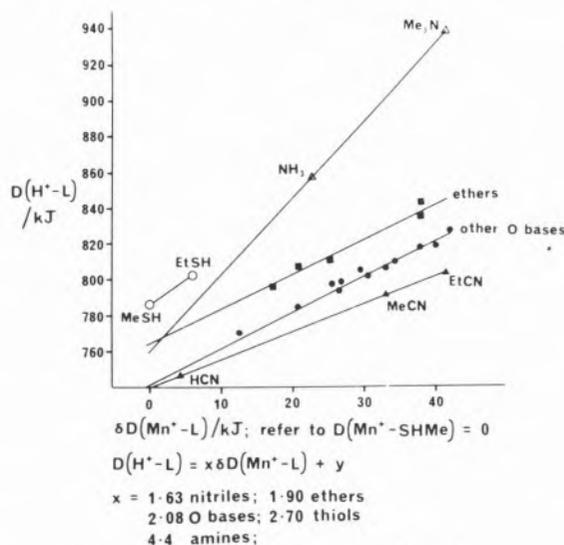
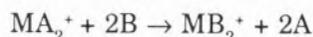
Figure 2. Plot of $D(H^+—L)$ against $\delta D(Mn^+—L)$

Figure 2

Plot of $D(H^+—L)$ against $\delta D(Mn^+—L)$

In MnL^+ , σ -bonding to the ligand is more likely to involve the metal d_z orbital, and the metal d_{xz} orbital will be used for π -bonding. These d -orbitals are more effective than the s and p orbitals. In addition, where the ligand has a vacant, high energy π^* orbital, as for example in CO or CN^- , this orbital may interact with the π^* molecular orbital to lower its energy. These interactions appear to be more sensitive to the nature of the ligands than is the simpler bonding shown for HL^+ or LiL^+ .

Staley *et al.* [2-4] have also determined the free energies for the following two-ligand gas-phase exchange reactions from equilibrium studies,



where $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$. Free energy differences for a series of ligands were added to give a scale of relative free energies for ligand exchange. They were converted to enthalpies to give $\delta D(M^+-L)$ by assuming that the entropy changes are small and can be neglected, except for symmetry corrections made in certain cases.

These data are shown in Figure 3 as plots of $\delta D(\text{Ni}^+-L)$ against $\delta D(\text{Co}^+-L)$ or $\delta D(\text{Cu}^+-L)$. Two aspects of these plots are emphasised.

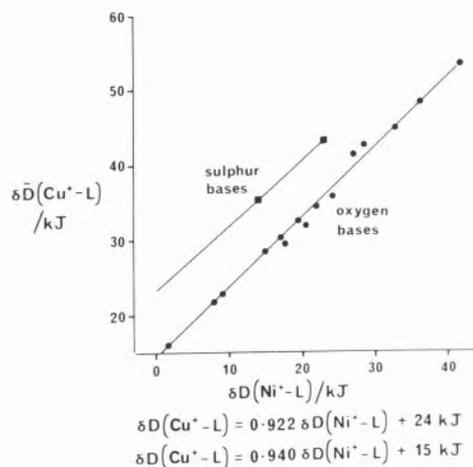
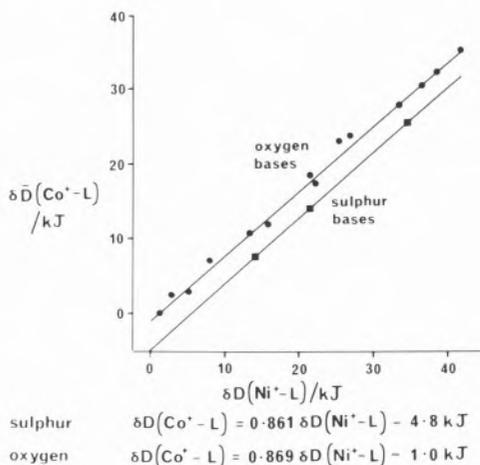


Figure 3

Comparison of $\delta D(\text{Ni}^+-L)$ with $\delta D(\text{Co}^+-L)$ and $\delta D(\text{Cu}^+-L)$

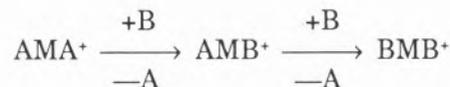
sed. First, in the Co^+ plot, the line joining the three sulphur bases falls below that joining the 20 oxygen bases, whilst in the Cu^+ plot the reverse is found. Thus, compared with the $M^+-\text{O}$ bonds, Cu^+ bonds more strongly and Co^+ less strongly to sulphur than does Ni^+ . The relative "softness" of the metal ions thus increases in the sense $\text{Co}^+ < \text{Ni}^+ < \text{Cu}^+$. Secondly, the slopes of each line is less than unity, so that with alkyl substitution of the ligand, the increase in both $D(\text{Co}^+-L)$ and $D(\text{Cu}^+-L)$ is less than the increase in $D(\text{Ni}^+-L)$. However, the change in slope from sulphur to oxygen ligand is less for Co^+ (0.861 to 0.869) than for Cu^+ (0.922 to 0.940), so that from the point of view of the ligand, sulphur is more discriminating towards these metal ions than oxygen.

MUTUAL INTERACTION BETWEEN LIGANDS

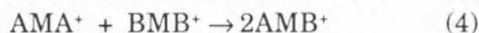
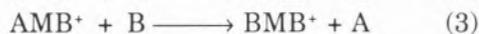
Metal complexes which have two or more ligand molecules can exhibit synergistic effects in which the properties and behaviour of one ligand show a dependence on the identity of the other ligand or ligands. Such phenomena were first observed in the kinetic behaviour of square planar and octahedral transition metal complexes and have

generally been referred to as the trans effect [5]. Ground state properties such as bond distances, vibrational frequencies and NMR parameters also exhibit such phenomena. For ground state properties these phenomena have been referred to as the trans influence. They should also be exhibited in thermodynamic properties, in particular bond strength.

In their study of the replacement of the two ligands A by B in the complexes AMA^+ , Staley *et al.* [6] were able to measure the equilibrium concentrations of the intermediates AMB^+



Values of $\Delta H(2)$ and $\Delta H(3)$, corresponding to reactions (2) and (3), were obtained.



The value of $\Delta H(4)$ is related to $\Delta H(2)$, $\Delta H(3)$ and the bond dissociation energies by the following expression. $\Delta H(4) = \Delta H(2) - \Delta H(3) = [D(\text{AM}^+ - \text{A}) - D(\text{BM}^+ - \text{A})] + [D(\text{BM}^+ - \text{B}) - D(\text{AM}^+ - \text{B})]$. It is a combined measure of the extent to which the $\text{M}^+ - \text{A}$ bond in $\text{BM}^+ - \text{A}$ is stronger than in $\text{AM}^+ - \text{A}$ and the extent to which the $\text{M}^+ - \text{B}$ bond in $\text{AM}^+ - \text{B}$ is stronger than in $\text{BM}^+ - \text{B}$. More succinctly, it measures the mutual interaction between A and B in the mixed molecule AMB , in terms of bond strength.

This is illustrated in Figure 4 (where the ligand B bonds more strongly to M than does A) for the two cases (a) where there is no mutual interaction in the mixed molecule, so that $\Delta H(2) = \Delta H(3)$ and (b) where interaction occurs and $\Delta H(3) < \Delta H(2)$, so that reaction (4) is exothermic.

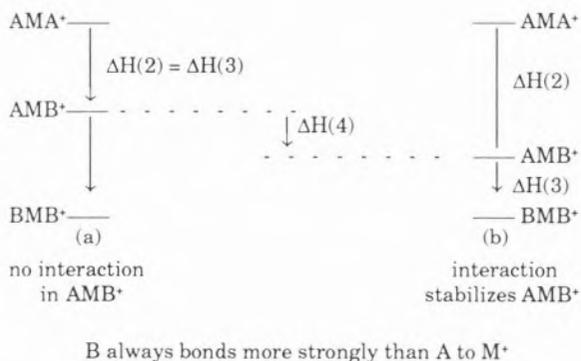


Figure 4

Effect of mutual interaction between A and B in AMB complexes

The values of $1/2\Delta H(4)/\text{kJ mol}^{-1}$ of AMB^+ provided by Staley *et al.*, and shown in Table 1, cover a wide range of ligands in the com-

pounds AMB^+ , where $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ or Cu . The ligands fall into four groups.

- (i) σ -bases: alkyl halides, alcohols, ethers, aldehydes, ketones, esters, isocyanates and nitro compounds.
- (ii) S-bases: alkyl mercaptans and sulphides.
- (iii) N-bases: alkyl amines and cyanides.
- (iv) π -bases: olefins and aromatics.

Table 1

Enthalpies of the reactions $\text{AMA}^+ + \text{BMB}^+ \rightarrow 2\text{AMB}^+$

$$\Delta H = [D(\text{AM}^+ - \text{A}) - D(\text{BM}^+ - \text{A})] + [D(\text{BM}^+ - \text{B}) - D(\text{AM}^+ - \text{B})]$$

	M	A _a	B _a	$1/2\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ^b
1. σ -base/ σ -base	Co	Me_2O	n-PrOH	-0.1
	Ni	EtCO_2Et	Et_2CO	+0.4
	Cu	EtBr	i-PrCl	-0.1
2. π -base/ π -base	Ni	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	C_6H_6	-0.6
3. N-base/N-base	Ni	MeCN	MeNH ₂	-0.3
4. σ -base/ π -base	Co	Me_2O	$\text{EtCH}=\text{CH}_2$	-3.6
	Ni	$\text{MeCH}=\text{CH}_2$	Me_2O	-5.3
	Cu	$\text{MeCH}=\text{CH}_2$	Me_2O	-4.9
5. σ -base/S-base	Ni	Me_2S	Et_2CO	-2.1
6. σ -base/N-base	Ni	NH_3	Et_2CO	-2.1
7. S-base/ π -base	Ni	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	EtSH	-4.9

^a B always bonds more strongly than A to M

^b Empirical trans-influence order π -bases > S-bases \cong N-bases > σ -bases

Complexes with both ligands from the same group show no special stability for the mixed AMB^+ species. For 85 intragroup ligand-pair complexes the mean and standard deviation is $1/2\Delta H(4) = 0.04 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$. The σ -base/ π -base pairs show the largest stabilization, $1/2\Delta H(4) \cong 3.5, 5.0$ and 4.9 kJ mol^{-1} , for Co^+, Ni^+ and Cu^+ complexes respectively. Smaller stabilizations are seen for σ -base/S-base, σ -base/N-base, S-base/ π -base complexes. Empirical trans influence orders predict π -base > S-bases \cong N-bases > σ -bases, which is consistent with the order observed in Staley's work.

Theories of trans influence are based on the idea that with unlike trans ligands the bonding effect of the metal orbitals can be maxi-

mised. For example, with a pure σ -donor/ π -acceptor ligand pair, the empty metal σ -orbital (d_{z^2}) can be utilized exclusively by the σ -donor ligand, so increasing electron density on the metal, whilst the filled metal π -orbital (d_{xz}) overlaps only with the empty ligand π -acceptor orbital. With like ligands on both sites, a symmetric structure results with less effective bonding.

VARIATION OF $D(M-L)$ WITH METAL

Figure 5 shows the way in which $D(M-ox)$ changes along the series of metals Mn to Zn [7,8]. This figure also shows that at least for the two metals Ni and Cu, the changes in $D(M-ox)$, $D(M-gly)$ [9] and $D(M-detcb)$ [10] are all in the same sense. Data shown in this figure are from a number of sources, including excellent work from thermochemical laboratories in Portugal. Can we find some empirical relationship between these $D(M-L)$ values and some other parameter of the transition metal? If so, then we might be in a position to predict values of $D(M-L)$ in compounds where it is impracticable to deter-

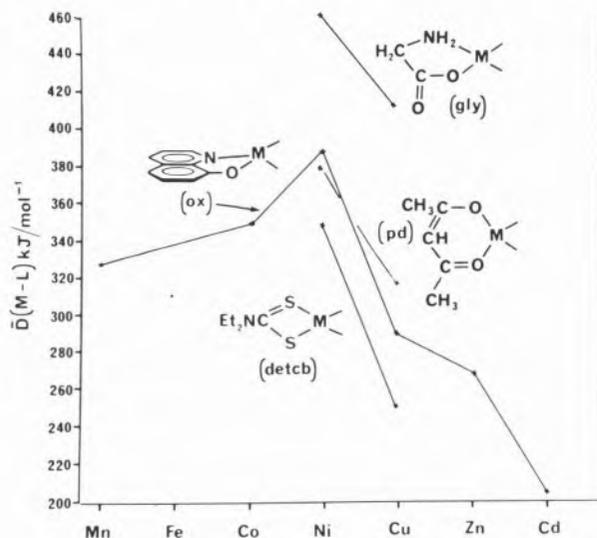


Figure 5

$\bar{D}(M-L)$

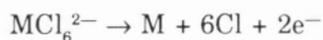
mine the enthalpies of formation of the gaseous complexes. This might be caused by their instability, or their inertness to chemical reaction, or by the difficulty in determining enthalpies of sublimation due to low vapour pressure. There seems to be an almost linear relationship between $D(M-ox)$ and the ionic radius [11] of the metal, $r(M^{2+})$, shown in Figure 6, with the slope of the line joining Ni, Co and Mn being less steep than that joining Ni, Cu and Zn.

The radii, $r(M^{2+})$, are presumably a good measure of the extent of overlap between metal and ligand orbitals because they have been obtained from metal-ligand bond lengths in other complexes. Their designations as "ionic" radii is formal. However, the correlation has a more fundamental basis in that variations in both $r(M^{2+})$ and $D(M-L)$ depend, to some extent on asymmetry in the configuration of antibonding electrons.

Although the structures of the gaseous complexes are unknown, it seems reasonable to assume that the Mn, Fe, Co and Zn complexes will be tetrahedral, whilst the Ni and Cu complexes will be square planar. Crystalline $\alpha-Cu(ox)_2$, has been shown to be square planar [12]. These structures are predicted by combination of the VSEPR model [13] and the Angular Overlap Model (AOM) [14] which is a simplified molecular orbital description of the bonding in transition-metal complexes due to overlap between d-orbitals only and ligand group orbitals. The bonding orbitals are filled, but their effect is offset, to an increasing extent along the series of metals by electrons occupying the antibonding orbitals. A simple analysis shows that there is π -bonding in the Co and Mn complexes but not in the Ni, Cu or Zn complexes.

Jenkins and Pratt [15] have obtained values for the lattice enthalpies of a number of compounds containing the MX_6^{2-} ion, e.g. K_2PdCl_6 , from which the enthalpies of formation, $\Delta H_f^\circ(MX_6^{2-}, g)$ have been derived. The enthalpy of the so-called "homolytic" gas-phase dissociation process, in which neutral

atoms are the products, can be calculated to yield values of $D(M-Cl)$ homolytic.



What empirical relationships can be found between $D(M-Cl)$ and other parameters? There appears to be an almost linear relationship (Figure 7) between $D(M-Cl)$ and the

sum of the first four ionization potentials ΔH_i (1—4), in that low values of $D(M-Cl)$ are associated with high values of ΔH_i (1—4). It is not clear why the two points for Ta and Nb are somewhat off the two respective lines. Such a linear relationship between $D(M-L)$ for metals of the first transition series and ΔH_i (1—2) is not found, possibly because of the rather irregular change in ΔH_i (1—2)

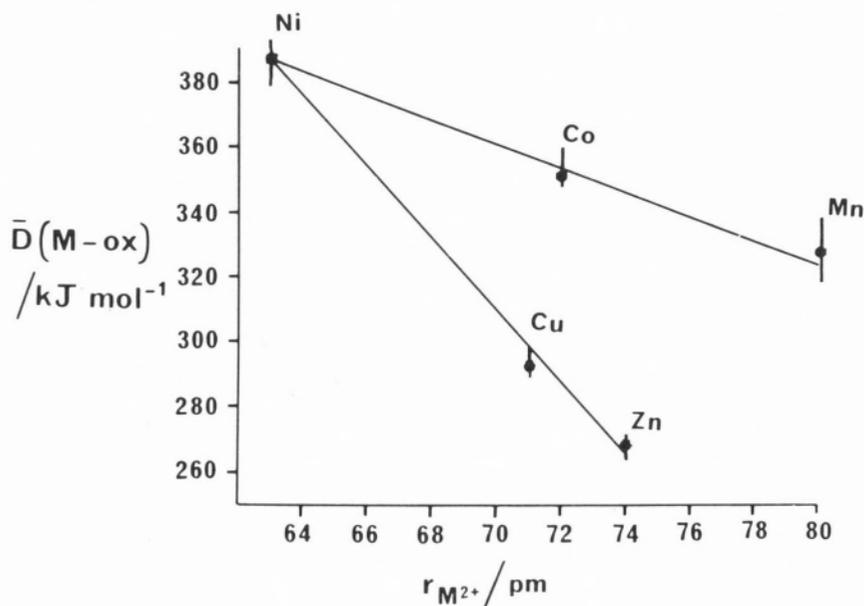


Figure 6

Plot of $\bar{D}(M-ox)$ against $r_{M^{2+}}$

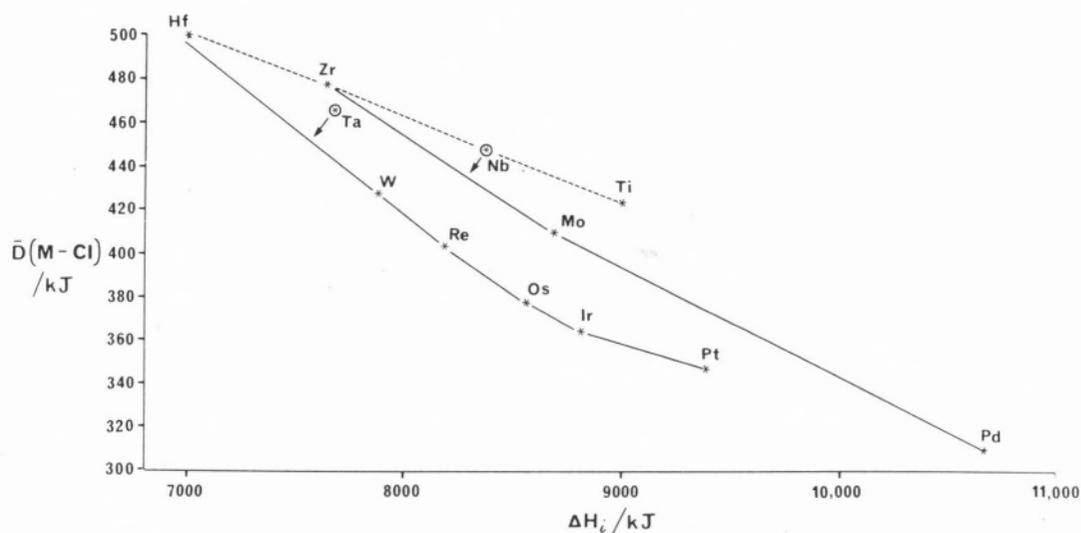


Figure 7

Plot of $\bar{D}(M-Cl)$ against $\Delta H_i(M \rightarrow M^{4+})$

along the first series, the reasons for which have been considered in some detail by Phillips and Williams [16].

What is the basis for the relationship between $D(M-Cl)$ and ΔH_i ? Elements of low atomic number will have their s, p and d orbitals at higher energies (so that ionization enthalpies will be low) whereas elements of high atomic number have their outer valence electrons at lower energies and consequently higher ionization enthalpies, Figure 8. More effective overlap results when the metal and

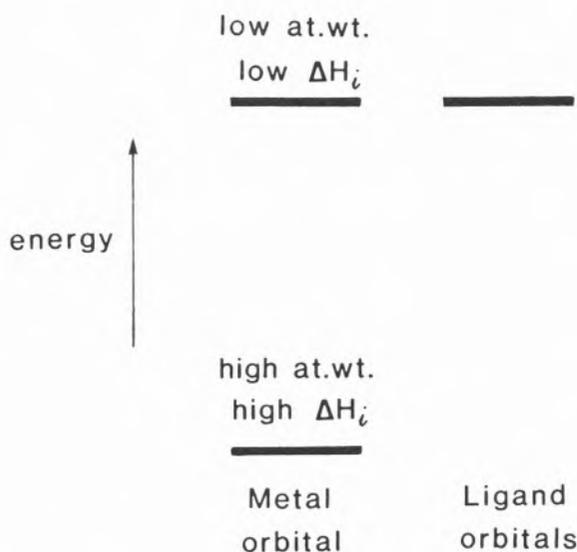
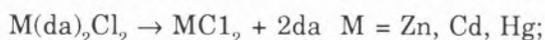


Figure 8

Relative energy levels of metal and ligand orbitals

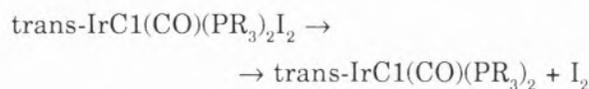
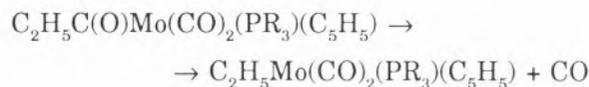
ligand orbital energies are similar, so that for the 2nd and 3rd series metals a lower value of ΔH_i (1–4) should correspond to a high value of $D(M-Cl)$.

This relationship is observed both along the series and also down the Group for dissociation energies in a variety of compounds. Figure 7 shows this to be the case for $D(M-Cl)$ where $M = Ti, Zr$ and Hf . Values of ΔH_i (1–2) are related linearly to $D(M-L)$ values, as seen in Figure 9, for the following very different gas-phase dissociation processes,



although for the bispentanedionato complexes, $M(pd)_2$, where $M = Ni, Pd, Pt$, the lack of a good correlation is probably due to the idiosyncratic variation of ionization potential along the series $Ni(3d^84s^2)$, $Pd(4d^{10})$, $Pt(5d^96s)$. For the ionization [20] $d^9s \rightarrow d^8$ the correlation is better.

Other parameters have been related to reaction enthalpies. Nolan *et al.* [21] have found a linear relationship between ν_{CO} of the carbonyl oxygen which is lost from a molybdenum complex, whilst Yoneda *et al.* [22] have used both ν_{CO} and the phosphine cone angle θ , to predict the enthalpy of dissociation of iodine from an iridium complex.



Masuda *et al.* [23] have related the enthalpy of dissociation of pyridine from bis(pyridine)-bis(N-alkyl-substituted-salicylideneamino)-nickel(II) to the Hammett σ_p values of para substituents in the benzene ring.

DRAGO-WAYLAND EQUATION

Although these relationships can be used to predict the strengths of metal-ligand bonds, they are restricted to particular groups of compounds. A more comprehensive empirical relationship has been provided by Drago and Wayland [24], who introduced the following four-parameter equation,

$$\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

which predicts the enthalpy of dissociation of a complex, ML, in a non-polar solvent, where E_A and C_A are parameters for the metal (Lewis acid) and E_B and C_B refer to the ligand (Lewis base). Constants for a selection of acids and bases are shown in Table 2. The acids are of the type MA_n , planar complexes in which A is a chelating ligand. One or two base molecules can bond

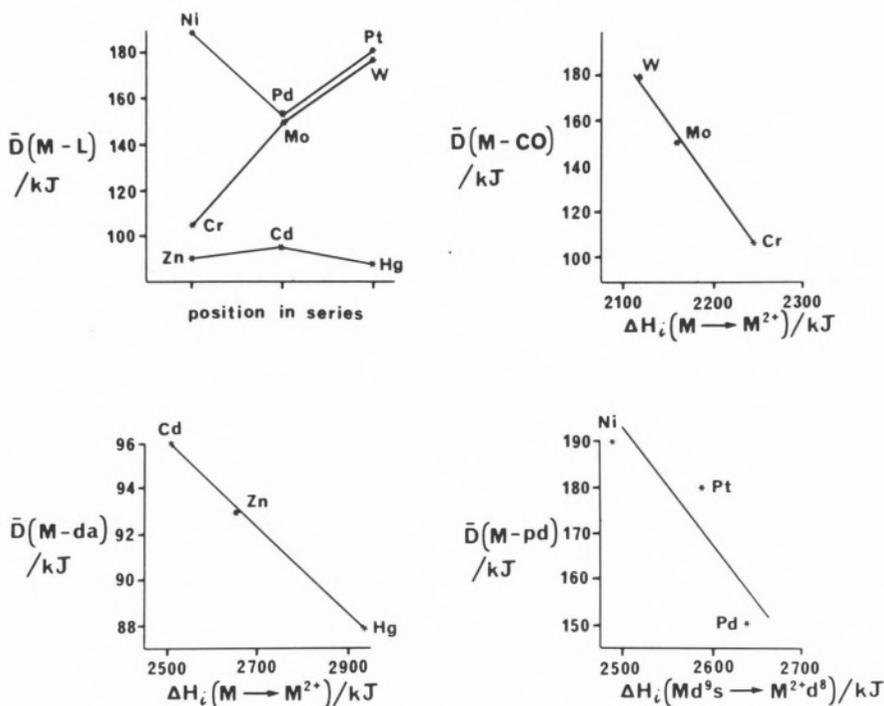
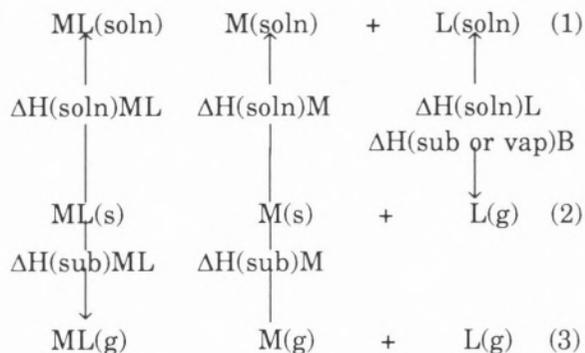


Figure 9

Relationship between $\bar{D}(M-L)$ and $\Delta H_i(M \rightarrow M^{2+})$

to the metal in axial positions. A simple graphical method, by which E_A and C_A values for a new acid can be obtained, has been described.

Much of the available thermochemical data refers to reaction (1), in non-polar solvents and have been obtained by solution calorimetry. Differential scanning calorimetry typically yields data for reaction (2), in which M and ML are

solids and L is gaseous. The enthalpies of these reactions are related as shown. It is reasonable to assume that the term $\{\Delta H(\text{soln})\text{ML} - \Delta H(\text{soln})\text{M}\}$ will be small and also that $\Delta H(\text{sub})\text{ML} = \Delta H(\text{sub})\text{M}$, so that we may write

$$\begin{aligned}
 \Delta H(2) &= \Delta H(1) + \Delta H(\text{vap})\text{L} - \Delta H(\text{soln})\text{L} + \\
 &\quad + \{\Delta H(\text{soln})\text{ML} - \Delta H(\text{soln})\text{M}\} \\
 \Delta H(2) &= \Delta H(3) = \Delta H(1) + \Delta H(\text{vap})\text{L} \\
 &\quad - \Delta H(\text{soln})\text{L}
 \end{aligned}$$

Table 2

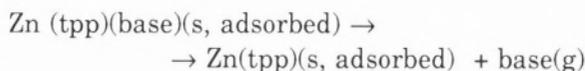
E and *C* parameters (*/kJmol⁻¹*)Table 2. *E* and *C* parameters (*/kJmol⁻¹*)

	LEWIS ACIDS		LEWIS BASES		
	<i>E_A</i>	<i>C_A</i>	<i>E_B</i>	<i>C_B</i>	
I ₂	2.045 ^a	2.045 ^a	NH ₃	2.35 ^b	9.71 ^b
Zn(tpp)	10.53	1.27	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂	2.80	12.31
Cu(hfp) ₂	7.08	2.78	(C ₂ H ₅) ₂ NH	1.77	18.06
Rh ₂ (CH ₃ COO) ₄	14.40	0.74	(C ₂ H ₅) ₃ N	2.03	22.67
CH ₃ Co(dmg) ₂	18.70	3.13	C ₃ H ₅ N	2.39	13.10
Co(ppe)	9.08	1.19	(CH ₃) ₂ SO	2.74	5.83
			(CH ₂) ₄ O	2.00	8.73
			(C ₂ H ₅ O) ₃ P	2.11	12.28
				1.81	8.40

a. 1.00 on $\Delta H/k \text{ cal mol}^{-1}$ scale

b. Based on dipole moment

The gas-solid adsorptions of bases by Zn(tpp) coated on thermalized carbon black have been investigated by Leonard *et al.* [25] and enthalpies of the following reaction obtained.



Drago-Wayland *E* and *C* values for Zn(tpp) and these bases have been used to calculate the anticipated $\Delta H(1)EC$ values in cyclohe-

xane solution. Correction for enthalpies of vaporization and solution of the bases yields predicted $\Delta H(2)EC$ values shown in Table 3. These compare well with the experimental gas-solid adsorption values, which leads us to suggest that it may be possible to convert freely from gas-phase to solution data.

The predicted, $\Delta H(2)EC$, value for the base Et₃N is higher than the observed value by 37 kJ mol⁻¹ because of steric interaction in this adduct. A smaller discrepancy of 17 kJ mol⁻¹

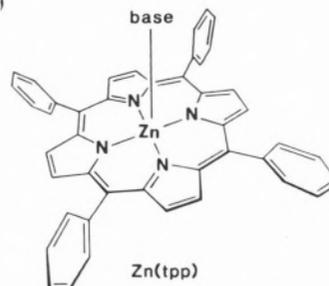
Table 3

Enthalpies (*/kJmol⁻¹*) for the reaction

base	$\Delta H(2)$	$\Delta H(EC)$	$\{\Delta H(EC) - \Delta H(2)\}^a$
EtNH ₂	65.7	71.7	6.0
Et ₂ NH	78.2	72.4	-5.2
Et ₃ N	48.1	84.8	36.7 ^b
C ₃ H ₅ N	62.8	74.2	11.4
(EtO) ₃ P	70.1	72.0	1.9
(CH ₂) ₄ S	55.2	63.8	8.6

a. Small differences indicate that solution $\Delta H(EC)$ values can be used to predict $\Delta H(\text{gas phase})$ to $\pm 5 \text{ kJmol}^{-1}$

b. Steric effect of bulky Et₃N molecule



is found [26] between predicted and observed enthalpies of dissociation of tetrahydrothiophene, $(\text{CH}_2)_4\text{S}$, from its adduct with bis(hexafluoro-1,4-dionato)cooper(II), $\text{Cu}(\text{hfd})_2$. This is caused by repulsive interaction between the diffuse electron cloud of the sulphur atom and the negative charge of the flanking O atoms of the hfd ligands. This is not found [27] when the acid is methylbis(dimethylglyoxime)cobalt(II) $\text{CH}_3\text{Co}(\text{dmg})_2$, where the charged O atoms are well removed

been made of the extent to which the stepwise dissociation enthalpies of the following reactions differ with base [28]. Values for N-methylimidazole and acetonitrile are shown in Table 4.

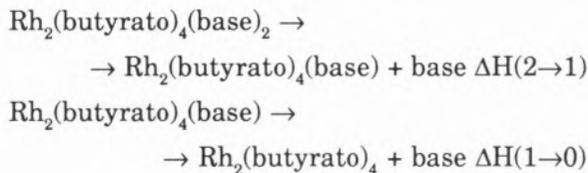


Table 4

Stepwise dissociation enthalpies (kJmol^{-1})

	$\text{Rh}_2(\text{but})_4(\text{base})_2$			
	$\Delta\text{H}(2 \rightarrow 1)$	$\Delta\text{H}(1 \rightarrow 0)$	$\Delta\text{H}(\text{EC})$	Δ
	48.1 ^a	64.4	62.3	2.1
CH_3CN	34.7	38.9 ^b	19.2	19.7

a. $\Delta\text{H}(2 \rightarrow 1)$ less than $\Delta\text{H}(1 \rightarrow 0)$

b. $\Delta\text{H}(1 \rightarrow 0)$ much greater (additional $\text{Rh} \rightarrow \text{base} \pi$ -bonding) than predicted by EC equation.

c. For $\text{Mo}_2(\text{pfb})_4(\text{CH}_3\text{CN})$ $\Delta\text{H}(1 \rightarrow 0) = \Delta\text{H}(\text{EC}) = 36.8 \text{ kJmol}^{-1}$ no $\text{Mo} \rightarrow \text{base} \pi$ -bonding.

from the $(\text{CH}_2)_4\text{S}$ molecule, or when the coordinating base is $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ with its more compact donor atom. With data of this kind, it should be possible to draw up a table of correction factors for specific circumstances which could be applied to calculated $\Delta\text{H}(\text{EC})$ values.

STEPWISE DISSOCIATION ENERGIES

So far, we have made no distinction between the successive enthalpies of dissociation of base from and adduct containing two molecules of base, although we have noted the effect of base A, in the ion molecule AMB^+ , on the strength of the $\text{M}-\text{B}$ bond. Studies have

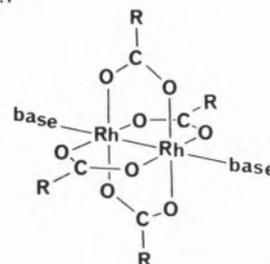


Figure 10 shows a simplified molecular orbital diagram for the metal-metal bond in $\text{Rh}_2(\text{butyrato})_4$. There are 14 electrons, so that the π^* and δ^* orbitals are filled. Bonding of the first base molecule involves the σ^* orbital. As a result, the lowest energy unoccupied orbital (LUMO) now available for bonding the second base is ψ_1 . The energy of this is high and interaction with a second base molecule is less effective and leads to weaker bonding.

Evidence for this interaction, through the metal-metal bond of one base on the bonding of a second base, is also found in electron paramagnetic resonance, EPR, which can be used to quantify the effect. This is in agreement with the observation that for the base

N-methylimidazole, $\Delta H(2 \rightarrow 1) < \Delta H(1 \rightarrow 0)$. However with CH_3CN , $\Delta H(1 \rightarrow 0)$ is larger than anticipated probably because of additional π bonding from the filled π^* orbital of Rh_2 into the vacant π^* orbitals of CH_3CN . Competition for the use of this filled π^* orbital in $\text{Rh}_2(\text{but})_4(\text{base})_2$ by two base molecules leads to less enhancement of the strength of the Rh-base bonds and a more normal value for $\Delta H(2 \rightarrow 1)$.

tion here involves the coupling of the spins of a Co(II) unpaired d_{z^2} electron in a dioxygen π^* antibonding orbital. Bonding of a base to the cobalt in an axial site, lowers the energy of the metal d_{z^2} orbital closer to the energy of the dioxygen π^* orbital, which results in stronger bonding of O_2 to the metal in the other axial position. Figure 11 shows a plot of the enthalpy of dissociation of base from the cobalt protoporphyrin IX dimethyl ester

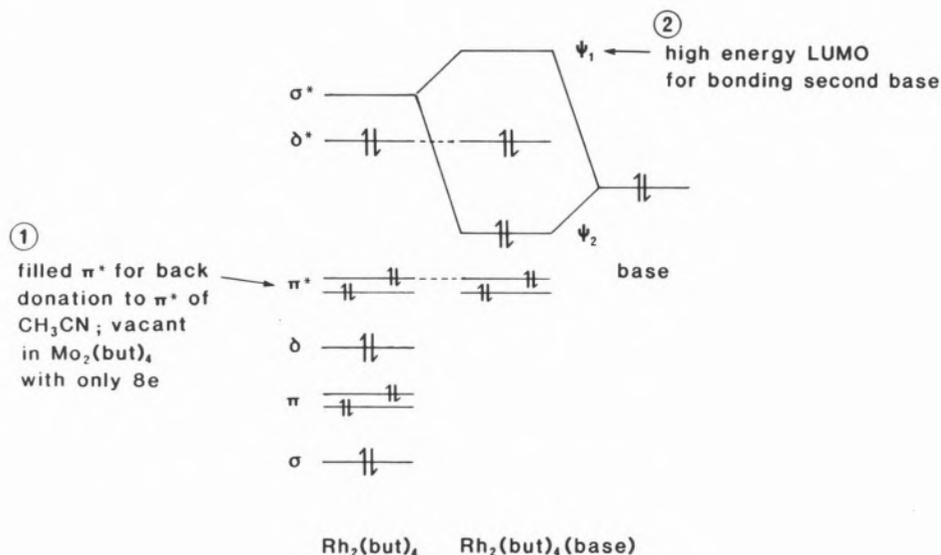


Figure 10

Simplified M.O. diagram of metal—metal bonding

Drago *et al.* [29] have proposed the following equations, which relate the constants E_{AB} and C_{AB} of the mono-base adduct, $\text{Rh}_2(\text{butyrato})_4(\text{base})$, to the constants

$$\begin{aligned} E_{AB} &= E_A - e'E_B & e' &= 1.16 \\ C_{AB} &= C_B - c'C_B & c' &= 0.0364 \end{aligned}$$

E_A and C_A for the parent, $\text{Rh}_2(\text{butyrato})_4$, and E_B and C_B for the coordinate base. Inductive effect of the base is treated as a first-order perturbation on the acidity of the acid.

A particularly interesting development of this approach is to the strength of cobalt-dioxygen bonding [30]. The essential bonding interac-

adduct, $\text{Co}(\text{ppe})(\text{base})$ against the enthalpy of dissociation of O_2 from $\text{Co}(\text{ppe})(\text{base})\text{O}_2$. In general, a weakly bonded base leads to weakly bonded O_2 , whereas strongly bonded base is accompanied by strongly bonded O_2 . It has been suggested that this is a contributory factor towards the cooperative effect in haemoglobin

INTRINSIC BOND STRENGTHS

Two methods have been outlined by which the strengths of metal ligand bonds might be predicted. The first involves relationships

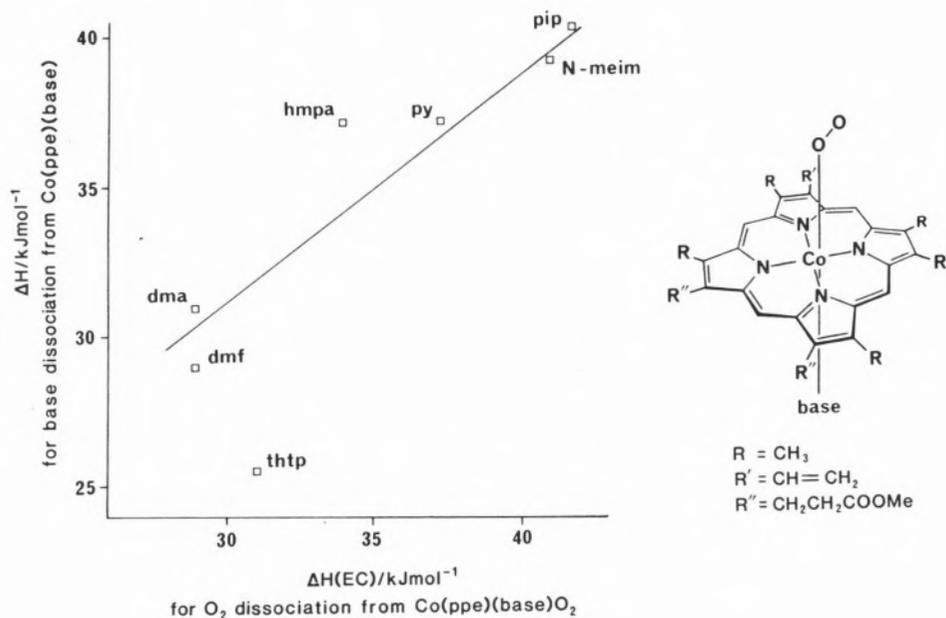


Figure 11

Plot of dissociation enthalpies of O_2 and base

between bond dissociation energies and other physical quantities, such as bond lengths, ionization potentials; the second depends on establishing a set of parameters for each metal species and ligand from which enthalpies may be calculated. Clearly, it would be preferable if variations in the strengths of metal-ligand bonds could be related directly to the atomic number of the metal. So far, this has been done only for the simplest of compounds. An example is the lattice enthalpies of the transition metal fluorides, MF_2 , which have the rutile structure with octahedral coordination of the metal by fluorine atoms. Figure 12 shows the familiar double-humped plot of the experimental, Born-Haber cycle values. If correction is made for both the crystal field stabilization energy and the variation of crystal radii, both of which are due to the asymmetry of electron distribution of antibonding electrons, a linear relationship with atomic number results [31].

For more complicated adducts, it is necessary to calculate valence excitation energies and reorganisation energies of both adduct and

dissociating base if we are to find simple relationship between bond strength and atomic number of the metal. For example, [32] in the following dissociation

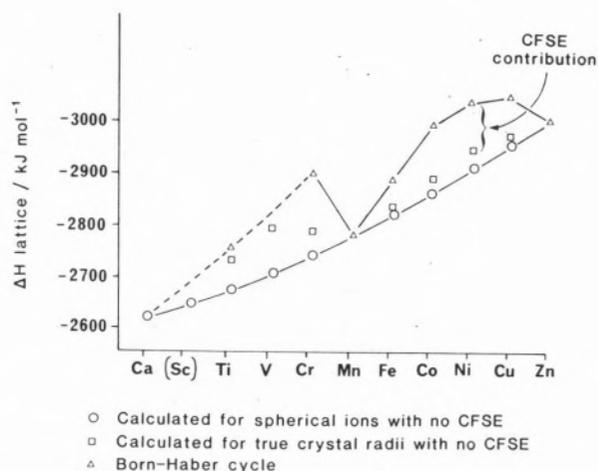
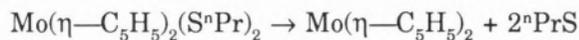


Figure 12

Lattice enthalpies of metal fluorides MF_2

the cp—M—cp ring normal angle changes from 131.0° to 180°, with an energy change calculated to be 78 kJ mol⁻¹. For the corresponding tungsten compound the structural and energy changes are different. More data for intrinsic or "in molecule" dissociation energies are becoming available [33] for this type of molecule, especially from research centres in Portugal and we look forward to developments in this direction.

(Received, 11th April 1987)

REFERENCES

- [1] (a) J.F. WOLF, R. H. STALEY, I. KOPPEL, M. TAAGEPERA, R.T. McIVER, JR., J. L. BEAUCHAMP AND R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 5417 (1977);
(b) R.L. WOODLIN and J. L. BEAUCHAMP, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 501 (1978);
(c) R.H. STALEY and B. L. BEAUCHAMP, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5920 (1975);
(d) J.S. UPPAL and R. H. STALEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1235 (1982);
(e) J. S. UPPAL and R. H. STALEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1238 (1982).
- [2] R.W. JONES and R. H. STALEY, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1387 (1982).
- [3] M.M. KAPPES and R. H. STALEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1813 (1982).
- [4] R.W. JONES and R. H. STALEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 2296 (1982).
- [5] Ref. 13, pp. 702-706; F. R. HARTLEY, *Chem. Soc. Rev.*, **2**, 163 (1972); T. G. APPLETON, H. C. CLARK and L. E. MANZER, *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 335 (1973).
- [6] M.M. KAPPES, R. W. JONES and R. H. STALEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 888 (1982).
- [7] P.M. BURKINSHAW and C. T. MORTIMOR, unpublished results.
- [8] E.H. JAMEA and G. PULCHER, *Thermochim. Acta*, **89** 1 (1985).
- [9] M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, Faculdade de Ciências do Porto, personal communication.
- [10] K.J. CAVELL, J. O. HILL and R. J. MAGEE, *J. Chem. Soc. Dalton*, 763 (1980); *Thermochim Acta*, **34**, 155 (1979).
- [11] W.W. PORTERFIELD, "Inorganic Chemistry", Addison-Wesley, London, 1984, p.90.
- [12] R.C. HOY and R. M. MORRIS, *Acta Cryst.*, **22**, 476 (1967).
- [13] K.F. PURCELL and J. C. KORZ, *Inorganic Chemistry*, Saunders, London, 1977, p.75.
- [14] Ref. 13, p.543.
- [15] H.B.D. JENKINS and K.F. PRATT, *Ad. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 22 (1979).
- [16] C.G.S. PHILLIPS and R.J.P. WILLIAMS, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, London, (1965) Vol. 2., p.157.
- [17] G. PILCHER and H.A. SKINNER, *Thermochem. of organomet. compounds*, ed. F.R. Hartley and S. Patai, Wiley, London, 1982, Chap. 2, p.43.
- [18] C. AIROLDI, A.P. CHAGAS and M.N. FILHO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 89 (1981).
- [19] P.M. BURKINSHAW and C.T. MORTIMER, *Thermochim. Acta*, **102**, 109 (1986).
- [20] Ref. 16, Vol. 2, p.276.
- [21] S.P. NOLAN, R. LOPEZ DE LA VEGA, S. L. MUKERJEE and C.D. HOFF, *Inorg. Chem.*, **25**, 1160 (1986).
- [22] G. YONEDA, S. M. LIM, L.P. WANG and D.M. BLAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5768 (1981).
- [23] H. MASUDA, T. KAWARADA, K. MIYOKAWA and I. MASUDA, *Thermochim. Acta*, **63**, 307 (1983).
- [24] R.S. DRAGO and B.B. WAYLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965).
- [25] J.E. LEONARD, J.-I. ITOH, R. SEGUN and C.S. GIAM, *Inorg. Chem.*, **23**, 3353 (1984).
- [26] D.R. McMILLAN, R.S. DRAGO and J.A. NUSZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3120 (1976).
- [27] R.L. COURTRIGHT, R.S. DRAGO, J.A. NUSZ and M.S. NOZANI, *Inorg. Chem.*, **12**, 2809 (1973).
- [28] R.S. DRAGO, S.P. TANNER, R.M. RICHMAN and J.R. LONG., *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2897 (1979).
- [29] R.S. DRAGO, J.R. LONG and R. COSMANO, *Inorg. Chem.*, **20**, 2920 (1981).
- [30] B.S. TOVROG, D.J. KITKO and R.S. DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 5144 (1976).
- [31] Reference 11, p.417.
- [32] M.J. CALHORDA, R. GOMES DA COSTA, A.R. DIAS and J.A. MARTINHO SIMÕES, *J. Chem. Soc.*, 2327 (1982).
- [33] M.J. CALHORDA, M.A.A. DE C.T. CORRONDO, A.R. DIAS, A.M.T.S. DOMINGOS, J.A. MARTINHO SIMÕES and C. TEIXEIRA, *Organometallics*, **5**, 660 (1986).

RESUMO

Ligações metal-ligando; tendências e relações empíricas.

Analisa-se algumas tendências das ligações metal-ligando e sugerem-se algumas relações empíricas com outros parâmetros; discute-se o uso destas relações.

ULF RAGNARSSON
LEIF GREHN

Institute of Biochemistry, University of Uppsala,
Biomedical Center,
Box 576,
S-751 23 Uppsala,
SWEDEN



NOVEL SYNTHETIC APPROACHES BASED ON DMAP-CATALYZED ACYLATIONS OF ORGANIC NITROGEN COMPOUNDS

*Some new reactions of preparative interest dealing with amines, urethans and amides, resulting in novel structures, are reviewed. The key step in most cases is the introduction of the *t*-butoxycarbonyl (Boc) group using Boc_2O under anhydrous conditions and 4-dimethylaminopyridine as a catalyst. Apart from functioning as a protecting group, Boc confers quite useful properties to some of the new derivatives. Among the applications are simple procedures for the removal of protecting groups of acyl type and for selective protection of mixed primary/secondary polyamines. A convenient synthesis of Boc_2NH , a useful Gabriel reagent, is also described.*

INTRODUCTION

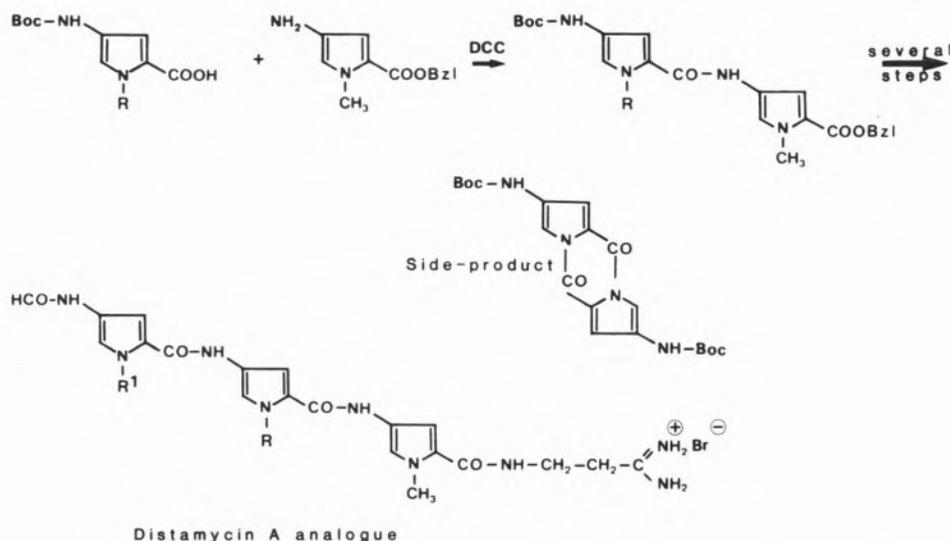
This paper reviews some new reactions of preparative interest dealing with pyrroles, indoles, amides, urethans, peptides and amines. The key step in all cases is the introduction of the *t*-butoxycarbonyl (Boc) group with Boc_2O under anhydrous conditions in the presence of catalytic amounts of 4-dimethylaminopyridine (DMAP). In the pyrrole and indole cases Boc serves as a conventional protecting group, but for the remaining types of compounds mentioned its introduction gives rise to additional new synthetic options. This conversion of amides to the corresponding Boc-acylamides thus renders their original carbonyls extremely susceptible to attack by nucleophiles, which can be exploited for selective amide cleavage, simultaneously providing Boc-protected amino components. A useful application of urethan NH-substitution is illustrated in a new convenient synthesis of Boc_2NH , an alternative Gabriel reagent. The potential usefulness of peptide bond protection is demonstrated under conditions known to give rise to peptide oxazolone formation with concomitant racemization. Boc-substitution excludes this undesired side reaction and its consequences. Finally a strategy discriminating between primary and secondary amino groups is discussed. This novel approach offers promising possibilities to accomplish selective modifications of polyamine derivatives.

DMAP is a powerful acylation catalyst. [1,2] In this paper some novel applications based on its use, related to simple nitrogen compounds, will be presented and discussed with particular reference to their synthetic utility. As in most previous work of this type, the reaction conditions in these new applications are mild and the experimental set-up is simple. Since in addition, the yields of product were generally high, the new applications appear to be attractive from the synthetic point of view.

APPLICATIONS

Protection of the pyrrole and indole nitrogen.

— In connection with synthetic work in the distamycin A field, [3] we noticed that in one step involving a pyrrole-2-carboxylic acid with an unsubstituted nitrogen function, the product was obtained in a low yield and a side-product was formed:



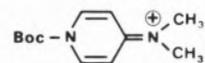
To eliminate this side-product we considered the possibility of using a protecting group for the pyrrole nitrogen, such as Boc, first described by Carpino [4] and briefly afterwards by others. [5,6] Inspection of the literature revealed that 1-Boc-pyrrole had been prepared previously only by using a strong base. [7] For the corresponding acetylated compound a mild procedure was found, [8] involving reaction with acetic anhydride under weakly basic conditions in the presence of DMAP. When we replaced acetic anhydride with di-*t*-butyl dicarbonate (Boc_2O) and applied similar conditions with a series of pyrroles and indoles, the corresponding 1-Boc-derivatives were obtained under surprisingly mild conditions (slight excess of Boc_2O and 0.05-0.1 equiv. of DMAP, gene-

rally in acetonitrile, at room temperature for a few hours) in excellent yields. [9]



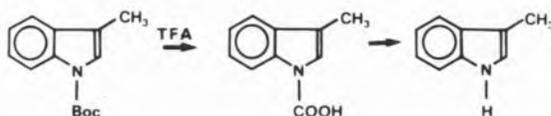
As to the mechanism of the reaction, we can point out that a Boc-DMAP adduct has been

isolated as its tetrafluoroborate, [10] most probably stabilized by resonance:



Since 1-Boc-pyrrole-2-carboxylic acids can no longer give rise to a side-product like the one mentioned above, we could subsequently prepare further distamycin A analogues in much higher yields than previously. [11] Our procedure was later also applied by others in the synthesis of antitumour substances containing pyrrole and indole rings. [12,13] The amino acid tryptophan is sensitive to various reagents used in the synthesis of peptides. [14] Particularly acidolytic cleavage of acid-labile protecting groups is often accompanied by significant formation of side-

products. This is obviously due to the enhanced reactivity of the electron-excessive indole moiety toward various carbonium ions formed during deprotection. [15] Although many investigators seem to prefer to work with unprotected indole nitrogens, an increasing number have begun to use the Nⁱⁿ-formyl group. [16] We therefore decided to attempt to protect the indole nitrogen of tryptophan with Boc. Its introduction could be accomplished using the conditions mentioned in the previous paragraph. Using N^α-Boc-Trp (Boc)-OMe as a model substance, we found that with HCl in dioxan the N^α-Boc could be cleaved off selectively, whereas trifluoroacetic acid (TFA) removed both Boc-groups. [17] Obviously, on the indole nitrogen the reaction took place in two steps, [9,18] as illustrated for 1-Boc-3-methylindole: [9]



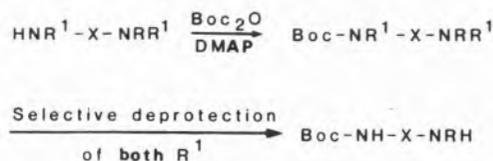
TFA thus cleaves off the *t*-butyl group rapidly. The intermediate 1-COOH derivative is considerably more stable under these conditions, but is converted to the corresponding indole during aqueous workup. Conceivably, the 1-COOH serves as the effective protective group during the anhydrous deprotection step by blocking the nitrogen and deactivating the indole nucleus.

To further prove the usefulness of Boc as an indole and tryptophan protecting group, a tetrapeptide containing two tryptophan residues was synthesized. [17] More recently, this procedure has also been used in the synthesis of an ¹¹C-labelled substance P analogue also containing two tryptophan residues. [19]

Reactions of urethans, amides and peptides.

— During our tryptophan work we noticed that with increasing amounts of Boc₂O we got less pure products. Spectral evidence indicated attack on urethan nitrogens. Therefore,

we decided to study the reactivity of some simple urethans such as Boc-Gly-OBzl under this set of conditions. To our surprise we found that the latter compound was converted quantitatively to Boc₂-Gly-OBzl in which both hydrogens of the amino group had been replaced by *t*-butoxycarbonyl groups. [20] This was a rather unexpected finding, particularly considering the widespread use of this protecting group in the field of peptide synthesis and all the methods [14] developed in this context for its introduction without detecting a Boc₂-derivative.



Further experiments with other model compounds made it evident that not only urethans but also amide and peptide nitrogens are attacked by the Boc-DMAP adduct. In a primary amide, both hydrogens could be substituted with Boc groups. [20] Independently of our work, Grieco *et al.* [21] observed that secondary amides and lactams reacted in this way.

A large set of typical secondary acylamides were next reacted similarly and, with one exception, gave rise to the corresponding Boc-amide. [22] The exception was pivalanilide, whose bulkiness completely prevented acylation on nitrogen. Although in a few other cases an influence of steric effects on the reaction rate was noticed, the reaction could always be brought to completion with additional Boc₂O and/or longer reaction time. Due to the bulkiness of the reagent and its adduct with DMAP, [1,2] steric hindrance might prevent reaction in some cases. Returning to the amides, however, we were able to demonstrate that not only carboxamides could be reacted in this way but also a phosphin-, a sulfen- and a sulfonamide underwent reaction under the same condi-

tions. [22] The product originating from the last-mentioned reaction will be further discussed below.

Cleavage of amides. — Amides are often regarded as quite stable compounds, which require heating with strong acid or base for cleavage. [23] Although a few milder, selective cleavage methods have been developed, such as those for *o*-hydroxy- and *o*-aminoanilides which leave β -lactam functions present in the same molecule intact, each of these methods is rather narrowly limited in scope. [24]

Grieco *et al.* [21] were the first to show that Boc-amides and lactams could be hydrolyzed easily with lithium hydroxide at room temperature or methanolized with methoxide in methanol at 0 °C. We made Boc-derivatives of simple formamides, acetamides and benzamides and demonstrated that all of them could be converted to *t*-butyl carbamates by mild aminolysis, thus offering a new possibility for removal of these three nitrogen protecting groups. [25] The more labile formyl group could even be removed by the weak base morpholine at room temperature. In our preparative experiments we preferred to use diethylaminoethylamine (DEAEA) for aminolysis because that afforded a particularly simple and efficient work-up procedure afterwards. The Boc-derivatives of all secondary carboxamides tried could be cleaved under these mild conditions. [26] They also seemed to be cleaved very efficiently by methanolysis using tetramethylguanidine (TMG) in methanol. [26]

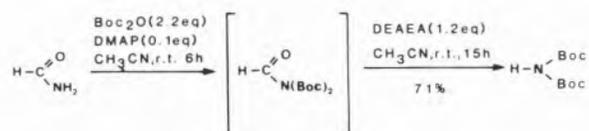


As pointed out in a previous paragraph, the Boc-derivative of tosylanilide could also be prepared. [22] Maia *et al.* [27] recently discovered that the presence of the Boc-group significantly lowered the voltage required for

electrochemical removal of the tosyl group. Some results are presented in a poster at this symposium.

*Synthesis and use of di-*t*-butyl iminodicarbonate, an alternative Gabriel reagent.* —

Di-*t*-butyl iminodicarbonate was first prepared by a Curtius rearrangement of the acyl azide derived from *t*-butyl oxalylhydrazide followed by reaction with *t*-butanol. [28] Later, a more convenient procedure based on oxidation with $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in butanol of easily prepared *t*-butyl oxamate was developed. [29] The substance is of considerable interest as an alternative Gabriel reagent [30] because of the very mild conditions required in this case to liberate the amine obtained afterwards. Using the methodology outlined in previous paragraphs, we were recently able to develop a simple one-pot procedure for the synthesis of di-*t*-butyl iminodicarbonate on a large scale. [31] As a starting material we chose formamide which, as a primary amide, was converted first to the corresponding di-Boc derivative. [20] This compound was then directly aminolysed with DEAEA to give the product in 71% yield after recrystallization. Like phthalimide, this substance gives a stable potassium salt suitable for alkylation reactions.



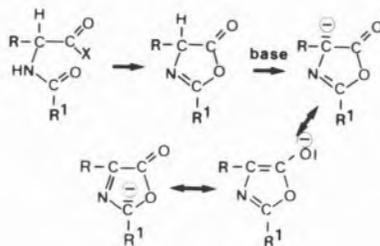
Boc = *t*-butoxycarbonyl

DEAEA = 2-diethylaminoethylamine

DMAP = 4-dimethylaminopyridine

We reacted the potassium salt with benzyl chloride and obtained Boc₂-benzylamine identical with material by an alternative method. [22] Commercial chloromethylated polystyrene reacted correspondingly. Aminomethyl polystyrene [32,33] is of interest in various contexts. [33] Particularly, it serves as starting material in the phenylacetamidomethyl (Pam) approach [34] to solid phase peptide synthesis.

A new approach to reduced racemization in fragment condensation of peptides. — Although the factors involved in peptide racemization have been rather well studied and several available methods for the synthesis of peptides can be considered safe in this respect, racemization repeatedly presents problems to every practitioner of peptide synthesis. This is particularly the case when peptide fragments are condensed into larger molecules. The activation of the carboxyl group which is intended to form the new peptide bond sometimes leads to oxazolone formation. In the presence of base proton abstraction can then occur at the α -carbon involved, thus resulting in partial loss of chirality. [14]



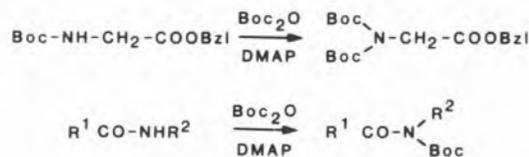
Using a model peptide in which peptide oxazolone formation was excluded by protection of the corresponding peptide bond as described in a previous paragraph, we recently decided to challenge the current conception in this field. [35] In parallel experiments, amino-protected Gly-Phe with and without a Boc group on the peptide bond were coupled with the same Phe ester using various conditions known to give rise to peptide racemization under normal conditions. After treatment with acid to remove all protecting groups, the diastereomeric tripeptides were separated by high performance liquid chromatography and the D,L/L,L ratio was determined. Whereas these ratios varied between 16 and 38% in the reference experiments, in all cases where a Boc group was present on the Gly-Phe peptide bond the corresponding values were well below 1%. Whether these minute amounts were due to racemization by an alternative mechanism or simply to opti-

cally impure precursors remains to be determined. Nevertheless, it demonstrates that protection of peptide bonds can be potentially useful.

Selective protection of mixed primary/secondary di- and polyamines. — Finally, some preliminary studies in the field of di- and polyamines will be discussed briefly. [36] Basically, these illustrate the preparative usefulness of the principles described above with another class of biologically important compounds. [37]

Many polyamines, such as spermidine and spermine, contain both primary and secondary amino groups. Nonsymmetrical molecules of this type present an additional challenge when one attempts to accomplish selective modifications at the various amino groups. For selective protection of spermidine and its homologues some special methods have been developed, [38] but to our knowledge no general methods for selective protection of mixed primary/secondary amines are presently available.

Having found that amides and urethans containing a hydrogen atom on their nitrogens could be converted to Boc-derivatives, we began to explore various synthetic approaches toward a general procedure in this context. In principle, any monofunctional amino protecting group R^1 , orthogonal to Boc, can be used:



If, however, R^1 is instead an acyl group such as formyl, acetyl or benzoyl, its facilitated removal from the nitrogen function carrying the Boc group will lead to a product of the type Boc-NH-X-NRR¹, which with mild acid can be converted to NH₂-X-NRR¹ with a free primary amino group.

So far we have investigated R^1 = benzyloxy-carbonyl and removed it afterwards by

catalytic hydrogenolysis. The reaction sequence depicted above seemed to work both on aliphatic and aromatic mixed primary/secondary diamines. Further studies are in progress.

ACKNOWLEDGEMENTS

Our work as reviewed in this paper was generously supported by grants from the Swedish Natural Science Research Council and the National Swedish Board for Technical Development which are gratefully acknowledged.

(Received, 11th April 1987)

REFERENCES

- [1] HÖFLE, G., STEGLICH, W. and VORBRÜGGEN, H., *Angew. Chem.*, **90**, 602 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 569 (1978).
- [2] SCRIVEN, E.F.V., *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 129 (1983).
- [3] GREHN, L., RAGNARSSON, U., ERIKSSON, B. and ÖBERG, B., *J. Med. Chem.*, **26**, 1042 (1983).
- [4] CARPINO, L.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 98 (1957).
- [5] McCAY, F.C. and ALBERTSON, N.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4686 (1957).
- [6] ANDERSON, G.W. and MCGREGOR, A.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6180 (1957).
- [7] CARPINO, L.A. and BARR, D.E., *J. Org. Chem.*, **31**, 764 (1966).
- [8] NICKISCH, K., KLOSE, W. and BOHLMANN, F., *Chem. Ber.*, **113**, 2036 (1980).
- [9] GREHN, L. and RAGNARSSON, U., *Angew. Chem.*, **96**, 291 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 296 (1984).
- [10] GUIBÉ-JAMPEL, E. and WAKSELMAN, M., *Synthesis*, 772 (1977).
- [11] GREHN, L., RAGNARSSON, U. and DATEMA, R., *Acta Chem. Scand.*, **B40**, 145 (1986).
- [12] RAWAL, V.H. and CAVA, M.P., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6141 (1985).
- [13] RAWAL, V.H., JONES, R.J. and CAVA, M.P., *J. Org. Chem.*, **52**, 19 (1987).
- [14] BODANSZKY, M., *Principles of Peptide Synthesis*, Springer, Berlin 1984.
- [15] LÖW, M., KISFALUDY, L. and SOHAR, P., *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **359**, 1643 (1978).
- [16] PREVIERO, A., COLETTI-PREVIERO, M.A. and CAVADORE, J.-C., *Biochim. Biophys. Acta*, **147**, 453 (1967).
- [17] FRANZÉN, H., GREHN, L. and RAGNARSSON, U., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 1699.
- [18] KATRITZKY, A.R. and AKUTAGAWA, K., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5935 (1985).
- [19] FRANZÉN, H.M., NÄGREN, K., GREHN, L., LÄNGSTRÖM, B. and RAGNARSSON, U., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (submitted).
- [20] GREHN, L. and RAGNARSSON, U., *Angew. Chem.*, **97**, 519 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 510 (1985).
- [21] FLYNN, D.L., ZELLE, R.E. and GRIECO, P.A., *J. Org. Chem.*, **48**, 2424 (1983).
- [22] GREHN, L., GUNNARSSON, K. and RAGNARSSON, U., *Acta Chem. Scand.*, **B40**, 745 (1986).
- [23] GREENE, T.W., *Protective Groups in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1981.
- [24] GELLER, J. and UGI, I., *Chem. Scr.*, **22**, 85 (1983) and references therein.
- [25] GREHN, L., GUNNARSSON, K. and RAGNARSSON, U., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1317 (1985).
- [26] GREHN, L., GUNNARSSON, K. and RAGNARSSON, U., *Acta Chem. Scand.* **B41**, 18 (1987).
- [27] MAIA, H.L.S., MEDEIROS, M.J., MONTENEGRO, M.I., PEDRO, L., GREHN, L., GUNNARSSON, K. and RAGNARSSON, U. POSTER, presentation at this symposium.
- [28] CARPINO, L.A., *J. Org. Chem.*, **29**, 2820 (1964).
- [29] CLARKE, C.T., ELLIOTT, J.D. and JONES, J.H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1978**, 1088.
- [30] GIBSON, M.S. and BRADSHAW, R.W., *Angew. Chem.*, **80**, 986 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 919 (1968).
- [31] GREHN, L. and RAGNARSSON, U., *Synthesis*, **1987**, 275.
- [32] RICH, D.H. and GURWARA, S.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1575 (1975).
- [33] MITCHELL, A.R., KENT, S.B.H., ERICKSON, B.W. and MERRIFIELD, R.B., *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3795.
- [34] MITCHELL, A.R., ERICKSON, B.W., RYABTSEV, M.N., HODGES, R.S. and MERRIFIELD, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7357 (1976).
- [35] GUNNARSSON, K., GREHN, L. and RAGNARSSON, U. In Peptides 1986, *Proc. 19th Eur. Peptide Symp.* (D. Theodoropoulos, Ed.), W. de Gruyter, Berlin 1987, p. 123.
- [36] ALMEIDA, M.L.S., GREHN, L. and RAGNARSSON, U., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1250 (1987).
- [37] GANEM, B., *Acc. Chem. Res.*, **15**, 290 (1982).
- [38] BERGERON, R.J., *Acc. Chem. Res.*, **19**, 105 (1986).

RESUMO

Novos métodos de síntese baseados em acilações de compostos orgânicos de azoto, catalisadas por DMAP

São apresentadas novas reacções com aminas, uretanos e amidas com interesse em síntese. Na maior parte dos casos, o passo chave traduz-se na introdução do grupo t-butoxicarbonilo (Boc), usando Boc_2O em condições anidras e 4-dimetilaminopiridina como catalisador. Para além do efeito de protecção, o grupo Boc confere propriedades muito úteis a alguns dos novos derivados. Entre as aplicações destacam-se processos simples para a remoção de grupos de protecção do tipo acilo e para a protecção selectiva de poliaminas, contendo, simultaneamente, grupos amina primária e secundária. Descreve-se ainda um bom método de síntese de Boc_2NH , um reagente de Gabriel de grande utilidade.



WHAT ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY CAN TELL AN INORGANIC CHEMIST

Examples are chosen from the chemistry of Copper and Silver to illustrate the application of e. s. r. spectroscopy to inorganic chemistry

Much chemically useful information can be deduced from the e.s.r. spectra of transition metal complexes. In particular, information about the metal-ligand bond, the unpaired electron delocalisation and the order of the energy levels in paramagnetic compounds is especially easy to obtain from complexes having one unpaired electron. The theory of e.s.r. spectroscopy has been particularly well presented by Wertz and Bolton [1] and many e.s.r. results on transition metal systems have been reviewed by Goodman and Raynor. [2] There has also been a brief review highlighting the use of e.s.r. spectroscopy in transition metal chemistry. [3] This paper illustrates the use of e.s.r. spectroscopy with examples mainly from the chemistry of copper.

Complexes of copper II — d^9

The two possible ground states of a Jahn-Teller, or otherwise distorted CuII complex, $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} , (Fig. 1) can readily be distin-

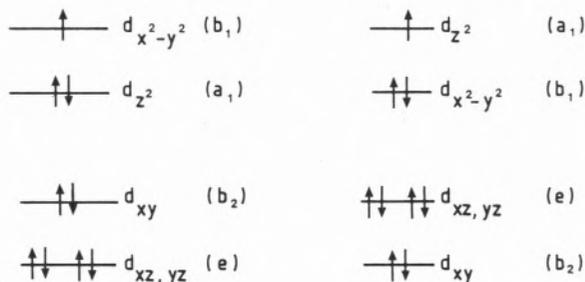


Figure 1

The energy levels of an axially distorted CuII complex (C_{4v}) showing (a) $a_1^* d_{z^2}$, and (b) $a_1 d_{z^2}$ ground state.

guished by e.s.r. since spin orbit coupling mixes the ground state with different excited states. Since two levels will mix by spin-orbit coupling only if Γ ground state $\times \Gamma$ Rotation Operator $\times \Gamma$ excited state $\subset \Gamma A_1$, then in C_{4v} symmetry with a b_1 ($d_{x^2-y^2}$) ground state

$$g_z = 2.0023 + \frac{8\lambda}{\Delta E(b_1 - b_2)} + \text{smaller terms}$$

$$g_{x,y} = 2.0023 + \frac{2\lambda}{\Delta E(b_1 - e)} + \text{smaller terms}$$

Taking λ as positive, then it follows that $g_z > g_{x,y} > 2$.

For an $a_1(d_z^2)$ ground state,

$$g_z = 2.0023 + \text{smaller terms}$$

$$g_{x,y} = 2.0023 + \frac{6\lambda}{\Delta E(a_1 - e)}$$

$$\text{whereupon } g_{x,y} > g_z \sim 2$$

Examples of the former case are abundant, e.g. Cu Phthalocyanin, whilst the latter case is very rare.

Copper phthalocyanin

From the g values and observation of hyperfine coupling to four equivalent N atoms, in copper phthalocyanin (Fig. 2) the unpaired

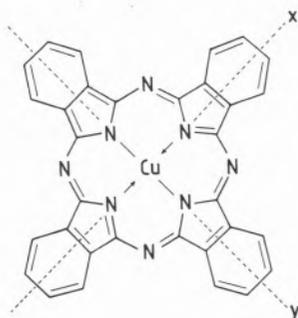


Figure 2

The molecular structure of copper phthalocyanin showing the axis notation

electron is in a $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ orbital. [4] Analysis of the anisotropic hyperfine coupling to copper and nitrogen allows the spin density on each N atom to be deduced as follows. The experimental $A_{//} (^{14}\text{N}) = 19.5\text{G}$ and $A_{\perp} (^{14}\text{N}) = 15.4\text{G}$ from which $A_{\text{iso}} = 16.8\text{G}$ and $A_{\text{aniso}} = A_{//} - A_{\text{iso}} - A_{\text{dipolar}} = 2.1\text{G}$. The dipolar term is calculated classically using the expression:

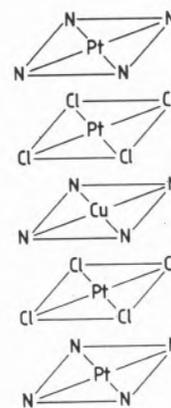
$$A_{\text{dipolar}} = \frac{(3\cos^2\theta - 1)g_N\beta_N}{r^3} \text{ Gauss}$$

where r is the metal-ligand distance.

Since the hyperfine coupling for an electron entirely in a $2s$ and a $2p$ orbital on ^{14}N is 557G and 33.5G respectively, then the experimental A_{iso} and A_{aniso} are directly proportional to spin densities in the $2s$ and $2p$ orbitals, viz. 3.01% and 6.3% respectively. It is interesting that the $p:s$ ratio of the N orbital contributing to the wavefunction of the unpaired electron is very close to 2 as expected for a nominally sp^2 pyrrole nitrogen. The total unpaired electron spin density on the four pyrrole nitrogens is 37% , leaving 11% unaccounted for. ENDOR experiments have detected hyperfine coupling to peripheral protons and so have accounted for much of this spin density. [5]

The H-N-H-bond angle in Cu-NH_3 complexes

Crystals of Magnus's Green salt $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (Fig. 3) can be grown with a small amount of Cu^{2+} substituting for the Pt^{2+} in the cation. By this method, strictly square planar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ can be obtained and studied. The e.s.r. spectrum shows the unpaired electron is in a $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ orbital and the ^{14}N hyperfine coupling yields $A_{\text{iso}} = 12.5\text{G}$ and $A_{\text{aniso}} = 4.0\text{G}$, corresponding to 2.3% and 11.7% spin densities in the $2s$ and $2p$ orbitals



MAGNUS'S GREEN SALT

Figure 3

The structure of Magnus's Green salt showing one Pd^{2+} replaced by a Cu^{2+} ion in a cation

respectively. [6] The p:s ratio is 5.1 : 1 and differs markedly from that in copper phthalocyanin. Coulson (see ref. 2) has shown that the internal angle θ in C_{3v} molecules is related to the hybridisation ratio, n , (p:s) of the bonding electrons between, in this case Cu and N, by the relationship, (Fig. 4),

$$\cos \theta = \left[\frac{1.5}{2n+3} \right] - 0.5$$

In this case, $\theta = 113^\circ$ and is larger than the bond angle in free ammonia (107°) as expected from bonding pair interactions.

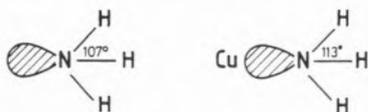


Figure 4

The bond angles in coordinated ammonia and in free ammonia

Copper halide complexes with crown ethers

The e.s.r. spectra (Fig. 5) of solutions of $CuCl_2$ or $CuBr_2$ with 15-crown-5 in dichloromethane at 77K exhibit hyperfine coupling to two equivalent halogens and g-values (1.999,

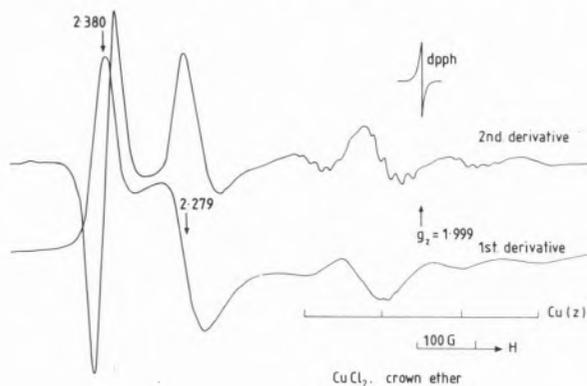


Figure 5

The e.s.r. spectrum of the $[CuCl_2(15\text{-crown-5})]$ complex. On the $g = 1.999$ feature, hyperfine coupling to the two equivalent Cl atoms can readily be seen in the second derivative spectrum (seven lines 1:2:3:4:3:2:1; $I(Cl) = 3/2$)

2.279, 2.380 for $CuCl_2 \cdot 15\text{-crown-6}$) which indicate that the unpaired electron is in a d_{z^2} orbital. [7] The hyperfine coupling to halogens shows that the s and p character for Cl and Br are 0.55%, 7.1% and 0.61% and 6.3% respectively. This net delocalisation of about 14-15% is largely into a p-orbital on the halogens. Further support for the symmetrical nature of the $CuCl_2$ or $CuBr_2$ with the crown ether ring comes from the IR and Raman spectra which clearly show only the ν_1 (Σ_g^+) and ν_3 (Σ_u^+) modes only.

The hole sizes for various crown ethers is shown below:

12-crown-4	1.2-1.5 Å
15-crown-5	1.7-2.2 Å
18-crown-6	2.6-3.2 Å

Since the diameter of Cu^{2+} is 1.44 Å, it is clear that it will be expected to fit 12-crown-4, 15-crown-5, but not 18-crown-6 which would be too big for it. This was indeed found.

Silver atoms trapped in the crown ether hole

Even silver atoms can be stabilised in a crown ether. When solutions of $AgClO_4$ in toluene with added 18-crown-6 in excess, and irradiated with high energy radiation, electrons are trapped by the $[Ag^+ (\text{crown ether})]^+$ ions and the resulting $[Ag^0 (\text{crown ether})]$ entity is readily detected by e.s.r. spectroscopy (Fig. 6). The slightly smaller hyperfine coupling of ^{109}Ag in $[Ag^0 (\text{crown ether})]$, (638G) compared with $[Ag^0 (\text{toluene})_n]$ (665G) shows that the interaction between silver and the crown ether is stronger than between silver and the solvent. Indeed, 9% of the Ag 5s electron is delocalised on the oxygen atoms of the crown ether.

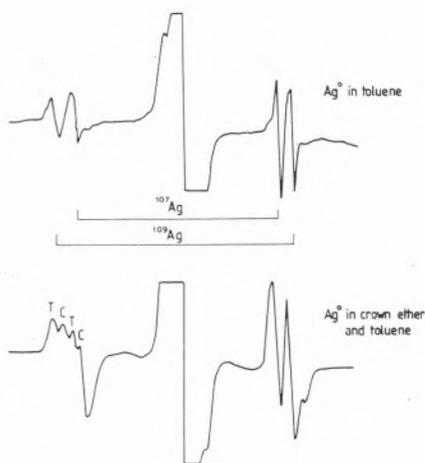


Figure 6

E.s.r. spectrum of (a) Ag^+ in toluene and (b) $[\text{Ag}^+ \cdot 18\text{-crown-6}]$ in toluene. In (b) the lines marked T are coincident with those in (a) whilst those marked C show that a new species is formed in the presence of the crown ether

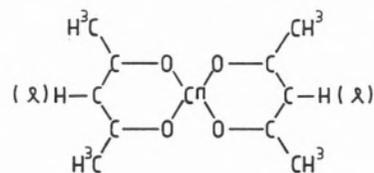
Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy (ENDOR)

E.s.r. spectra which comprise an abundance of lines, or lines which have been broadened and no longer resolvable, can be analysed by the double resonance technique, ENDOR. By saturating the e.s.r. signal and stimulating new transitions by irradiating with an appropriate radio frequency a new and simpler spectrum can be produced which directly

gives hyperfine couplings hitherto not obtainable. The technique is analogous to spin decoupling in n.m.r.. Good accounts of the technique may be found in reference 8.

Bis (pentane-2,4-dionato) cooper II $[\text{Cu}(\text{pd})_2]$

Analysis of the ENDOR spectra (Fig. 7) of a single crystal of this complex (I) diluted in the corresponding diamagnetic palladium host crystal lattice, measured at 10 K, allows identification of the hyperfine tensors of all the protons in the molecule together with a proton from a neighbouring molecule. At this



Fórmula I

temperature, the methyl protons are not rotating, but are nevertheless all equivalent by symmetry. Most interesting are the hyperfine couplings to the $\gamma\text{-H}$ and to the distal proton. The principal direction of the $\gamma\text{-H}$ is parallel to that of the Cu tensor (Fig. 8), but

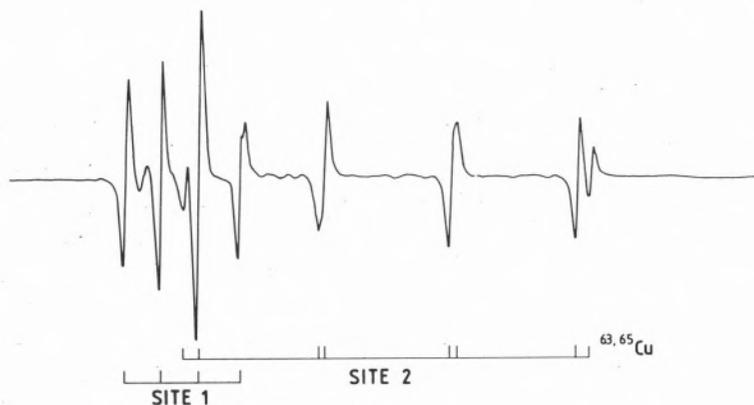


Figure 7

The e.s.r. spectrum of a single crystal of $[\text{Cu}/\text{Pd}(\text{pd})_2]$ at a random orientation. The spectrum from the two crystallographic sites is shown

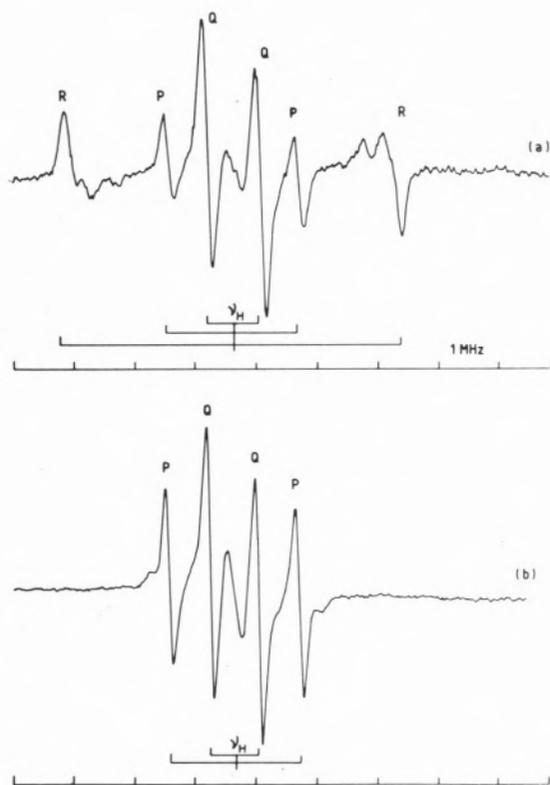


Figure 8

Crystal structure of $\text{Pd}(\text{pd})_2$ showing the proximity of the distal ($\gamma\text{-H}$) of a neighbouring molecule to the substituted Cu^{2+} ion

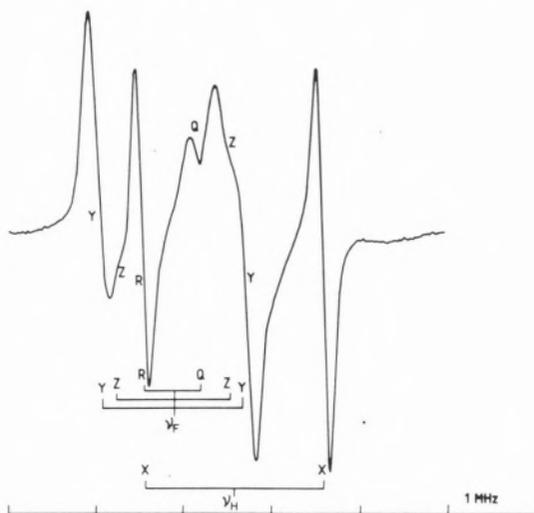


Figure 9

ENDOR spectrum taken on the $\text{Cu } M_I = +3/2$ (11) line of (a) $[\text{Cu}/\text{Pd}(\text{pd})_2]$ and (b) a frozen solution of $[\text{Cu}(\text{pd})_2]$ in CH_2Cl_2 -toluene. The lines P-P, Q-Q, and R-R arise from the $\gamma\text{-H}$, methyl protons and distal H ($\gamma\text{-H}$ on neighbouring molecule)

the tensor has the form of a π -radical (which is clearly impossible). The largest coupling, 5MHz, comes from the $\gamma\text{-H}$ of a neighbouring $[\text{Pd}(\text{pd})_2]$ molecule and comes entirely by a dipolar mechanism.

In a frozen solution of $[\text{Cu}(\text{pd})_2]$ in CH_2Cl_2 -toluene, and in powdered $[\text{Cu}/\text{Pd}(\text{pd})_2]$, the ENDOR spectra (Fig. 9) show couplings to

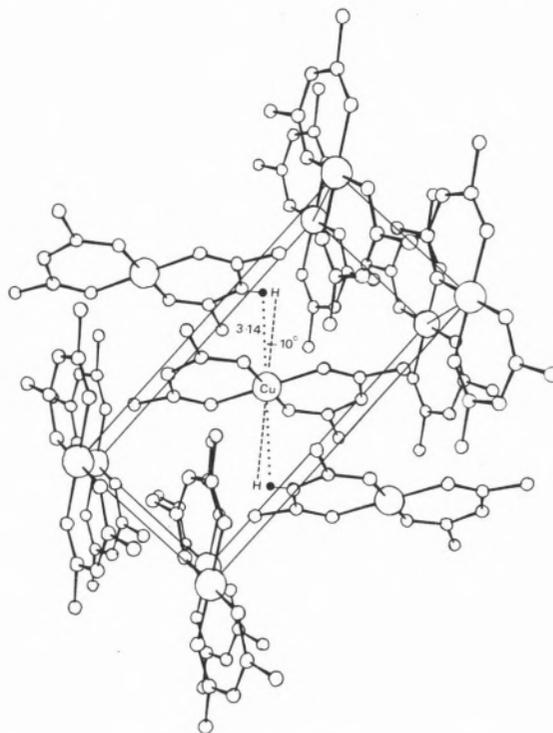


Figure 10

ENDOR spectrum taken on the $\text{Cu } M_I = +3/2$ (11) line of a frozen solution of $[\text{Cu}(\text{hexafluoro})\text{pd}]$ in CH_2Cl_2 . The lines Y-Y, Z-Z, R-Q arise from the three fluorines of the CF_3 group (centred on ν_F) and X-X, centred on ν_H is from the $\gamma\text{-H}$

the methyl protons which are now rotating freely, the γ -proton, and the distal proton on a neighbouring molecule (only in the powder, but not in frozen solution). In a frozen solution of the hexafluoro complex, three hyperfine couplings to ^{19}F are seen, showing that the CF_3 unit is not rotating (Fig. 10).

(Received, 11th April 1987)

REFERENCES

- [1] W.E. WERTZ and J.R. BOLTON, *Electron Spin Resonance*, McGraw Hill, New York, 1972.
- [2] B.A. GOODMAN and J.B. RAYNOR, *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **13**, 135 (1970).
- [3] J.B. RAYNOR, *Chem. in Britain*, **10**, 254 (1974).
- [4] C.M. GUZY, J.B. RAYNOR and M.C.R. SYMONS, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2299.
- [5] T.G. BROWN and B.M. HOFFMAN, *Mol. Phys.*, **39**, 1073 (1980); T.G. BROWN, J.L. PETERSEN, G.P. LOZOS, J.R. ANDERSON and B.M. HOFFMAN, *Inorg. Chem.*, **16**, 1563 (1977).
- [6] J.B. RAYNOR, *Z. Naturforsch.*, **24B**, 775 (1969).
- [7] J. JEZIERSKA and J.B. RAYNOR, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 56.
- [8] H. KURRECK, B. KIRSTE and W. LUBITZ, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **23**, 173 (1984).
- K. MOBIUS, M. PLATO and W. LUBITZ, *Physics Reports*, **87**, 171 (1982).
- L. KEVAN and L.D. KISPERT, *"Electron Spin Double Resonance Spectroscopy"*, Wiley, New York, 1976.
- [9] G.J. BAKER and J.B. RAYNOR, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2663.

RESUMO

Exemplos da química do Cobre e da Prata são usados para ilustrar a aplicação da "espectroscopia e. s. r." à química inorgânica.



BOND ENERGY BOND-LENGTH DEPENDENCE FOR CC, CN, AND CO BONDS

Bond-energy term values, $E(C-X)$, in organic compounds are normally determined with respect to divalent ground-state, 3P , carbon atoms. In this paper, E^* values in organic compounds of C, H, O, and N are related to tetravalent, 5S , carbon atoms, and found to correlate with the equilibrium bond-length, r_e , of the bond in question. For CC bonds, $E^*r_e^3 = 2100 (\pm 25)$, (for E^* values in kJ mol^{-1} , and r_e values in \AA); for CN bonds, $E^*r_e^4 = 1870 (\pm 50)$ and for CO bonds, $E^*r_e^4 = 1840 (\pm 25)$. These relations apply however only to bonds originating from tetravalent carbon; bonds in molecules or free-radicals based on divalent carbon (e.g. CO, isocyanides, C_2 , C_3 , etc.) are less strong than calculated from the smooth curves given here.

INTRODUCTION

Correlations [1,2] between equilibrium bond-length, r_e , and force-constant, k_e , and between bond-length and bond-order [3] are well-established. A close correlation between bond-strength and equilibrium bond-length remains elusive, although it is well-known that multiple-bonding increases bond-strength and reduces bond-length. In seeking a correlation, it is helpful to limit comparison to molecules in which the "valence-states" of the bonded-atoms remain the same. Accordingly, the energy-length curves here presented for C-C, C-N and C-O bonds relate to compounds in which the carbon atoms are all *tetravalent*; similar bonds deriving from *divalent* carbon (in diatoms, and free-radicals) do not fit the curves shown, nor should be expected to do so.

DEFINITIONS AND SYMBOLS

Thermochemical bond-energy values in organic compounds [4] are normally derived from the energies of atomization, ΔE_a^{298} , of the compounds concerned. The values, ΔE_a , relate to disruption into *ground-state* atoms, i.e. to divalent, 3P , atoms in case of carbon. The atomization energies here used, ΔE_a^* , relate to *tetravalent*, 5S , carbon atoms. Correspondingly the individual bond-energy terms are represented by the starred symbols, $E^*(C-X)$, whereas terms measured with respect to ground-state 3P carbon are indicated by $E(C-X)$.

ΔE_a^{298} and ΔE_a^* values were derived from standard enthalpies of formation, $\Delta H_f^\circ(g)$, recommended in the recent compilations by Pedley, Naylor and Kirkby [5], and by Glushko and Gurvich [6]. Molecular structure and bond-length data were taken mainly from standard Tables of Interatomic Distances [7], recent reviews [8] and individual papers [9].

C-H AND C-C BONDS

The energy-length curve for C-C bonds (Fig. 1) was drawn to pass through points from diamond, graphite, benzene, ethylene, allene and dimethylacetylene. The points for

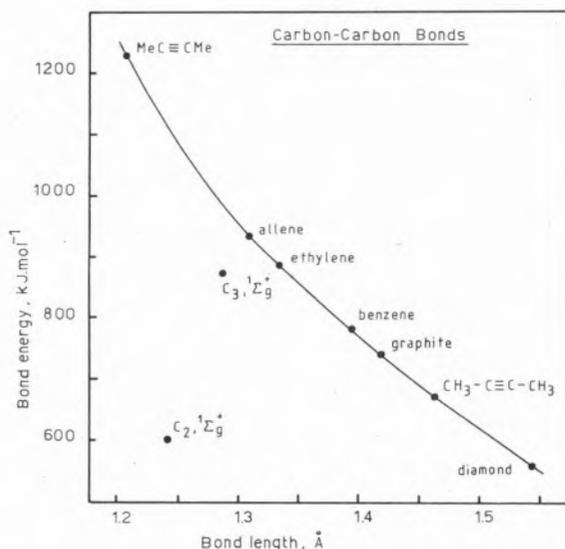


Figure 1

diamond and graphite derived from their energies of sublimation, and in case of graphite due allowance was made for the interlayer interaction in the solid state [10] as shown below:

	ΔH_f°	ΔH_a^{298}	ΔE_a^{298}	ΔE_a^*	$E^*(C-C)$	$r_e(C-C)$
graphite (c)	0.00	716.7				1.421
graphite, (single layer)	6.1	710.6	708.1	1111.7	741.1	
diamond (c)	1.9	714.8	712.3	1115.9	558.0	1.5445

The points from the hydrocarbons required prior evaluation of the $E^*(C-H)$ contributions in the molecules concerned. The initial assumption made here is that the C-H bonds in the free methyl radical derive from *trigonal* carbon, and are identical with trigonal C-H in aromatics, olefines and allenes (the $r_e(C-H)$ are closely similar in all these molecules). The further assumption made is that the C-H bonds in paraffin hydrocarbons remain unchanged in the *alkyl* groups of alkyl olefines and alkyl acetylenes, both deri-

ving from *tetrahedral* carbon atoms. For saturated paraffin hydrocarbons, we accept the Laidler scheme [11], which equates the energy of atomization to the sum of the individual bond energies in the molecule,

$$\Delta E_a^*(C_n H_{2n+2}) = (n-1)E^*(C-C) + (2n+2)E^*(C-H) \quad (1)$$

where $E^*(C-C)$ is presumed the same as in diamond, and the values $E^*(C-H)$ vary slightly according to their description as primary ($-CH_3$), secondary ($>CH_2$) or tertiary ($-CH$). The values $\Delta E_a^*(C_n H_{2n+2})$ are obtained from

$$\Delta E_a^* = \Delta E_a^{298} + 403.6n \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

and refer to tetravalent 5S carbon, the energy gap $C, ^3P \rightarrow C, ^5S$ being $403.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. The derived E^* values are summarized in Tables 1 and 2.

Using Fig. 1 to evaluate the $E^*(CC)$ contributions in propyne and acetylene, a value of *ca.* 600 kJ^{-1} is derived for $E^*(C-H, \text{ digonal})$ in acetylene:

$$\begin{aligned} CH_3C\equiv CH; \Delta H_f^\circ &= 184.9; \Delta E_a^* = 4033 \\ 3E^*(CH, \text{ primary}) &= 1528.5 \\ E^*(C\equiv C), r_e &= 1.207 \text{ \AA}, = 1235 \\ E^*(C-C), r_e &= 1.459 \text{ \AA}, = 670 \\ \therefore E^*(C-H) &\sim 600 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} HC\equiv CH; \Delta H_f^\circ &= 228.2; \Delta E_a^* = 2442.2 \\ E(C\equiv C), r_e &= 1.205 \text{ \AA}, = 1240 \\ \therefore 2E^*(C-H) &= 1202 \text{ and } E^*(C-H) \sim \\ &601 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Examples of the application of Fig. 1 are provided by the following molecules:

$$\begin{aligned} \text{Butadiene; } \Delta H_f^\circ &= 110.0; \Delta E_a^{298} = 4042.4; \\ \Delta E_a^* &= 5656.9 \\ r_e(C=C) &= 1.342 \text{ \AA}; r_e(C-C) = \\ &1.465 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Table 1

 E^* (CH) values

Compound	ΔH_f°	ΔH_a^{298}	ΔE_a^{298}	ΔE_a^*	$E^*(C-H)$	calc.
CH_3	146±2	1224.7	1217.2	1620.6	trigonal;	540.2
CH_4	-74.4	1663.2	1653.2	2056.8	tetrahedral;	514.2
C_2H_6	-83.8	2825.1	2807.8	3615.0	primary;	509.5
$C(CH_3)_4$	-168.5	6367.8	6328.2	8346.2	primary;	509.5
$(CH_3)_2CH_2$	-104.7	3998.7	3973.9	5184.9	secondary;	506.0
$(CH_3)_3CH$	-134.2	5180.9	5148.6	6763	tertiary	503.5

$E^*(C-C) = 558.0$

Table 2

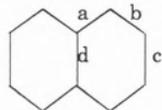
 $E^*(C-C)$ values

Compound	ΔH_f°	ΔE_a^{298}	ΔE^{**}	$\Sigma E^*(CH)$	$\Sigma E^*(CC)$	$r_c(CC)$	$E^*(CC)$
C_6H_6	82.6	5498.2	7919.8	3241.2	4678.6	1.395	779.8
C_2H_4	52.5	2240.5	3047.7	2160.8	886.9	1.335	886.9
$CH_2=C=CH_2$	190.5	2816.6	4027.4	2160.8	1866.6	1.310	993.3
$CH_3C\equiv CCH_3$	147.7	4006.7	5621.1	3057	2564.1	1.463	667
						1.208	1230

Calculated ΔE_a^* for this structure [12] = **5657.2**

from $6E^*(CH, \text{trigonal}) = 3241.2$
 $2E^*(C=C) = 875 \times 2 = 1750$
 $E^*(C-C) = 666$

Naphthalene; $\Delta H_f^\circ = 150.3$; $\Delta E_a^{298} = 8718.2$;
 $\Delta E_a^* = \mathbf{12754.3}$



$a = 1.422 \text{ \AA} \ E^* \sim 738$
 $b = 1.381 \text{ \AA} \ E^* \sim 807$
 $c = 1.417 \text{ \AA} \ E^* \sim 748$
 $d = 1.412 \text{ \AA} \ E^* \sim 753$

Calculated ΔE_a^* for this structure [13] = **12750.6**

from $8E^*(CH, \text{trigonal}) = 4321.6$
 $4E^*(CC, 1.422 \text{ \AA}) = 2952$
 $4E^*(CC, 1.381 \text{ \AA}) = 3228$
 $2E^*(CC, 1.417 \text{ \AA}) = 1496$
 $E^*(CC, 1.412 \text{ \AA}) = 753$

Vinylacetylene; $\Delta H_f^\circ \sim 288.7$ [14]; $\Delta E_a^{298} = 3432.6$; $\Delta E_a^* = \mathbf{5047}$
 $r_c(C\equiv C) = 1.208 \text{ \AA}$; $r_c(C=C) = 1.341 \text{ \AA}$;
 $r_c(C-C) = 1.431 \text{ \AA}$.

Calculated ΔE_a^* for this structure [15] = **5047.6**

from $3E^*(CH, \text{trigonal}) = 1620.6$
 $E^*(CH, \text{digonal}) \sim 600$
 $E^*(C\equiv C, r = 1.208) \sim 1230$
 $E^*(C=C, r = 1.341) \sim 877$
 $E^*(C-C, r = 1.431) \sim 720$

1, 3, 5-trimethylbenzene; $\Delta H_f^\circ = -15.9$;
 $\Delta H_a^{298} = 9032.4$; $\Delta H_a^* = \mathbf{12664.8}$
 $r_c(CC, \text{ring}) = 1.401 \text{ \AA}$; $r_c(CC) = 1.50 \text{ \AA}$

Calculated ΔE_a^* for this structure [16] = **12668**

from $9E(\text{CH, primary}) = 4585.5$
 $3E^*(\text{CH, trigonal}) = 1620.6$
 $6E^*(\text{CC, } r = 1.401) = 4632$
 $3E^*(\text{CC, } r = 1.50) = 1830$

Cyclo-octatetraene; $\Delta H_f^\circ = 295.9$; $\Delta E_a^{298} = 7144.3$; $\Delta E_a^* = 10373.1$.
 $r_e(\text{C}=\text{C}) = 1.340 \text{ \AA}$; $r_e(\text{C}-\text{C}) = 1.476 \text{ \AA}$

Calculated ΔE_a^* for this structure [17] = **10437.6**

from $8E^*(\text{CH, trigonal}) = 4321.6$
 $4E^*(\text{CC, } 1.340) = 3516$
 $4E(\text{CC, } 1.476) = 2600$

The calculated ΔE_a^* in this case exceeds the experimental value by *ca.* 65 kJ mol^{-1} , and may reflect some strain in this ring-structure. (The $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ angles are 126° , with $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ *ca.* 117°). In more highly strained rings, (such as cyclopropane or cyclobutane), calculated ΔE_a^* values are substantially higher than experimental.

The points shown for the ground-states, $^1\Sigma_g^+$, of the C_2 and C_3 molecules lie *below* the curve in Fig. 1. That for C_2 represents the value of ΔE_a^{298} , measured with respect to ground-state, ^3P , carbon atoms, and that for C_3 follows from an atomization energy based on ground-state *end*-carbons, with only the central atom in the tetravalent state;

C_2 , $^1\Sigma_g^+$; $r_e = 1.2425 \text{ \AA}$; $\Delta H_f^\circ = (831 \pm 10)^6$;
 $\Delta E_a^{298} = 600 \pm 10$.

C_3 , $^1\Sigma_g^+$; $r_e = 1.277 \text{ \AA}$; $\Delta H_f^\circ = (840 \pm 13)^6$; $\Delta E_a^{298} = 1305$;

$\Delta E_a^* = (1709 \pm 13)$ $E(\text{CC}) = (854.5 \pm 7)$.

C-N BONDS

The C-N bond-energy length curve in Fig. 2 is drawn through points evaluated from HCN, CH_3CN , C_2N_2 , acrylonitrile, benzonitrile, vinylamine, *s*-triazine, cyanamide, trimethylamine and methylamine. The relevant structural and thermochemical data used are summarized below. The value adopted for

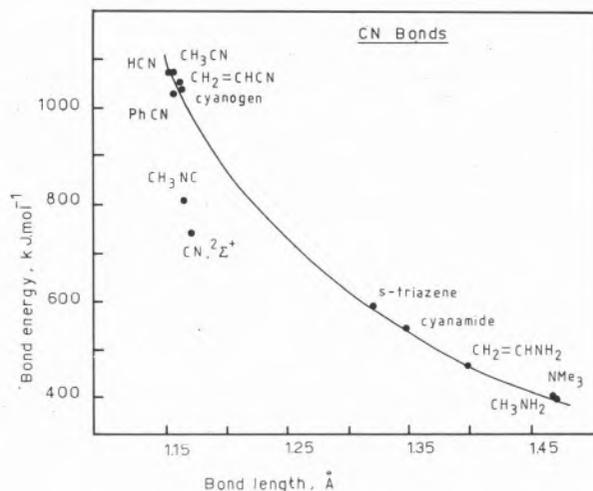


Figure 2

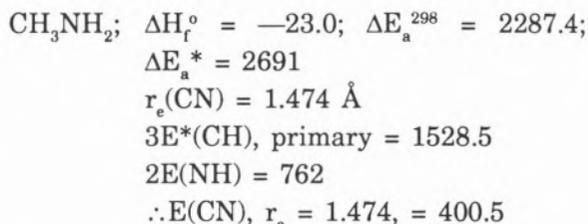
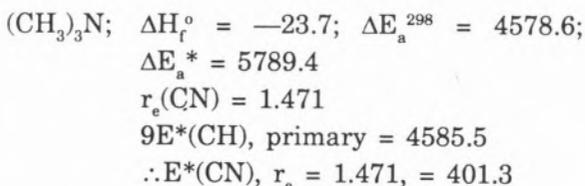
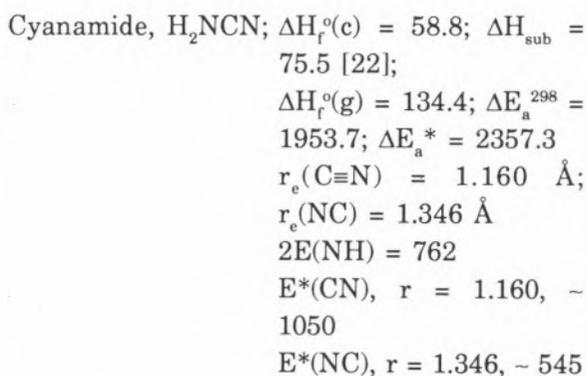
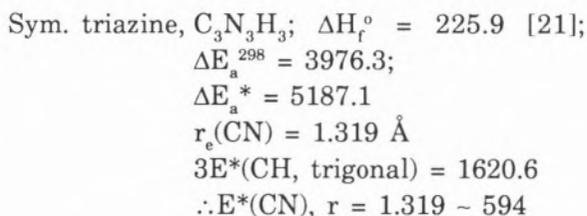
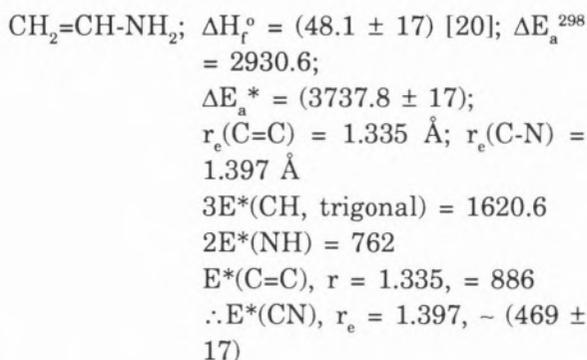
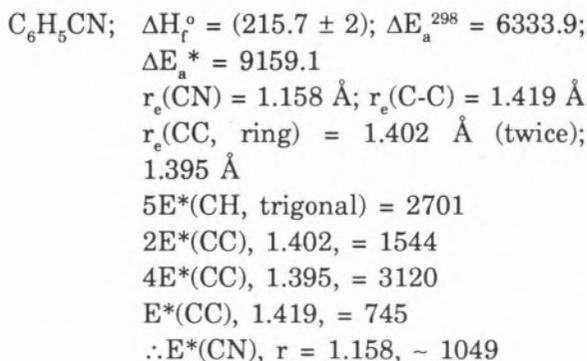
$E(\text{NH})$ in the $-\text{NH}_2$ group of 381 kJ mol^{-1} is somewhat less than $E(\text{N}-\text{H}) = 388.4$ in NH_3 , comparing in this respect with $E^*(\text{CH})$, primary, in $-\text{CH}_3$ and $E^*(\text{CH})$ in CH_4 .

HCN ; $\Delta H_f^\circ = (132 \pm 4)$; $\Delta E_a^{298} = 1270.4$;
 $\Delta E_a^* = (1674 \pm 4)$
 $r_e(\text{CN}) = 1.153 \text{ \AA}$; $r_e(\text{CH}) = 1.065 \text{ \AA}$
 $E^*(\text{CH, digonal}) \sim 600 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\therefore E(\text{CN}), r = 1.153, = (1074 \pm 4)$

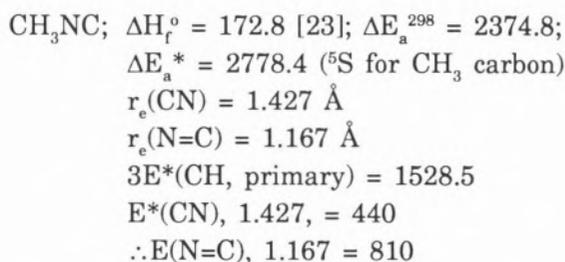
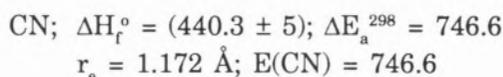
CH_3CN ; $\Delta H_f^\circ = 74.0$ [18]; $\Delta E_a^{298} = 2473.6$;
 $\Delta E_a^* = 3280.8$
 $r(\text{CN}) = 1.157 \text{ \AA}$; $r(\text{CC}) = 1.458 \text{ \AA}$
 $3E^*(\text{CH, primary}) = 1528.5$
 $E^*(\text{CC}), r = 1.458, \sim 675$
 $\therefore E^*(\text{CN}), r = 1.157, \sim 1077$

NC-CN ; $\Delta H_f^\circ = 309.1$; $\Delta E_a^{298} = 2062.2$; $\Delta E_a^* = 2869.4$
 $r_e(\text{CN}) = 1.163 \text{ \AA}$; $r_e(\text{CC}) = 1.392 \text{ \AA}$
 $E^*(\text{CC}), r = 1.392, \sim 788$
 $\therefore E^*(\text{CN}), r = 1.163, \sim 1040.7$

$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$; $\Delta H_f^\circ = (180.7 \pm 2)$ [19]; $\Delta E_a^{298} = 3081.1$; $\Delta E_a^* = 4291.9$
 $r_e(\text{CN}) = 1.164 \text{ \AA}$; $r_e(\text{C}=\text{C}) = 1.339 \text{ \AA}$; $r_e(\text{CC}) = 1.426 \text{ \AA}$
 $3E^*(\text{CH, trigonal}) = 1620.6$
 $E^*(\text{C}=\text{C}), r = 1.339, \sim 881$
 $E^*(\text{C}-\text{C}), r = 1.426, \sim 733$
 $\therefore E^*(\text{CN}), r = 1.164, \sim 1057$



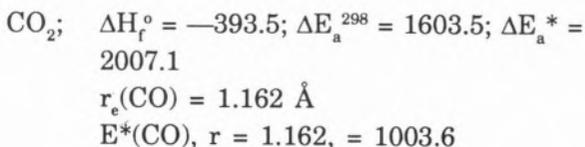
The points shown for CN, $^2\Sigma^+$ (ground-state of the free radical) and for NC in CH_3NC lie below the energy-length curve drawn in Fig. 2. The bond energies in both cases refer to ground-state 3P carbon atoms:



The linear CNC arrangement in methyl isocyanide is inconsistent with 4S nitrogen (ground-state) as parent in CH_3NC . The bonding approximates more closely to $H_3C-N\equiv C$, based on *digonal* N, corresponding to N, $d^2d\pi\pi$.

CO BONDS

The energy-length curve for C-O bonds drawn in Fig. 3 is based on points evaluated in CO_2 , C_3O_2 , ketene, *trans*-acrolein, CH_3CHO , CH_2O , *cis*-formic acid, 1,3,5-trioxan, methylal and methyl alcohol. The relevant data are summarized below:



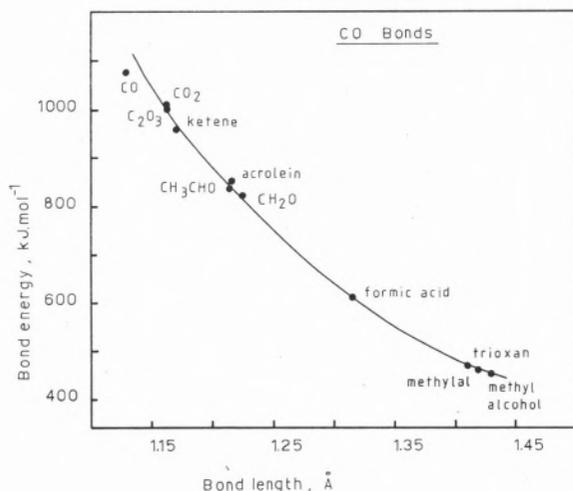
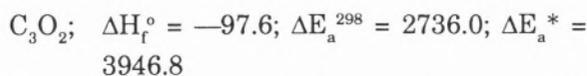


Figure 3

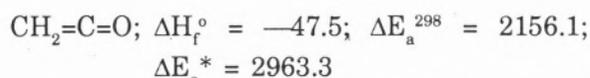


$$r_e(\text{C}=\text{C}) = 1.289 \text{ \AA}; r_e(\text{C}=\text{O}) = 1.163 \text{ \AA}$$

$$2E^*(\text{C}=\text{C}, 1.289) = 1950$$

$$2E^*(\text{C}=\text{O}, 1.163) = 1996.8$$

$$\therefore E^*(\text{CO}), r = 1.163, = 998.4$$

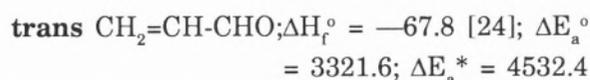


$$r_e(\text{C}=\text{C}) \sim 1.31 \text{ \AA}; r_e(\text{C}=\text{O}) \sim 1.17 \text{ \AA}$$

$$2E^*(\text{CH}, \text{trigonal}) = 1080.4$$

$$E^*(\text{C}=\text{C}, 1.31) = 930$$

$$\therefore E^*(\text{C}=\text{O}), r = 1.17, = 953$$



$$r_e(\text{C}=\text{C}) = 1.344 \text{ \AA}; r_e(\text{C}-\text{C}) = 1.476 \text{ \AA};$$

$$r_e(\text{C}=\text{O}) = 1.217 \text{ \AA}$$

$$4E^*(\text{CH}, \text{trigonal}) = 2160.8$$

$$E^*(\text{C}=\text{C}, 1.344) = 873$$

$$E^*(\text{C}-\text{C}, 1.476) = 650$$

$$\therefore E^*(\text{C}=\text{O}), r = 1.217, = 848.6$$



$$\Delta E_a^* = 3513$$

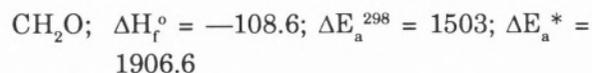
$$r_e(\text{CC}) = 1.501 \text{ \AA}; r_e(\text{C}=\text{O}) = 1.216 \text{ \AA}$$

$$3E^*(\text{CH}, \text{primary}) = 1528.5$$

$$E^*(\text{CH}, \text{trigonal}) = 540.2$$

$$E^*(\text{CC}, 1.501) = 610$$

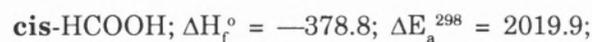
$$\therefore E^*(\text{C}=\text{O}), r=1.216, = 834.3$$



$$r_e(\text{C}=\text{O}) = 1.225$$

$$2E^*(\text{CH}, \text{trigonal}) = 1080.4$$

$$\therefore E^*(\text{C}=\text{O}), r = 1.225, = 826.2$$



$$\Delta E_a^* = 2423.5$$

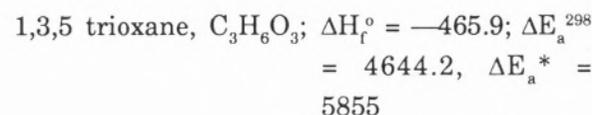
$$r_e(\text{C}=\text{O}) = 1.228 \text{ \AA} [25]; r_e(\text{C}-\text{O}) = 1.317 \text{ \AA}$$

$$E^*(\text{CH}, \text{trigonal}) = 540.2$$

$$E(\text{OH}), \text{assumed as in H}_2\text{O}, \sim 461$$

$$E^*(\text{CO}), 1.228, \sim 815$$

$$\therefore E^*(\text{CO}), 1.317, \sim 607$$



$$r_e(\text{CO}) = 1.41 \text{ \AA}$$

$$6E^*(\text{CH}, \text{secondary}) = 3036$$

$$6E^*(\text{CO}) = 2819$$

$$\therefore E^*(\text{CO}), 1.41, = 469.8$$



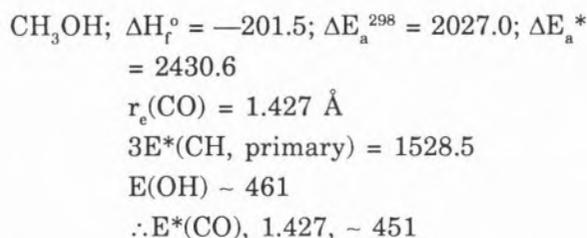
$$\Delta E_a^{298} = 4710.7, \Delta E_a^* = 5921.5$$

$$r_e(\text{C}-\text{O}) \sim 1.42 \text{ \AA}$$

$$6E^*(\text{CH}, \text{primary}) = 3057$$

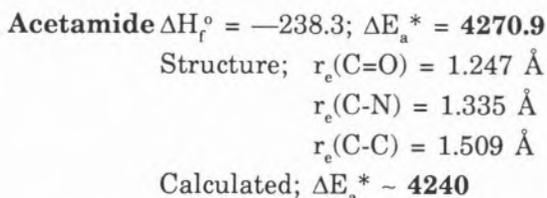
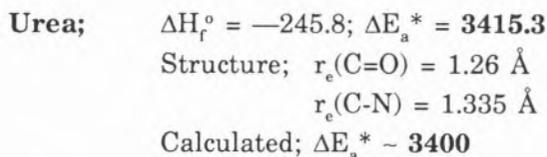
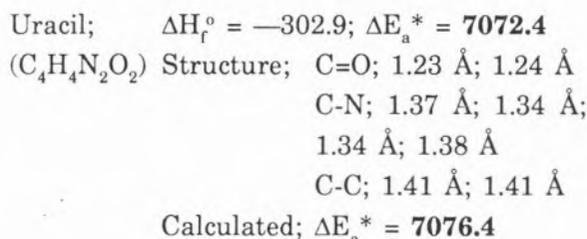
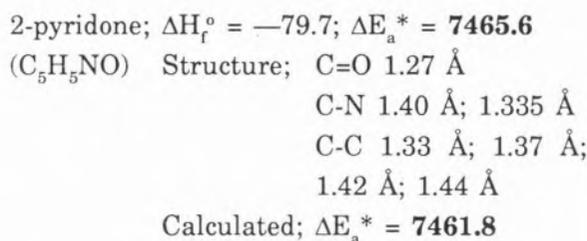
$$2E^*(\text{CH}, \text{secondary}) = 1012$$

$$\therefore 4E^*(\text{CO}) = 1852.5, E^*(\text{CO}), = 463.1$$



The point for CO, $^1\Sigma^+$, $r_e = 1.128 \text{ \AA}$, $E(\text{CO}) = 1073.9$, relates to ground-state carbon, and lies below the curve shown.

Examples of the application of Figs. 1, 2 and 3 are illustrated below for the molecules 2-pyridone, uracil, urea and acetamide. The agreement between experimental ΔE_a^* and values calculated on the basis of molecular structures is satisfactory, bearing in mind that the structure in molecules of such complexity have error limits of *ca.* $\pm 0.01 \text{ \AA}$ attached to the bond-lengths quoted:



The small differences between ΔE_a^* (calc) and experimental may be due to the use of structures as determined for the crystal state in case of urea and acetamide.

DISCUSSION

The continuous curve drawn in Fig. 1 approximates to the relation $E^* r_e^3 = 2100 (\pm 25)$. In like manner, the curves in Figs. 2 and 3 approximate to $E^* r_e^4 = 1870 (\pm 50)$ for CN bonds, and to $E^* r_e^4 = 1840 (\pm 25)$ for CO bonds. The curves apply, however, only to bonds based on *tetravalent* carbon, considered to originate from ^5S , sp^3 carbon atoms. Bonds in molecules or radicals based on divalent carbon fall short of the curves shown. It is also implicit in the curves shown that the CO and CN bonds refer to *ground-state* N and O atoms, and in some cases (e.g. isocyanides, isocyanates, cyanates and azides) deviations from Figs. 2, 3 may be expected. Within the prescribed limits, however, the curves shown in Figs. 1-3 establish a close inter-relationship between energy and length, and it remains possible that similar relationships may emerge for bonds defined within different limits from those imposed in this paper.

(Received, 11th April 1987)

REFERENCES

- [1] R.M. BADGER, *J. Chem. Phys.*, **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
- [2] C.H. DOUGLAS-CLARK, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1017 (1935).
- [3] C.A. COULSON, *Proc. Royal Soc., A.*, **207**, 91 (1951).
- [4] J.D. COX and G. PILCHER, "*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*", Chap. 7, 1970, Academic Press, London and New York.
- [5] J.B. PEDLEY, R.D. NAYLOR and S.P. KIRKBY, "*Thermochemical Data of Organic Compounds*", 2nd Ed., 1986, Chapman and Hall, London and New York.
- [6] V.P. GLUSHKO and L.V. GURVICH, "*Thermodynamic Properties of Individual Substances*", Vols. **1-4**, 1978-82, "Hayka", Moscow.

- [7] L.E. SUTTON, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", The Chemical Society, London, 1965.
- [8] M.D. HARMONY, V.W. LAURIE, R.S. KUCZKOWSKI, R.H. SCHWENDEMAN, D.A. RAMSEY, F.J. LOVAS, W.J. LAFFERTY and A.G. MAKI, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 619 (1979).
- [9] A. PROSS, D.J. DE FREES, B.A. LEVI, S.K. POLLACK, L. RADOM and W.J. HEHRE, *J. Org. Chem.*, **46**, 1693 (1981); see also A. GREENWOOD and T.A. STEVENSON, Chap. 5 in "Molecular Structure and Energetics", Vol. 3, Eds. J. F. Liebman and A. Greenberg, 1986, VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida.
- [10] S.E. STEIN, D.M. GOLDEN and S.W. BENSON, *J. Phys. Chem.*, **81**, 314 (1977); see also J.F. LEIBMAN and D. van VECHTEN, Chap. 8, p. 332-3 in "Molecular Structure and Energetics", Vol. 2, 1987, VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida.
- [11] K.J. LAIDLER, *Can. J. Chem.*, **34**, 626 (1956).
- [12] W. HAUGEN and M. TRATTEBERG, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1726 (1966).
- [13] S.N. KETKAR and M. FINK, *J. Mol. Struct.*, **77**, 139 (1981).
- [14] M.J.S. DEWAR and M.C. KOHN, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2699 (1972).
- [15] W.J. HEHRE and J.A. POPLÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6941 (1975).
- [16] A. ALMENNINGEN, I. HARGITAI, S. SANDAL, J. BRUNVOLL, A. DOMENICANO and A. LOWREY, *J. Mol. Struct.*, **96**, 373 (1983).
- [17] M. TRATTEBERG, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1724 (1966).
- [18] X-W. AN and M. MÅNSSON, *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 287 (1983).
- [19] R. FUCHS, J. H. HALLMAN and M.D. PERLMAN, *Can. J. Chem.*, **60**, (1982).
- [20] M.R. ELLENBERGER, R.A. EADES, M.W. THOMSON, W.E. FARNETH and D.A. DIXON, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7151 (1979).
- [21] K. BYSTROM, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 865 (1982).
- [22] H.G.M. DEWIT, J. C. VAN MILTENBERG and G.C. DE KRUIF, *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 651 (1983).
- [23] M.H. BAGHAL-VAYJOOE, J. L. COLLISTEN and H.D. PRITCHARD, *Can. J. Chem.*, **55**, 2634 (1977).
- [24] P. SCHIESS and P. RADIMERSKI, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2583 (1974).
- [25] J. BELLET, A. DELDALLE, C. SAMSON, G. STEENBECKELIERS and R. WERTHEIMER, *J. Mol. Struct.*, **9**, 65 (1971).
- [26] G.A. JEFFREY, J.R. RUBLE, R.K. McMULLAN, D.J. DE FREES, J.S. BINKLEY and J.A. POPLÉ, *Acta Crystl.*, **B36**, 2292 (1980).

RESUMO

Dependência entre Energia de Ligação e Comprimento de Ligação para ligações CC, CN e CO.

Os termos de energia de ligação, $E(C-X)$ para compostos orgânicos, são normalmente determinados com referência ao estado divalente 3P dos átomos de carbono. Neste trabalho, os valores E^* para compostos orgânicos de C, H, O e N são referidos ao estado tetravalente, 5S , dos átomos de carbono, verificando-se uma correlação com o comprimento de ligação, r_e , da ligação em questão. Para ligações CC, $E^*r_e^3 = 2100 (\pm 25)$ (para valores de E^* em kJ mol^{-1} e de r_e em Å); para ligações CN, $E^*r_e^4 = 1870 (\pm 50)$ e para ligações CO, $E^*r_e^4 = 1840 (\pm 25)$. Contudo, estas relações só são aplicáveis a ligações de carbono tetravalente; ligações em moléculas ou radicais livres com carbono divalente (ex. CO, isocianatos, C_2 , C_3 , etc.) são mais fracas que as calculadas a partir das curvas aqui propostas.



CONFORMATIONAL STUDIES OF CARBONYL AND THIOCARBONYL COMPOUNDS

This work emphasizes the excellent quality of results obtained with extensions of PF1/PF2 force fields for oxygen and sulphur containing molecules. The combined use of Molecular Mechanics with other techniques, namely with vibrational spectroscopy, is also stressed.

1. INTRODUCTION

Close correlations between chemical properties of substances and their molecular preferred conformations as well as the biological importance of oxygen and sulphur containing compounds justify the opportunity of the studies herein reported. This paper reviews the results of combined Molecular Mechanics (MM), Quantum Mechanics (QM) and Vibrational Spectroscopy (VS) on some oxygen and sulphur containing compounds [1-8]. A special attention is given to the studies performed on carbonyl and thiocarbonyl compounds and to the MM method.

2. MOLECULAR MECHANICS CALCULATIONS

Molecular Mechanics is designed to provide accurate *a priori* molecular structures and energies. The method is a natural outgrowth from old ideas of bonds between atoms in molecules and Van der Waals forces between non-bonded atoms. It is a non-quantum mechanics method that works under the separation between electronic and vibrational degrees of freedom. As its fundamental formulations are common to Vibrational Spectroscopy, the method is particularly suitable to spectroscopists.

The MM method

- allows the description of structural details which are difficult to determine by any of the available experimental techniques;
- provides good estimates for the conformational dependence of molecular structures;
- uses a force field parameterized to reproduce a large amount of experimental information (vibrational frequencies, thermodynamic properties, molecular structures and conformational energies);
- provides results as accurate as quantum mechanical methods, but is much less computer time consuming. While a 3-21G calculation on methyl dithioacetate, using the

MONSTERGAUSS program [9] and one molecular geometry, is estimated to spend 24 hours of CPU time on a Data General MV8000 computer and costs \$15,000, a molecular mechanics calculation with the CONSISTENT FORCE FIELD (CFF) program [10] takes only 5 minutes of CPU time and costs \$60!

Among the disadvantages of the MM method, one should mention

— the difficulty to deal with conjugated molecular systems, as it does not consider explicitly the electrons, and

— the incapacity to begin the study of really novel families of compounds, as it needs to know the properties of some members of a given family to parameterize the force field.

MM calculations use an empirically derived set of equations for the Born-Oppenheimer surface, whose mathematical form are familiar from classical mechanics. These potential functions depend on the nuclear coordinates and on a set of adjustable parameters that is called the Force Field. Let us consider

$$E = f(\mathbf{X}, \sigma)$$

where E represents the molecular energy, \mathbf{X} is a vector of nuclear coordinates and σ represents the Force Field, which is optimized to provide the best fit of calculated and experimental properties of some simples molecules of a given class. It is assumed that corresponding parameters may be transferred from one molecule to another.

Reliable MM force fields should be judged by their combined *simplicity*, ie, a reduced number of parameters, and *efficiency*, ie, good estimates for the calculated molecular properties. Simple MM force fields include bond stretching, angle bending, torsion and van der Walls interactions,

$$E = \sum V_{\text{stretch}} + \sum V_{\text{bend}} + \sum V_{\text{torsion}} + \sum V_{\text{vdW}}$$

where the sums extent over all bonds, bond angles, torsion angles and non-bonded interactions (1-4 interactions and higher). The V terms used in our force fields have the following forms:

harmonic terms

$$V_{\text{stretch}} = (1/2) K_{b_i}(b_i - b_{0i})^2$$

$$V_{\text{bend}} = (1/2) K_{\theta_j}(\theta_j - \theta_{0j})^2$$

cosine type terms

$$V_{\text{torsion}} = (1/2) K_{\tau_k}(1 + \cos(n_k \tau_k))$$

Buckingham exp-6 terms

$$V_{\text{vdW}} = A_1 \exp(-B_1 r_1) - C_1/r_1^6$$

After the functional forms of the potential energy terms are chosen, the model compounds needed for the force field parameterization are selected. These compounds should be simple, have well-known experimental properties, and contain all the specific interactions occurring in the members of the family of compounds to be studied. If the fit of calculated and experimental properties for the model compounds is good, then it is assumed that the calculated properties for other molecules of the same class of compounds should agree with experiment. Usually, a few "model" compounds are kept out of the parameterization process, to provide additional tests for the force field. Once this is determined, the potential energy function depends only on the nuclear coordinates. Then, the geometry of a given molecule is varied until the energy reaches a minimum in the potential energy surface and a series of molecular properties can be calculated for this conformation, namely, vibrational frequencies, thermodynamic properties, rotational constants, moments of inertia. In the CFF program, the vibrational calculations are performed in the cartesian coordinates space and the thermodynamical calculations use the formulary of statistical mechanics.

3. CONFORMATIONAL RESULTS

Alkanes, Alcohols and Ethers

The calculated values were obtained with the force field hereafter referred to as PF1 [1]. This force field has been parameterized using 9 alkanes and 10 alcohol and ether molecules.

Structures, barriers of internal rotation and conformer energy differences of the model compounds have been calculated in good agreement with the experimental values [1]. In particular, we should mention the excellent agreement between calculated and experimental C-C-H angles for isobutane (111.0° and 108.2°, calculated; and 111.0° and 108.1°, experimental [11], in C-H and CH₃ groups, respectively), C-C-C angle for propane (112.5°, calculated; 112.4°, experimental [12]), and dihedral angles in general [1].

Relative conformational energies are also in good general agreement with experiment and improve on existing calculated literature values [1]. The exception is the *gauche-gauche* barrier in the n-butane molecule, which is somewhat smaller than the experimental value.

We should also note the *anti* preference around the C-O bonds found for alcohols and ethers, as their sulphur containing homologues show a *gauche* preference around the C-S bonds.

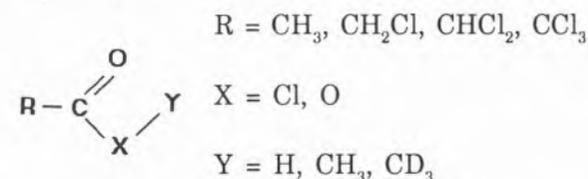
During parameterization, we emphasised chiefly a general agreement between calculated and observed vibrational frequencies. Generally, vibrational fitting in the molecular mechanics approach becomes poorer with increasing molecular symmetry, as symmetry is accompanied by reduction of force field parameters. The general quality of the results is only reasonable [1]. In alkanes, C-H stretching frequencies are quite acceptable (max. error 115 cm⁻¹, mean error 39 cm⁻¹; for references on experimental values see [10] or references therein).

Carbonyl compounds

The quality of the PF1 results for carbonyl compounds [1] is quite similar to the results obtained for alkanes, alcohols and ethers. We have used 11 molecules for the parameterization, 3 of them are α -chloro substituted compounds. The results for these latter compounds are particularly interesting.

For the α -chloro substituted carbonyl compounds, a combined MM/VS study has been performed. MM results provide structures, conformational energies, vibrational frequencies and thermodynamic properties. As these results refer to the isolated molecule, they should be correlated with the properties of the gas. On the other hand, VS results provide band assignments, differences in conformational energies in the liquid and conformational preferences in the solid. Comparison of MM and VS results elucidates on the principal interactions operating in the condensed phases.

The α -chloro substituted carbonyl compounds studied in this work are the following:



The internal rotations around R-C, C-X and X-Y, for Y = methyl, were considered. In particular, rotation around R-C yields the minima, maxima and conformational energy differences shown in Figure 1.

The following general trends can be concluded:

- 1) when R = CH₃, CCl₃, there is one stable conformation corresponding to the R-C bond eclipsing the carbonyl bond;
- 2) the staggered conformations correspond to maxima, in the potential energy surface;
- 3) the staggered conformations also correspond to maxima when R = CH₂Cl, CHCl₂. However, in these two cases two different

eclipsed conformations occur. Both are minima and the one with a Cl atom eclipsing the C=O bond is always the global minimum;

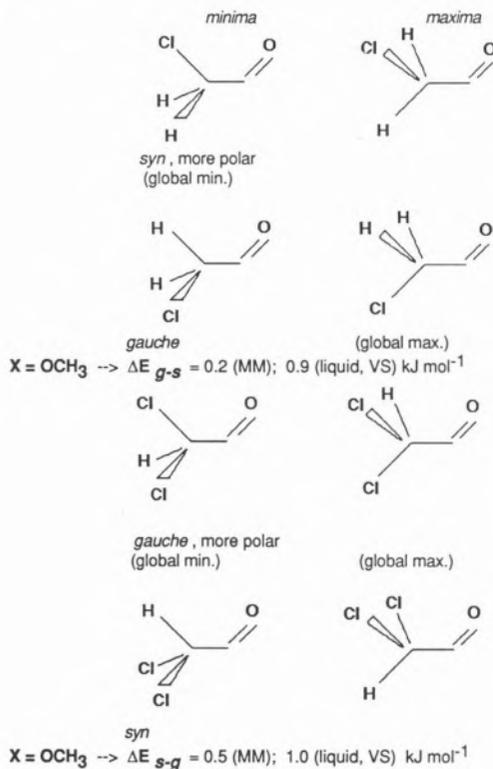


Figure 1

Relevant conformations resulting from rotation around the C_α -C bond in α -chloro substituted carbonyl compounds

4) the most polar forms are stabilized in the liquid;

5) VS shows that, in the solid phase at low temperatures, only the most polar form occurs. This observation suggests the importance of dipolar molecular interactions operating in the condensed phases.

As a general conclusion, we can say that conformations with an H or Cl atoms eclipsed with the C=O bond are stabilized relatively to the staggered conformations, which were found to be maxima. This conclusion can be also extended to propionaldehyde and some derivatives of propionic acid, which also show energy minima in the eclipsed conformations and maxima in the staggered ones [1, 13, 14].

Steric interactions in the *anti* form could justify, at least in part, this conformational preference as, for example, the *anti* form of $\text{CH}_2\text{F}-(\text{C}=\text{O})\text{F}$ is a minimum [15].

Figure 2 presents the vibrational spectra of $\text{CClH}_2\text{COOCH}_3$, in the pure liquid and in the solid. It is worthwhile to consider the $\nu(\text{C}=\text{O})$ frequency (cm^{-1}) in these molecules:

	$\text{CClH}_2\text{COOCH}_3$ <i>syn</i>	$\text{CClH}_2\text{COOCH}_3$ <i>gauche</i>	$\text{CCl}_2\text{HOOCH}_3$ <i>gauche</i>	$\text{CCl}_2\text{HOOCH}_3$ <i>syn</i>
gas	1796	1794	1800	1795
liquid	1758	1749	1763	1755
solid	1739		(<)	

The following trends can be easily recognized: i) the carbonyl stretching frequencies of the acyl chloride molecules are larger than those of the corresponding ester compounds;

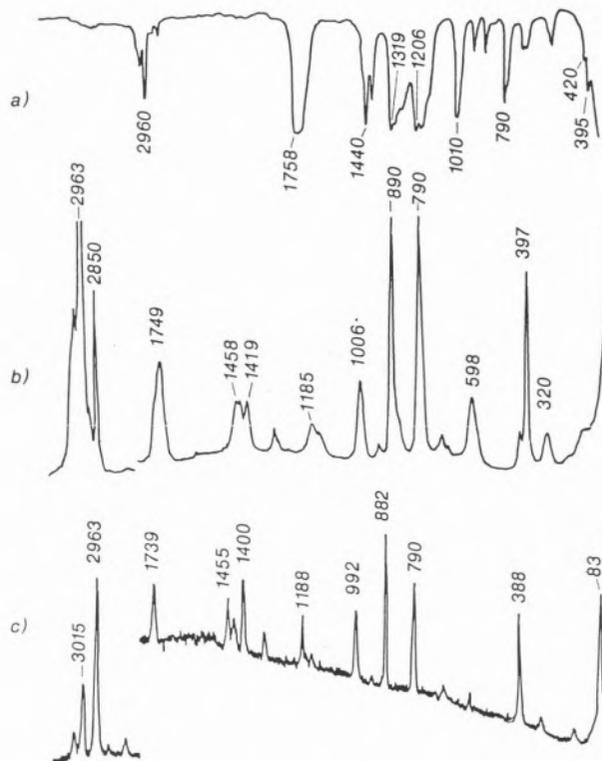


Figure 2

Vibrational spectra of $\text{CClH}_2\text{COOCH}_3$; a) infrared, pure liquid; b) Raman, pure liquid; c) Raman, pure solid

ii) the carbonyl stretching frequencies of the *gauche* forms of the α -disubstituted molecules are larger than those of the *syn* forms. Note that the *gauche* form is defined herein with respect to the dichloromethyl hydrogen atom, and so correlates with the *syn* form of the monosubstituted analogue defined with respect to the chloromethyl chlorine atom.

These spectral features are easily interpreted in terms of the degree of polarization of the C=O bond: a more polarized bond has a smaller double bond character and, therefore, a smaller C=O stretching frequency.

The chlorine atom is a net electron attractor whereas the methoxy group is a net electron donor. Thus, the polarization of the C=O group is greater in the ester molecules than in the acylchlorides, resulting in low carbonyl stretching frequencies for the methoxy derivatives.

When one of the chlorine atoms of the α -substituent group is eclipsed with the carbonyl oxygen atom, the C-Cl and C=O dipoles are aligned in the same direction. Then, electrostatic repulsion between these dipoles increases the C=O double bond character and, consequently, the C=O stretching frequency.

Comparison of carbonyl stretching frequencies shows also that the α -monochloro acylchlorides [1] have larger values than the corresponding conformers of the dichloro analogues, whereas the reverse situation is observed in the case of the esters. In order to explain these facts, one should take intramolecular group interactions into account. A second hydrogen-by-chlorine substitution makes the α -carbon more electronegative, reducing the carbonyl polarization, and increasing its stretching frequency. While this effect dominates in the ester molecules, it no longer prevails in acylchlorides because the additional repulsive through-space interaction between the carbonyl chlorine atom and the additional *gauche* chlorine atom of the dichloro molecules makes the carbonyl chlorine atom less electronegative. Therefore, the carbonyl bond becomes more polarized,

thus justifying the observed order of stretching frequencies. This polarization effect is not so important in the case of the ester molecules, due to the smaller charge on the methoxy oxygen atom.

Figures 3 and 4 correspond to the internal rotations around C-O and O-C respectively.

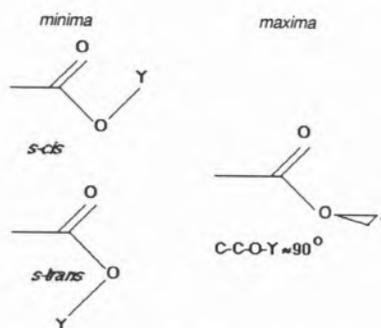


Figure 3

Relevant conformations resulting from internal rotation around the C-O bond in carboxylic acids and esters

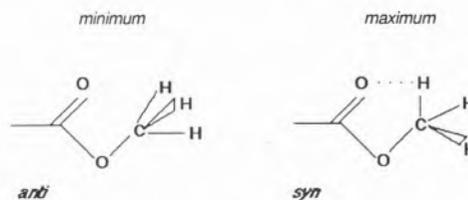


Figure 4

Relevant conformations resulting from internal rotation around the O-C bond in esters

The following general trends can be withdrawn from MM results:

- for all R groups, the internal rotation around the central bond in the acids and esters originates two stable conformations. In all the cases, the *s-cis* or the (*s-cis*, *anti*) forms are the most stable ones; the maxima always occurs for C-C-O-Y near 90° , when mesomeric delocalization cannot occur;
- finally, the methyl ester group always adopts an *anti* conformation. In fact, in the *syn* conformation, there is a strong steric

interaction between the carbonyl oxygen atom and the methoxy hydrogen atom (in the plane).

Thiols and Thioethers

In order to consider, in our MM studies, thiol and thioether molecules, we have extended the PF1 force field to deal with the sulphur atom [7]. The final set of force field parameters (PF2) have been obtained by fitting structures, conformational relative energies and vibrational frequencies of 4 thiol and 3 thioether molecules.

The calculated values and the experimental data for the model compounds are in good general agreement. We have also calculated new data for other thiol and thioether molecules.

The most interesting result we found for these classes of compounds relates with the preferred conformation around the C-S bonds.

It was believed at one time that the *anti* arrangement around the sulphur atom originated the most stable form. However, for ethyl-methyl-sulphide, our MM force field yields the most stable form for the conformation with a C-C-S-C *gauche* arrangement. Figure 5 shows a schematic representation of several stable conformations of methyl-propyl-sulphide and diethyl-sulphide and their energies relative to the most stable forms, as calculated by our MM force field. As a general and interesting conclusion, one should mention that the sulphur atom "prefers" a *gauche* arrangement in its immediate neighbourhood.

This conformational preference of sulphur atoms contrasts with that of oxygen. In fact, while for oxygen ethers the *anti* C-C-O-C arrangement is the most preferred (for instance, the most stable form in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ is the (*anti*, *anti*) con-

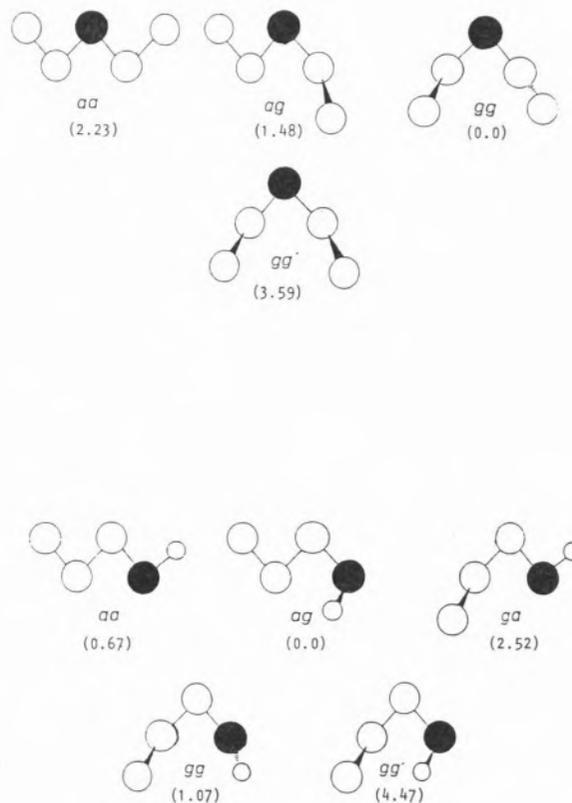


Figure 5

Schematic representation of diethyl sulphide and methyl propyl sulphide conformers and their relative energies (kJ mol^{-1})

formation), for sulphur thioethers the *gauche* C-C-S-C form is the most stable one. The distinct conformational behaviour of oxygen and sulphur atoms seems to suggest that the longer C-S bond lengths, leading to longer non-bonded H...H distances and to reduced steric hindrance in *gauche* conformations, might be the origin of the conformational preference of sulphur atoms.

Thiocarbonyl compounds

The absence of the necessary experimental data to parameterize the force field lead us to perform a series of extensive QM calculations

on these classes of compounds to obtain the necessary information.

A good choice of the basis sets for the QM calculations would, on one hand, provide reliable results and, on the other, be as simple as possible to reduce the computational time. Our previous calculations on $\text{FH}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ and $\text{HC}(=\text{X})\text{XCH}_3$ [5,15], X=O or S, showed us that a STO-3G basis set is not appropriate as the results are too poor; a 4-31G basis set is much time consuming for sulphur compounds. On the other hand, a 3-21G basis set provides results much similar to those obtained with a 4-31G basis set but is a much less time consuming calculation. Thus, we have chosen to perform the QM calculations with 3-21G basis sets. The best results were achieved with a 3-21G+d (S) basis set. The use of *d* orbitals (*polarization orbitals*) on sulphur atoms was found to be very important to obtain good values for C-S bond lengths. However, we decided to use the 3-21G basis and correct the C-S bond lengths with an empirical value obtained from the comparison between the 3-21G results and available experimental data for some sulphur containing molecules.

The 3-21G basis set gives very good structural results for thio and dithiocarbonyl compounds. As it is expected, the calculated C-H bond lengths are shorter than the microwave (MW) or electron diffraction (ED) values. In order to correct the C=S, C(sp²)-S and C(sp³)-S bond lengths one must subtract 3, 5 and 6 pm to the *ab initio* values. The angles and the remaining structural values are very close to experimental results.

Some interesting conclusions concerning the conformational dependence of the angles around the C=S bond can be taken from our *ab initio* calculations (see Figure 6). In particular, the C-C=S angle is approximately constant despite the conformational changes. By

contrast, the C-C-S is very sensitive to the conformational state and appears to be always smaller than the C-C=S angle. This structural feature should be correlated with stronger interactions between the α -groups and the S(thiol) atom.

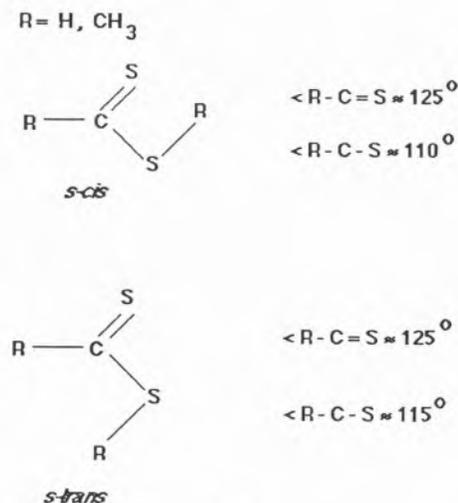


Figure 6

Relevant conformations resulting from internal rotation around the C-S bond in dithiocarboxylic acids and esters

It is also interesting to compare the results for conformational relative energies of thio-propionaldehyde with those of the propionaldehyde molecule [8]. Despite both molecules have energy minima in the same regions (X=C-C-C dihedral angles equal to 0 and $\approx 120^\circ$, X=O,S), the global minimum is the *syn* form (S=C-C-C = 0°) in the case of the oxygen containing compound, while in thiopropionaldehyde it is the *gauche* (S=C-C-C = 125.5°) conformation. This *gauche* conformational preference is particularly remarkable as this kind of conformation have been also found to be the most stable one for thiol and thioether molecules [7].

The MM force field which is being developed for C=S containing molecules yields structural values in very good agreement with the 3-21G results. Table 1 summarizes the conformational energies obtained for several

Table 1

 Relative conformational energies (kJ mol^{-1}) as given by ab initio 3-21G calculations and by Molecular Mechanics

	Barriers of rotation		Conformational energy differences		
		3-21G	PF2	3-21G	PF2
$\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{S})\text{H}$		6.02	5.98		
$\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{S})\text{CH}_3$		4.56	4.60		
$\text{HC}(=\text{S}) - \text{SH}$		39.33	40.84	(<i>s-trans</i>)-(<i>s-cis</i>)	10.71 10.71
$\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{S}) - \text{SH}$	$90^\circ - (s\text{-cis})$	38.99	37.66	(<i>s-trans</i>)-(<i>s-cis</i>)	12.68 12.55
	$\text{CH}_3 -$	3.72	3.81		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{S})\text{H}$	$60^\circ - g$	4.06	6.82	<i>syn - gauche</i>	0.75 0.75
	$180^\circ - g$	3.64	6.11		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(=\text{S})\text{H}$	$60^\circ - \text{syn}$	2.38		<i>gauche - syn</i>	1.00
	$180^\circ - \text{syn}$	2.13			

Table 2

 Calculated and experimental frequencies (cm^{-1}) for thiocarbonyl compounds a)

	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{CH}_3$	$\text{HC}(=\text{S})\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{SCH}_3$
$\nu\text{C}=\text{S}$	1056 1059	1257 1269	1012 1163 or 1048	1266 1225	1273 1194
$\nu\text{C}-\text{C}$		1194 642 1195 704		1141 1110	1141 1100
$\nu\text{C}(\text{sp}^2)-\text{S}$			715 711	565 585	558 580
$\nu\text{S}-\text{C}(\text{sp}^3)$					746 730
$\delta\text{C}=\text{S}(\text{ip})$	1004 991	393 388 b)			
$\delta\text{C}=\text{S}(\text{oop})$	992 990	438 436		451 450	440 456
δCCC		379 380			
$\delta\text{S}=\text{C}-\text{S}$			312 <500	308 310	269 200
$\delta\text{C}-\text{C}=\text{S}$				362 390	353 339
$\delta\text{C}-\text{S}-\text{C}$					385 387
$\tau\text{C}-\text{S}$				309 343	81 157 b)
$\tau\text{C}-\text{C}$				106 230	104 208

a) Upper values are experimental; lower values, calculated.

b) From normal coordinate analysis calculations.

thiocarbonyl compounds and compares these values with the corresponding QM (3-21G) results. As it is shown in Table 2, the calculated vibrational frequencies are also in good general agreement with the experimental values.

(Received, 11th April 1987)

REFERENCES

- [1] J.J.C. TEIXEIRA-DIAS and R. FAUSTO, *J. Mol. Struct.*, **144**, 199 (1986).
- [2] R. FAUSTO and J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, *J. Mol. Struct.*, **144**, 215 (1986).
- [3] R. FAUSTO and J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, *J. Mol. Struct.*, **144**, 225 (1986).
- [4] R. FAUSTO and J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, *J. Mol. Struct.*, **144**, 241 (1986).

- [5] R. FAUSTO and J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, *J. Mol. Struct.*, **150**, 381 (1987).
- [6] R. FAUSTO and J.J.C. TEIXEIRA-DIAS and P.R. CAREY, *J. Mol. Struct.*, **152**, 119 (1987).
- [7] R. FAUSTO, J.J.C. TEIXEIRA-DIAS and P.R. CAREY, *J. Mol. Struct.*, **159**, 137 (1987).
- [8] R. FAUSTO, J.J.C. TEIXEIRA-DIAS and P.R. CAREY, *J. Mol. Struct.*, **168**, 179 (1988).
- [9] M.R. PETERSON and R. POIRIER, University of Toronto, Canada, *MONSTERGAUSS Program*.
- [10] S.R. NIKETIC and KJ. RASMUSSEN, The Consistent Force Field: A Documentation, *Lectures Notes in Chemistry*, Vol. 3, Springer-Verlag, Heidelberg, 1977.
- [11] R.L. HILDERBRANDT and J.D. WIESER, *J. Mol. Struct.*, **15**, 27 (1973).
- [12] T. IJIMA, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1291 (1972).
- [13] S.S. BUTCHER and E.B. WILSON, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1671 (1964).
- [14] N.L. ALLINGER and M.J. HINCKEY, *J. Mol. Struct.*, **17**, 233 (1973).
- [15] R. FAUSTO, J.J.C. TEIXEIRA-DIAS and M. RAMOS, *Spectrochim. Acta*, **44A**, 47 (1988).

RESUMO

Estudo conformacional de compostos carbonílicos e tiocarbonílicos.

Este trabalho salienta a excelente qualidade dos resultados obtidos a partir das extensões dos campos de forças $PF1/PF2$ a várias famílias de moléculas contendo átomos de oxigênio ou de enxofre e evidencia a utilização da Mecânica Molecular em simultâneo com outras técnicas, nomeadamente a Espectroscopia Vibracional.



ASPECTOS DA QUÍMICA DOS RADICAIS LIVRES

Baseando-nos parcialmente em reacções homolíticas estudadas no nosso grupo de investigação, vamos abordar os aspectos mais relevantes da adição inter- e intramolecular a ligações múltiplas. As causas da orientação, ou régio-selectividade, foram durante muitos anos atribuídas a factores idênticos aos das reacções heterolíticas, nomeadamente fenómenos de ressonância, embora os efeitos estereoquímicos e polares sejam os dominantes. A reactividade dos compostos insaturados frente aos radicais vai ser analisada com base em efeitos estereoquímicos, polares e de ressonância em estados de transição precoces e tardios.

A adição intramolecular de radicais a ligações múltiplas dá origem a compostos cíclicos. Embora as regras que norteiam esta adição sejam as mesmas da adição intermolecular, as restrições geométricas impostas pela intramolecularidade dão origem a fenómenos curiosos. A ciclização de radicais derivados do 5-hexenilo, que conduz a anéis pentagonais de preferência a hexagonais, será analisada com mais pormenor.

"This work will be continued and I wish to reserve the field for myself"

[Gomberg [1], no seu relato relativo ao radical trifenilmetilo]

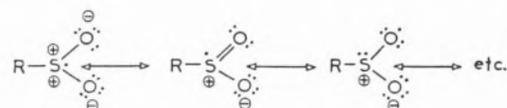
1. INTRODUÇÃO

A Química dos Radicais Livres, que se pode dizer ter nascido verdadeiramente em 1937 com o célebre artigo de Hey e Waters [2] atingiu rapidamente a maioridade e é actualmente um dos ramos da Química de maior importância. Olhada inicialmente com mero interesse académico, em breve passou a ter papel fulcral em processos industriais [3] e biológicos [4].

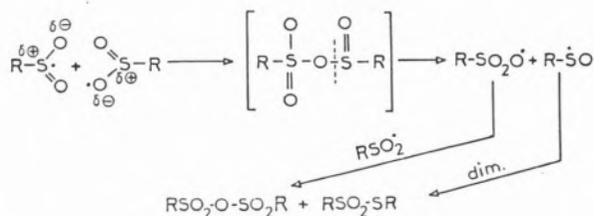
Com inspiração em reacções de radicais sulfonilo estudadas no nosso grupo de investigação, vamos abordar os aspectos mais relevantes e actuais da adição inter- e intramolecular a ligações múltiplas CC.

2. REACÇÕES DE RADICAIS SULFONILO

Os radicais sulfonilo, RSO_2^\bullet , são partículas em que o electrão desemparelhado se encontra associado principalmente ao enxofre [5].

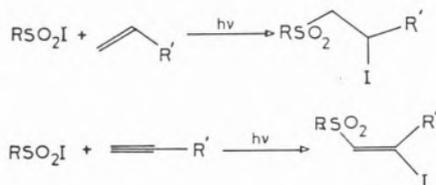


As suas reacções são sujeitas a efeitos polares, o que era de esperar dada a presença de dois átomos de oxigénio ligados ao átomo de enxofre; a combinação destes radicais [6], formando ligações S-O de preferência a ligações S-S, é o resultado mais evidente desta polaridade.

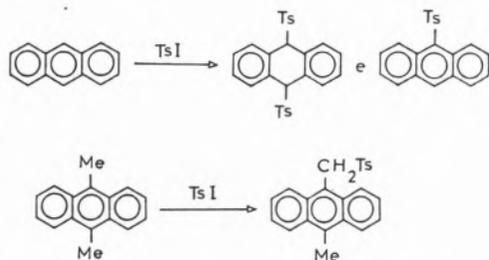


Quando gerados a partir de halogenetos de sulfonilo, na presença de compostos etilénicos

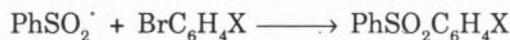
[7] e acetilénicos [8], obtêm-se aductos em elevados rendimentos.



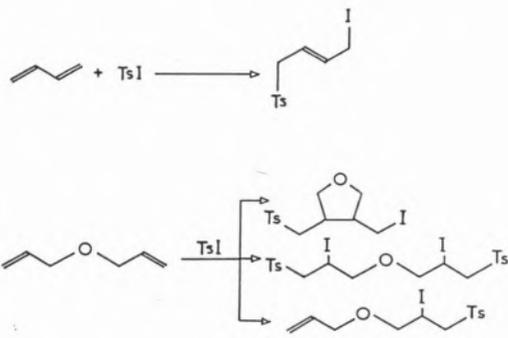
Reagem com hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, como antraceno, 9-metilantraceno, 9,10-dimetilantraceno e tetraceno [9], em benzeno e tetracloreto de carbono, dando compostos de adição e substituição na cadeia alifática.



O benzeno, o tolueno, o *m*-xileno, o naftaleno e o fenantreno, aparentemente, não reagem. A temperaturas mais altas (150-190° C) pode ocorrer substituição de halogénio no anel [10].



A adição a compostos diinsaturados pode ser acompanhada de isomerização [6] e ciclização [11].

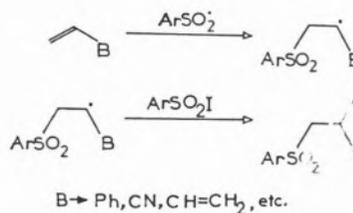


3. ADIÇÃO INTERMOLECULAR A LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

A reactividade relativa de vários substratos frente ao mesmo radical é, no geral, determinada facilmente através de reacções de competição e análise de produtos. A reactividade relativa de vários radicais em relação ao mesmo substrato é, porém, muito mais difícil de estabelecer, requerendo a determinação das diferentes velocidade específicas. Tem sido com base no primeiro método que se tem obtido a grande maioria das informações para o estabelecimento das relações experimentais entre estrutura e reactividade em química homolítica.

3.1 MECANISMO

Na reacção de adição em cadeia de moléculas do tipo R-X a compostos insaturados, o processo elementar de adição é, nos casos interessantes, o limitante da velocidade.



Variados estudos cinéticos mostram que os factores pré-exponenciais são relativamente próximos quando se comparam entre si radicais poliatómicos (e monoatómicos); a energia de activação, pelo contrário, varia apreciavelmente (Tabela 1). Quer isto dizer que são as diferentes energias de activação que determinam prioritariamente as reactividades relativas.

$$k/k_H = A/A_H \cdot e^{(\Delta E_a/RT)} \approx$$

$$\approx e^{(\Delta E_a/RT)} \text{ pois } A/A_H \approx 1$$

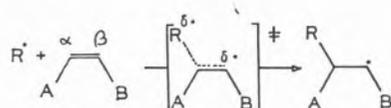
Tabela 1

Parâmetros de Arrhenius para a adição de radicais,
a 164° C, [12]

R• + CH ₂ = CH ₂			
R•	log A/L mol ⁻¹ s ⁻¹	E _a /kcal mol ⁻¹	k/L mol ⁻¹ s ⁻¹
CF ₃ •	8,0	2,9	3,5 x 10 ⁶
CH ₃ •	8,5	7,7	4,5 x 10 ⁴
X CF ₃ + CH ₂ =CH-X			
H	8,0	2,9	
COCH ₃	7,9	1,8	

3.2 REACTIVIDADE

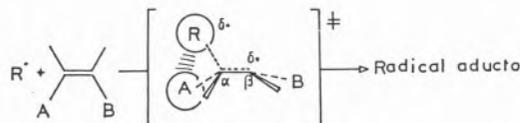
Analisar-se-à seguidamente o efeito da estrutura do composto insaturado e do radical atacante na velocidade da adição.



3.2.1 SUBSTITUÍNTES NO CARBONO α (A)

a) Efeitos estereoquímicos

Os substituintes α conjugados com a ligação múltipla estabilizam o composto insaturado mas o efeito é normalmente pequeno. Mais notórios são os *efeitos estereoquímicos*, que se manifestam devido ao aumento de compressão na passagem do estado inicial ao de transição, aumentando apreciavelmente a energia de activação e diminuindo a velocidade (Tabela 2). As reactividades relativas destas adições conduzem a boas relações lineares $\log k_{rel} = f(E_a)$, em que E_a são os parâmetros estereoquímicos de Taft de H, Me, Et, ¹Pr e ⁴Bu.



No caso da adição de radicais alquilo a olefinas, o efeito estereoquímico só parece ter

Tabela 2

Efeito dos substituintes α na velocidade relativa de adição
de radicais cicloexilo a ésteres acrílicos,
A-CH=CH-COOMe, a 20° C [13]

A	H	Me	Et	¹ Pr	⁴ Bu
k _{rel}	(1000)	11	6,6	1,5	0,05

importância com grupos manifestamente volumosos, como ¹Pr e ⁴Bu, ou quando há dois substituintes em posição α.

A importância dos efeitos estereoquímicos dos substituintes α, na adição de radicais alquilo a etilenos, parece ter sido um pouco exagerada nos trabalhos de Tedder e de Giese. Na realidade, sendo os estados de transição dessas adições comprovadamente precoces [14,15], com pequena deformação em relação ao estado inicial e apreciável distância entre o radical atacante e o carbono α, não são de esperar interacções estereoquímicas importantes entre o radical atacante e os substituintes do alceno ou destes entre si [15]. Segundo alguns autores [16,17], os efeitos dominantes são de natureza electrónica e não estereoquímica.

b) Efeitos polares

Segundo o modo tradicional de encarar a participação de *efeitos polares* em reacções homolíticas, estes manifestam-se em estados de transição polarizados; as suas energias podem ser modificadas pela presença de substituintes, A e B, capazes de alterar a densidade electrónica do sistema.



No primeiro caso, a reacção é acelerada por grupos A e B aceitadores de electrões; o substituinte no carbono β (B) exerce um efeito polar mais acentuado do que o substituinte no carbono α (Tabela 3).

Tabela 3

Reactividade relativa de adição de radicais cicloexilo, a 20°C, a ésteres acrílicos do tipo $A-CH=CH-COOMe$ e $CH_2=C(B)-COOMe$ [13]

A ou B	Efeito de A	Efeito de B
H	(1)	(1)
Cl	4,3	12
CN	92	310

Note-se desde já que a velocidade de adição é aumentada por grupos que baixam a densidade electrónica do sistema insaturado (o radical cicloexilo é, assim, nucleófilo).

O problema da reactividade de adição de radicais alquilo a alcenos tem ultimamente vindo a ser analisado à luz da teoria PMO, embora a diferentes níveis de desenvolvimento. A análise tem-se baseado nos potenciais de ionização (PI) [18], nas afinidades electrónicas (AE) [17], e em parâmetros de Hammett [20], considerando somente as interacções dominantes SOMO-HOMO ou SOMO-LUMO. Poblet, Canadell e Sordo [16] por estudos de orbitais moleculares (MNDO, MINDO/3 e STO-3G) confirmaram a precocidade dos estados de transição da adição de radicais metilo a alcenos e verificaram que a interacção dominante era SOMO-HOMO. Estudos de Boldt [15], relativos à adição de radicais dicianometilo a alcenos, mostraram a existência de uma relação linear entre os logaritmos das reactividades relativas de adição e o índice de reactividade de Fukui denominado "Superdeslocalizabilidade". Este índice [21] entra em conta com todas as interacções entre as orbitais moleculares, ligantes e não ligantes, do alceno (em contraste com outras análises que se resumem a considerar a interacção SOMO-LUMO ou SOMO-HOMO).

A superdeslocalizabilidade, $S_r^{(R)}$, constitui uma medida da interacção ligantes entre as orbitais moleculares do radical e do alceno. A reactividade de olefinas substituídas no carbono α por grupos Me, Et e Pr satisfaz

plenamente esta relação linear, o que já não sucede com os grupos iPr e tBu , os únicos que efectivamente manifestam efeito estereoquímico quando ligados ao carbono α .

3.2.2. SUBSTITUINTES NO CARBONO β (B)

a) Efeitos de ressonância

Durante muitos anos acreditou-se que a estabilização de radicais por substituintes ligados ao carbono onde se situa o electrão desemparelhado, o carbono β , tal como nos carbocatiões, desempenhava o papel mais importante na reactividade e orientação da adição de radicais alquilo a ligações múltiplas CC.

A evidência acumulada nos últimos anos, em especial devido aos trabalhos de Tedder e seus colaboradores, veio mostrar que esses substituintes podem ter pouca influência no que se refere a efeitos de conjugação. Isto é devido à exotermicidade do processo elementar de adição (ruptura de uma ligação π_{CC} e formação de uma ligação σ_{CC}), cujo estado de transição é muito precoce, como já foi referido. Neste estado de transição, o radical incipiente que vai resultar do processo de adição (radical aducto) apresenta-se com um carácter radicalar muito reduzido. A deslocalização electrónica será, por isso, muito pouco importante.



A Tabela 4 mostra que a deslocalização electrónica do electrão desemparelhado não tem qualquer efeito sensível na reactividade dos radicais trifluorometilo com vários etilenos substituídos. Os substituintes CN e F até diminuem a reactividade da olefina.

Tabela 4

Reactividades relativas de adição de radicais $CF_3\cdot$
a etilenos substituídos ($164^\circ C$) [22]

$$CF_3\cdot + CH_2=CH-B \longrightarrow CF_3-CH_2-\dot{C}H-B$$

B	H	F	Cl	Br	CN	COMe
k_{rel}	(1)	0,5	1,3	1,2	0,7	2,1

$$CF_3-CH_2-\dot{C}H-X \longleftrightarrow CF_3-CH_2-\overset{\ominus}{C}H-\overset{\oplus}{X} \quad X=F, Cl, Br$$

$$CF_3-CH_2-\dot{C}H-CN \longleftrightarrow CF_3-CH_2-CH=C=\overset{\oplus}{N}$$

$$CF_3-CH_2-\dot{C}H-CO-Me \longleftrightarrow CF_3-CH_2-CH=C(Me)O\cdot$$

b) Efeitos polares

Os resultados representados na Figura 1, relativos à adição de radicais cicloexilo a alcenos diferentemente substituídos, mostram que a reactividade relativa é determinada por *efeitos polares*. Nem o grupo fenilo, capaz de produzir uma elevada deslocalização do electrão, nem o grupo t-butilo, que tem efeitos estereoquímicos importantes, nem a conjugação dos grupos metoxi e metiloxicarbonilo, que conduziria a efeito captodativo, são suficientes para afastar os pontos correspondentes da boa relação linear que se obtém representando os logaritmos das reactividades relativas em função das constantes σ de Hammett [13].

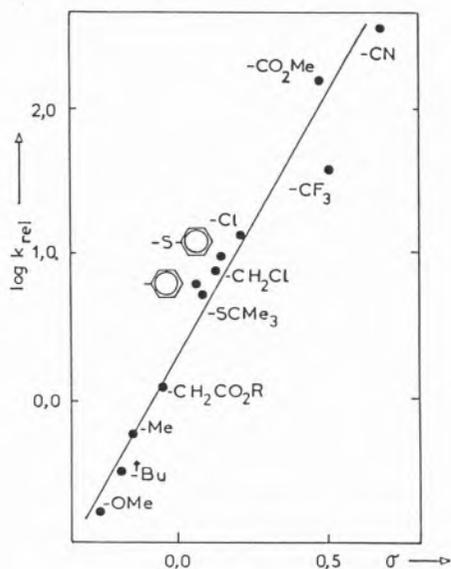


Figura 1

Os radicais cicloexilo são nucleófilos e daí a aceleração por grupos aceitadores de electrões e o retardamento por grupos dadores de electrões.

A precocidade do estado de transição e a ausência de efeitos estereoquímicos devido aos substituintes β tem levado à descrição dos efeitos polares destes substituintes em termos da teoria PMO [13,23]. A discussão qualitativa do efeito dos substituintes β na velocidade de adição faz-se vulgarmente com base exclusiva na interacção dominante, que no caso de radicais de elevada energia SOMO (nucleófilos) é entre as orbitais SOMO e LUMO (do composto insaturado); no caso de radicais electrófilos, de baixa energia SOMO, a interacção dominante é com a orbital HOMO. O efeito dos substituintes β na reactividade pode compreender-se com base na alteração das energias das orbitais HOMO e LUMO por acção dos substituintes [24], em virtude da energia destas orbitais diminuir pela presença de substituintes aceitadores de electrões (Figura 2).

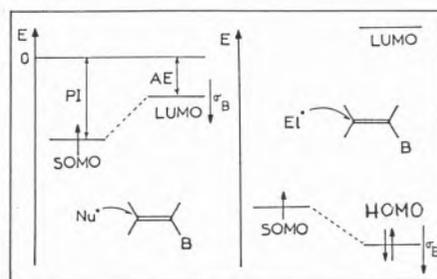


Figura 2

Para radicais nucleófilos (com pequenos potenciais de ionização, PI, isto é, altas energias SOMO) o aumento da capacidade atráidora dos substituintes β (aumento de σ_B) aumenta a reactividade ($\rho > 0$). Com radicais electrófilos, o aumento de σ_B conduz a menores reactividades ($\rho < 0$). A esperada correlação entre a energia de activação e a diferença entre o potencial de ionização do radical (PI) e a afinidade electrónica da olefina (AE) foi recentemente verificada por Fischer para a adição de radicais t-butilo (altamente nucleófilos) a uma série de etilenos mono- e dissubs-

tituídos [25]. Fischer obteve duas relações lineares quase paralelas conforme a adição se dava a alcenos mono- e dissubstituídos em posição α , explicando o afastamento das duas rectas pelo efeito estereoquímico dos substituintes. Esta interpretação é contestada por Boldt [15], com base na natureza precoce dos estados de transição e da correlação encontrada entre as reactividades e a superdeslocalizabilidade.

A importância dos efeitos polares é bem patente nas adições de vários radicais arenossulfonilo a estirenos [26] e acetilenos [27]. Nestas adições obtêm-se boas relações lineares de Hammett entre as reactividades relativas de adição e as constantes σ^+ dos substituintes no anel do estireno e acetileno (Tabela 5). Os valores negativos de ρ^+ revelam o carácter electrófilo dos radicais sulfonilo; grupos Y aceitadores de electrões tendem a aumentar o módulo de ρ^+ , isto é, aumentam a selectividade do radical.

Tabela 5

Adição de radicais arenossulfonilo ($Y-C_6H_4SO_2^*$) a estirenos e acetilenos substituídos no anel

Adição a estirenos (40° C) [26]					
Y	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -Me	
ρ^+	-0,50	-0,75	-0,88	-0,35	
Adição a acetilenos (25° C) [27]					
Y	<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -Me	H	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂
ρ^+	-0,53	-0,66	-0,58	-0,64	-0,93

c) Efeitos estereoquímicos

O efeito estereoquímico dos substituintes β é muitíssimo mais atenuado do que o dos substituintes α , mesmo para grupos volumosos, como o *t*-butilo. Isto está de acordo com a hipótese de que o estado de transição é assimétrico, com o radical atacante dirigido a um dos carbonos da ligação múltipla.

3.2.3 ESTRUTURA DO RADICAL

a) Efeitos da ressonância

A deslocalização electrónica do radical não conduz a alterações sensíveis da reactividade; só no caso de radicais fortemente estabilizados (por grupos fenilo e vinilo) é que os efeitos são notados. Note-se que radicais estabilizados por grupos metoxi e metilo até são mais reactivos do que radicais não estabilizados (Tabela 6) o que mostra que o efeito dominante é outro.

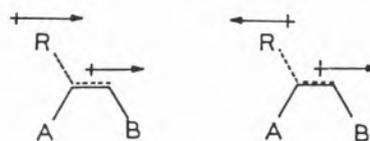
Tabela 6

Velocidades de adição de radicais XYZC* a $CH_2=CH-PO(OEt)_2$, a -40° C [28]

X	Y	Z	k/L mol ⁻¹ s ⁻¹
H	H	H	2,5x10 ³
MeO	H	H	6,8x10 ³
Me	Me	H	1,2x10 ⁴
Me	Me	Me	5,9x10 ⁴

b) Efeitos polares

A natureza nucleófila ou electrófila dos radicais é importante na velocidade da adição. Radicais nucleófilos e electrófilos podem reagir com velocidades muito diferentes.



A Tabela 7 mostra que na passagem do radical metilo para o radical trifluorometilo (electrófilo) a reactividade relativa do tetrafluoroetileno em relação ao etileno passa de 9,5 para 0,1.

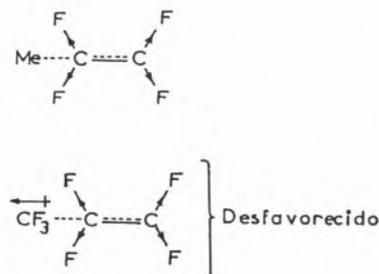


Tabela 7

Reactividade relativa de adição de radicais a etileno e tetrafluoroetileno, a 164° C [12]

R [•]	CH ₃ [•]	CH ₂ F [•]	CHF ₂ [•]	CF ₃ [•]
k/k _H	9,5	3,4	1,1	0,1

c) Efeitos estereoquímicos

A diminuição da reactividade devido ao efeito de substituintes em torno do átomo onde se localiza o electrão desemparelhado (Tabela 8) tem sido interpretada como sendo devida a *efeitos estereoquímicos*; o aumento de compressão estereoquímica no estado de transição retardaria a adição.

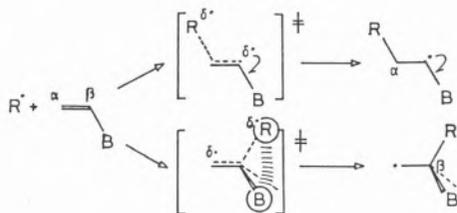
Tabela 8

Reactividades relativas de adição de radicais a etileno, a 164° C [22]

R [•]	Me [•]	Et [•]	ⁱ Pr [•]	^t Bu [•]
k _{rel}	(1)	0,8	0,5	0,2

3.3 RÉGIO-SELECTIVIDADE

Durante muitos anos a orientação (régio-selectividade) a ligações múltiplas CC foi interpretada com base na diferente estabilidade dos dois radicais isómeros possíveis:



A precocidade dos estados de transição e a consequente pouca importância da deslocalização electrónica são a razão pela qual o efeito de conjugação não é suficiente para orientar a adição. Segundo os trabalhos dos grupos de Tedder e de Giese, o responsável

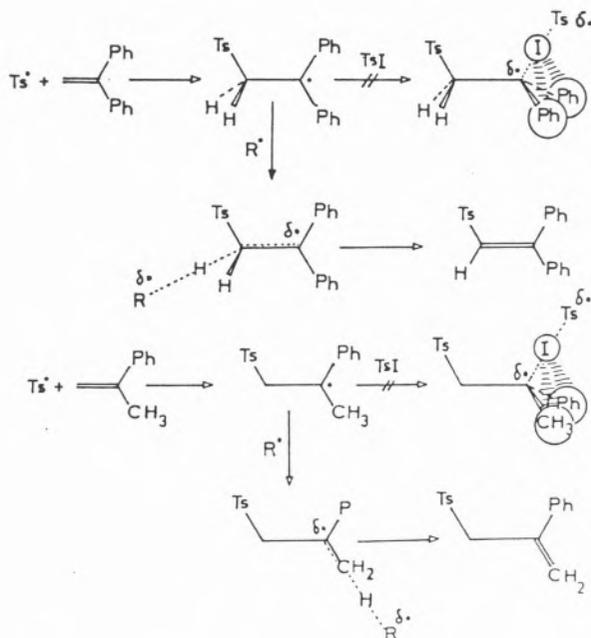
pela régio-selectividade, que muitas vezes é régio-especificidade, seria o aumento de compressão estereoquímica que acompanha o ataque no carbono β (Tabela 9).

Tabela 9

Reactividade relativa das posições α e β na adição de radicais cicloexilo a acrilatos de metilo substituídos, A—CH=CH—COOMe, a 20° C [13]

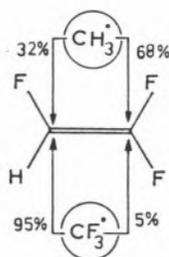
A	H	Me	Et	iPr	tBu
α/β	99,8/0,2	92/8	88/12	75/25	20/80
k _{rel}	499	11,5	7,3	3,0	0,25

A importância da compressão/descompressão estereoquímica parece clara na adição de iodeto de tosilo a olefinas dissustituídas no mesmo carbono, em que se produzem exclusivamente produtos de substituição [6].



Embora, para Tedder e para Giese, o efeito estereoquímico seja o grande responsável pela orientação, se os grupos α (A) e β (B) forem estereoquimicamente semelhantes, reconhecem que a polaridade pode ser decisiva na determinação da orientação [12].

Apesar de alguns estudos teóricos levarem a reconhecer os efeitos estereoquímicos como importantes na determinação da orientação [29], outros há que valorizam antes os efeitos



electrónicos [17]. Boldt [15] determinou as reactividade relativas de adição de radicais dicianometilo às posições α e β de uma série de alcenos substituídos por grupos alquilo e verificou que essas reactividades podiam ser previstas teoricamente a partir das correlações encontradas entre as reactividades e a superdeslocalizabilidade (Tabela 10). Mais uma vez, só no caso de substituintes volumosos, como ^iPr e ^tBu , se encontram inversões da esperada orientação.

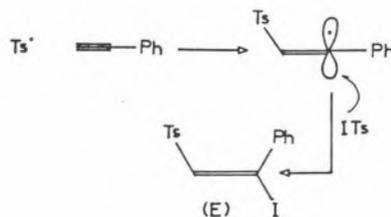
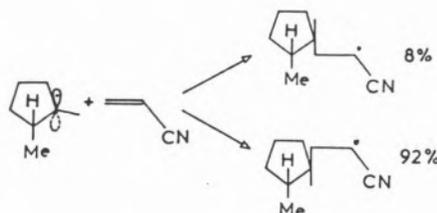
Tabela 10

Adição de radicais dicianometilo a alcenos $\text{CAA}'=\text{CBB}'$,
a 28°C [15]

Alceno				Orientação	
A	A'	B	B'	Observ.	Calcul.
H	H	Me	Pr	> 95/5	99,8/0,02
Me	H	Me	Pr	> 95/5	93/7
Me	Me	H	Pr	> 95/5	96/4
H	H	H	Pr	99/1	99/1
Me	H	H	Pr (E)	\approx 50/50	38/62
Me	H	H	Pr (Z)	\approx 50/50	51/49
Me	Me	Me	Pr	\approx 50/50	43/57
Me	H	H	^iPr (Z)	\approx 80/20	34/66
Me	H	H	^tBu (Z)	> 99/1	29/75

3.4 ESTÉREO-SELECTIVIDADE

Em alguns casos é possível obter adições estereoselectivas, sendo fácil demonstrar a sua ocorrência em compostos cíclicos e acetilenos. Como exemplo citamos as adições dos radicais 2-metilciclopentilo a acrilonitrilo [13] e tosilo a fenilacetileno [27].

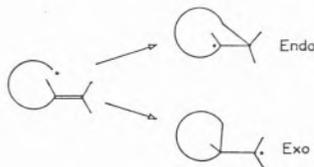


4. ADIÇÃO INTRAMOLECULAR A LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

4.1 ASPECTOS GERAIS

A adição intramolecular de radicais a ligações múltiplas obedece às mesmas regras que a adição intermolecular mas há naquele caso particularidades adicionais que derivam das restrições geométricas impostas pela intramolecularidade. A formação de anéis grandes, praticamente isentos de tensão, apresenta entalpias de activação mais favoráveis do que a formação de anéis pequenos, de maior tensão. A formação de anéis pequenos é, porém, favorecida entropicamente. Da conjugação destes dois factores opostos resulta que a adição intramolecular de radicais a ligações múltiplas CC é mais rápida quando se formam anéis de três, cinco e seis átomos.

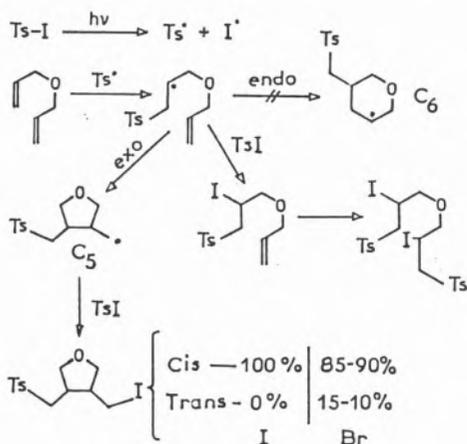
A ciclização pode conduzir a derivados *endo* e *exo*, dependendo do tamanho do anel, da temperatura e dos substituintes.



A ciclização *exo* é a mais vulgar para anéis pequenos; quando se formam anéis grandes obtém-se ciclização *endo* e *exo*.

4.2 RADICAIS 5-HEXENILO

A ciclização *exo* dos radicais 5-hexenilo foi uma das primeiras demonstrações da pouca importância da estabilização de radicais (por parte de grupos alquilo) na adição a ligações múltiplas CC. Na realidade, apesar dos radicais cicloexilo serem mais estáveis que os radicais ciclopentilmetilo, tanto por questões de tensão anelar como por questões de estabilização do radical, a verdade é que se forma predominantemente o radical menos estável.



A elevação da temperatura favorece a formação do derivado hexagonal (mais estável) o que se deve à maior energia de activação do processo.

Qual a razão da maior velocidade de formação de C₅?

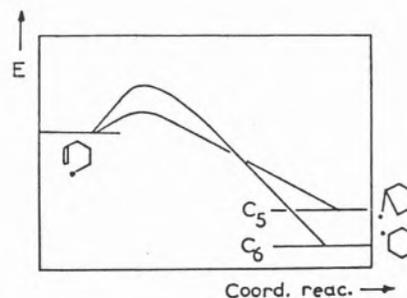
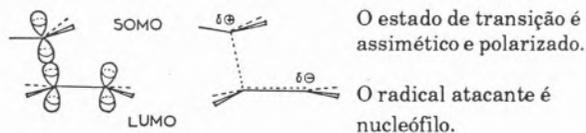
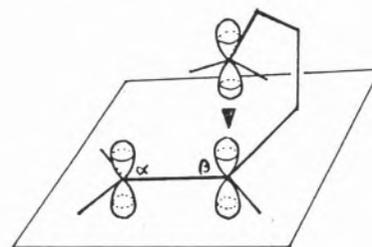


Figura 3

Várias hipóteses foram avançadas [30] mas aquela que explicou mais satisfatoriamente todos os resultados experimentais acumulados é a de Beckwith [31] que assentava na necessidade de uma eficiente sobreposição das orbitais SOMO do radical alquilo (nucleófilo) e LUMO (π^*) do composto insaturado.



É a intramolecularidade da adição que torna estereoquimicamente mais acessível o carbono β do que o carbono α .



Embora esta explicação de Beckwith, que se baseia em efeitos estereoelectrónicos, esteja genericamente correcta na sua ideia essencial, a interacção dominante parece não ser SOMO-LUMO mas sim SOMO-HOMO [16]. A orientação não é a mesma da adição intermolecular (ciclização *endo*) porque os efeitos electrónicos são ultrapassados pelos efeitos estereoelectrónicos, isto é, pela necessidade

de uma conveniente orientação espacial para uma efectiva sobreposição de orbitais no estado de transição [32].

No caso de radicais 5-hexenilo substituídos em posição 5, obtêm-se anéis hexagonais, isto é, a ciclização dominante é *endo*.

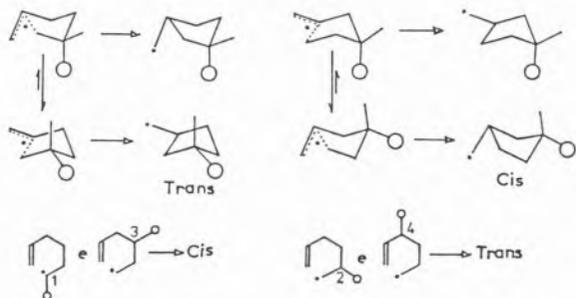


Embora este modo de adição fosse inicialmente explicado à custa da maior estabilização do radical pelos alquilo adjacentes, são ainda os efeitos electrónicos que fornecem a explicação correcta [33]. A polarização da ligação dupla pelos grupos alquilo é agora mais elevada e o coeficiente da HOMO no carbono β torna-se demasiado pequeno para que o radical se ligue em posição β , apesar dos argumentos estereoelectrónicos referidos atrás.

A predominância dos isómeros *cis* ou *trans* pode compreender-se com base no facto de o estado de transição da ciclização C_5 ser geometricamente semelhante à forma cadeira do ciclohexano [34].



Substituintes nas posições 2 ou 3 conduzem à formação de isómeros diferentes, o que se compreende devido à maior estabilidade das conformações com os substituintes em posição equatorial.



(Recebido, 11 Abril 1987)

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. GOMBERG, *Ber.*, **13**, 394 (1880).
- [2] D. H. HEY e W. A. WATERS, *Chem. Revs.*, **21**, 169 (1937).
- [3] J. HUTCHISON, *Spec. Publ. — R. Soc. Chem.*, **57**, 314 (1986).
- [4] W. A. PRYOR, "Free Radicals in Biology", Ed. W. A. Pryor, Academic Press, 1976, pag. 1.
- [5] M. McMILLAN e W. A. WATERS, *J. Chem. Soc., B*, **1966**, 422; A. G. DAVIES e B. P. ROBERTS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 626; C. CHATGILALOGU, B. C. GILBERT e R. O. C. NORMAN, *ibid.*, **1979**, 770; R. L. BOYD, A. GRIPTA, R. F. LANGLER, S. P. LOWNIE e J. A. PINCOCK, *Can. J. Chem.*, **58**, 331 (1980).
- [6] C. M. M. DA SILVA CORRÊA e W. A. WATERS, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 1874.
- [7] Ref. [6]; C. M. M. DA SILVA CORRÊA, *Anais Fac. Ciências do Porto*, **LIV**, 161, 173 (1971).
- [8] M. DANIELA C. M. FLEMING, *Tese de Doutoramento*, Universidade do Porto, 1984.
- [9] C. M. M. DA SILVA CORRÊA e W. A. WATERS, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 1880.
- [10] L. BENATI, C. M. CAMAGGI e G. ZANARDI, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 2817.
- [11] C. M. M. DA SILVA CORRÊA, 2.º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Com. 5E4₂, (1979).
- [12] J. M. TEDDER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 401 (1982).
- [13] B. GIESE, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 753 (1983).
- [14] J. R. HOYLAND, *Theor. Chem. Acta*, **22**, 229 (1971); M. S. DEWAR e S. OLIVELLA, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5290 (1978).
- [15] K. RIEMENSCHNEIDER, M. A. BARTELS, R. DORNOW, E. DRECHEL-GRAU, W. EICHEL, H. LUTHE, Y. M. MATTER, W. MICHAELIS e P. BOLDT, *J. Org. Chem.*, **52**, 205 (1987).
- [16] J. M. POBLET, E. CANADELL e T. SORDO, *Can. J. Chem.*, **61**, 2068 (1983).
- [17] V. B. KOUTECKY, J. KOUTECKY e L. SALEM, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 842 (1977); R. PONEC, J. MALEK, W. KUKNNEL e E. GEY, *J. Mol. Struct.*, **110**, 299 (1984); ref. [16].
- [18] A. P. STEFANI, *Flourine Chem. Rev.*, **5**, 115 (1971).
- [19] Ref. [23], cap. 4.3.2. e 5.2.1.; ref. [25].
- [20] B. GIESE, *Angew. Chem.*, **95**, 771 (1983); ref. [13].
- [21] K. FUKUI, "Theory of Orientation and Stereoselection", Springer Verlag, Berlin, 1975.
- [22] J. M. TEDDER e J. C. WALTON, *Adv. Free Rad. Chem.*, **6**, 155 (1980).
- [23] I. FLEMING, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, Londres, 1976.
- [24] O. HENRI-ROSSEAU e F. TEXIER, *J. Chem. Ed.*, **55**, 437 (1978).
- [25] K. MUNGER e H. FISCHER, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 809 (1985).
- [26] C. M. M. DA SILVA CORRÊA e W. A. WATERS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 1575; C. M. M. DA SILVA CORRÊA, M. DANIELA FLEMING, M. AUGUSTA OLIVEIRA e M. PILAR GONÇALVES, *Rev. Port. Quím.*, **15**, 100 (1973).
- [27] Ref. [8]; C. M. M. DA SILVA CORRÊA e M. DANIELA FLEMING, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 103.

- [28] T. CARONNA, A. CITTERIO, M. GHIRARDINI e F. MINISCI, *Tetrahedron*, **33**, 793 (1977); J. A. BABAN e B. P. ROBERTS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 161.
- [29] R. ARNAUD, Y. ELLINGER, R. SUBRA e J. DOUADY, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **110**, 203 (1984).
- [30] B. CAPON e C. W. REES, *Annual Reports*, **61**, 261 (1964); M. JULIA e M. MAUMY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 1603.
- [31] A. L. J. BECKWITH, "Essays on Free Radical Chemistry", Chem. Soc. Spec. Publ. **24**, p. 239, Chem. Soc., 1970; *Tetrahedron*, **37**, 3073 (1981).
- [32] J. IGUAL, J. POBLET e P. SARASA, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **136**, 35 (1986).
- [33] E. CANADELL e J. IGUAL, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1331.
- [34] A. L. J. BECKWITH e C. H. SHIESSER, *Tetrahedron*, **41**, 3925 (1985).

ABSTRACT

Free radical chemistry

The actual views of the reactivity and regioselectivity of the inter- and intra-molecular addition of free radicals to unsaturated compounds are analysed on the grounds of resonance, polar, and steric effects and used to explain results obtained in our research group.

A. M. LOBO

Secção de Química Orgânica Aplicada, Departamento de Química, FCT, UNL, Quinta da Torre, 2825 Monte da Caparica and Centro de Química Estrutural, Complexo I, INIC, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

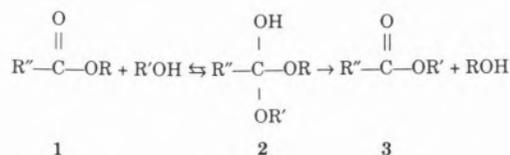


TETRAHEDRAL INTERMEDIATES AND CANCER INDUCTION — THE APPROACH OF AN ORGANIC CHEMIST

In spite of them having been postulated for over half a century as reactive species in organic chemistry mechanisms, tetrahedral intermediates have remained relatively obscure species, only accessible under special conditions (from high energy precursors for example!), their mechanistic role most of the time being inferred from indirect evidence.

In this work we present evidence that shows that these intermediates can be easily formed and directly observed using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy by reacting the easily available acyl cyanides with a variety of weakly basic nucleophiles.

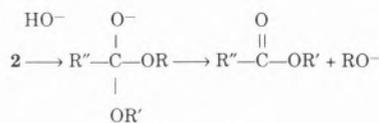
Many reactions are thought to pass through transient intermediates which, though not directly detected, have nevertheless been postulated on the basis of indirect evidence (such as kinetic measurements, product analysis, isotopic exchange). For nucleophilic acyl substitution reactions such as $1 \rightarrow 3$, the intermediacy of a tetrahedral species 2 (Scheme 1) has been recognized since the demonstration by Bender [1-3] that carbonyl oxygen exchange accompanies the hydrolysis of acid derivatives. Also in acyl transfer reactions involving enzymes, similar intermediates have been



Scheme 1

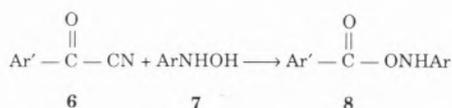
postulated, but seldom directly observed. For example, the basic features of the mechanism of action of serine and cysteine proteinases are common in as much as both involve an acyl-enzyme intermediate that is formed and hydrolysed via tetrahedral adducts [4]. In the case of serine proteinase it has been shown by X-ray measurements [5] that two hydrogen bonds from the enzyme to the negative oxygen of the tetrahedral intermediate adduct 4 can stabilize the intermediate, which resembles the transition state [6]. Apart from several tetrahedral species which have been found [7] and have special stabilising properties, such as tetrodotoxin, and others having an electron-withdrawing group attached to the pro-acyl carbon (eg. 5), for the most part of acylation reactions the evidence for their existence remains indirect. Some of the reasons for the apparent elusiveness of these species should be found in their instability in acidic and especially in basic conditions [8]. The hydroxide ion reaction (Scheme 2) for example is characterised

by very large rate coefficients, often of the order 10^{10} – 10^{11} $M^{-1}s^{-1}$, i.e. typical of a diffusion-limited process.



Scheme 2

While studying the acylating properties of aroyl cyanides **6** towards the ambident nucleophiles N-aryl hydroxylamines **7** (Scheme 3) we discovered [9] that they were acylated exclusively on the oxygen atom to yield the O-acyl derivatives **8**, and that acetyl cyanide **9** on reaction with **7a** (Scheme 4) at room temperature gave rise to **10a** in 85%

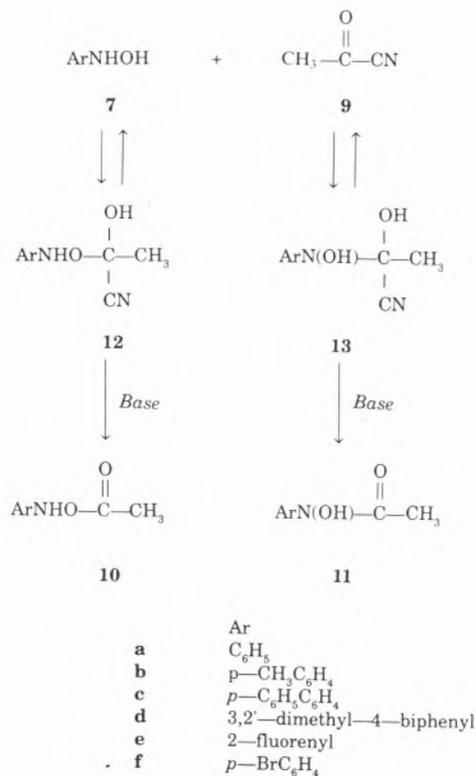
a Ar' = 4-NO₂C₆H₄

Scheme 3

yield (the only other product isolated in 15% yield being the hydroxamic acid **11a**), a result that is in marked contrast with the known acylation on nitrogen by the more common acyl chlorides, to give exclusively hydroxamic acids. The fact that **10** have been postulated as intermediates in the carcinogenic process induced by aromatic amines [10,11], and the lack of chemical knowledge of these compounds prompted us to investigate these reactions in a greater detail.

When acetyl cyanide **9** was reacted with several aromatic hydroxylamines **7** at 243 K in a CD₃CN solution, two types of tetrahedral intermediates **12** and **13** could be detected by ¹H n.m.r. spectroscopy [12,13] (see Table 1). Salient features of the ¹³C n.m.r. spectra of the reaction between acetyl cyanide and ¹⁵N labelled **7a** were the appearance of two new sp³ carbon resonances at 85.0 [doublet, ¹J(¹⁵N—¹³C) 1.3 Hz] and 94.3 [doublet, ²J(¹⁵N—¹³C) 2.5 Hz], corresponding respecti-

vely to **13** and **12** (see Table 2). On warming up these solutions to 273 K intermediates of type **13** disappear and only type **12** remain.



Scheme 4

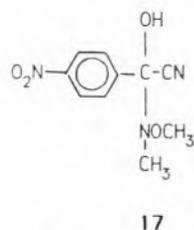
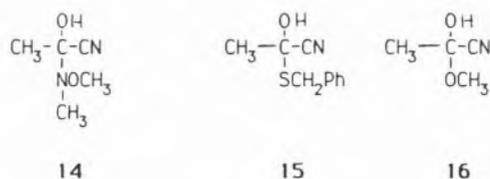
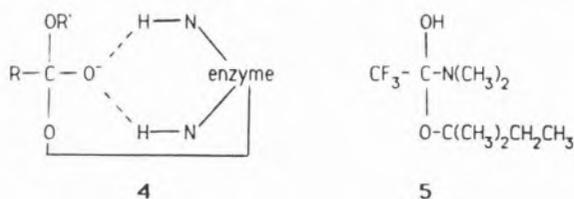
When acetyl cyanide and the hydroxylamines **7** were mixed at 215 K only the tetrahedral intermediate **13** resulting from N-attack could be detected.

Table 1

7 : ArNHOH	δ_{H} 12 : CH ₃ C*	δ_{H} 13 : CH ₃ C*
a	1.76	1.52
b	1.75	1.48
c	1.79	1.58
d	1.81	1.51
e	1.84	1.52
f	1.79	1.56

* Central sp³ carbon.

Addition of a strong base DABCO, (1,4-diazabicyclo [2.2.2.]octane) at 243 K to the reaction mixtures containing both **12** and **13** resulted in the very fast collapse of the intermediates into products **10** and **11** in essentially the same ratio. One aspect of particular interest is the fact that hydroxylamines **7(c-e)** which are useful model carcinogens led to very unstable O-acetyl derivatives **10**. For example a solution of **10e** containing DABCO decomposed entirely in less than 2 hours at



243 K, unlike **10a** which remained unaltered under the same conditions. It is noteworthy that this instability closely parallels the known [14] carcinogenicity of the parent hydroxylamines. Attention should also be drawn to the fact that *p*-methyl-phenyl hydroxylamine **7b** also led to a relatively unstable O-acetyl derivative and as such care should be taken in its manipulation.

Other nucleophiles such as N-methyl-O-methyl hydroxylamine, benzylthiol and methanol also were found to give rise respectively to tetrahedral intermediates **14**, **15** e

16 (Table 2) when reacted with acetyl cyanide, and to be subjected to a strong base catalysis by DABCO, with the formation of the corresponding acyl derivatives [12]. We next exploited the possibility of observing tetrahedral intermediates derived from aroyl cyanides by ¹H n.m.r. spectroscopy. In spite of the fact that they had never been observed directly by this method, kinetic data [15-19] pointed to the fact that direct aryl substitution on the central tetrahedral carbon leads to great instability of the intermediate. Bearing in mind that an electron-withdrawing group attached to the *pro*-acyl carbon is known to stabilize the tetrahedral intermediate, an attempt was made to detect such species using *p*-nitro-benzoyl cyanide **6a**. The nucleophile chosen was N-methyl-O-methyl hydroxylamine, which provided us with a convenient ¹H n.m.r. probe in the form of the N-methyl protons. When this nucleophile was allowed to react with **6a** in a solution of deuterated chloroform at 233 K, the tetrahedral intermediate **17** was formed in a proportion of 66%, relative to the starting materials. This particular species proved however to be rather unstable, with a half-life of about 30 minutes, leading to the corresponding acyl product [20].

Table 2

Intermediate	¹³ C*	X* (C* — X)
12	94.3	O
13	85.0	N
14	85.0	N
15	73.3	S
16	92.5	O

* Central sp³ carbon.

* Atom of nucleophile attached to the central carbon.

The discovery of the relative stability of these type of intermediates derived from acyl cyanides here reported also lends support to some earlier hypotheses. Thus in 1968 Hibbert and Satchell [21] found a strong catalysis by cyanide ion and hydrocyanic acid in the hydrolysis of ethyl thiol acetate. A

year earlier, Bruice and Gregory [22] found a similar effect in the hydrolysis of 2,2,2-trifluorethyl thiol acetate. Such observations were rationalized by the research workers in terms of either a synchronous cyanolysis or the formation of a tetrahedral intermediate. Also the kinetic data accumulated by Satchell's group [23] while studying the hydrolysis of acyl cyanides, could hardly be rationalized in a satisfactory way unless a tetrahedral intermediate was involved. The almost exclusive formation of hydroxamic acids from acid chlorides and hydroxylamines can be rationalised as the result of the kinetically favoured generation (if at all!) of a very short-lived tetrahedral intermediate, which rapidly collapses to the observed product by expulsion of the excellent leaving group chloride.

ACKNOWLEDGEMENTS

It is a pleasure to acknowledge my sincere appreciation to my collaborators, Prof. S. Prabhakar, Eng. M. M. Marques and Dr. H. Rzepa, for their wealth of ideas and unabating enthusiasm in exploring uncharted areas of chemistry. My thanks also go to Calouste Gulbenkian Foundation, NATO (grant no RG 86/65), Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica and Instituto Nacional de Investigação Científica for partial financial support of the research work.

(Received, 11th April 1987)

REFERENCES AND NOTES

- [1] M.L. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1626 (1951).
- [2] M.L. BENDER, *Chem. Rev.*, **60**, 53 (1960).
- [3] M.L. BENDER and H.A. HECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1211 (1967).
- [4] L. POLGAR and P. HALÁSZ, *Biochem. J.*, **207**, 1 (1982).
- [5] J. KRAUT, *Annu. Rev. Biochem.*, **46**, 331 (1977).
- [6] J.D. ROBERTUS, J. KRAUT, R.A. ALDEN and J.J. BIRKTOFT, *Biochemistry*, **11**, 4293 (1972).
- [7] B. CAPON, A.K. GHOSH and D.A. GRIEVE, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 306 (1981).

- [8] For a detailed discussion of the reactivity of tetrahedral intermediates of the hemiotho ester type see for example: R.A. McCLELLAND and L.J. SANTRY, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 394 (1983).
- [9] S. PRABHAKAR, A.M. LOBO and M.M. MARQUES, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 1391.
- [10] J.A. MILLER, *Cancer Res.*, **30**, 559 (1971).
- [11] J.A. MILLER and E.C. MILLER, *J. Nat. Cancer Inst.*, **47**, V (1971).
- [12] A.M. LOBO, M.M. MARQUES, S. PRABHAKAR and H.S. RZEPA, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1985**, 1113.
- [13] A.M. LOBO, M.M. MARQUES, S. PRABHAKAR and H.S. RZEPA, *J. Org. Chem.*, **52**, 2925 (1987).
- [14] T.J. FLAMMANG, J.G. WESTRA, F.F. KADLUBAR and F.A. BELAND, *Carcinogenesis*, **6**, 251 (1985).
- [15] M. AHMAD, R.G. BERGSTROM, M.J. CASHEN, A.J. KRESGE, R.A. McCLELLAND and M.F. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4827 (1977).
- [16] M. AHMAD, R.G. BERGSTROM, M.J. CASHEN, Y. CHIANG, A.J. KRESGE, R.A. McCLELLAND and M.F. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2669 (1979).
- [17] R.A. McCLELLAND and R. SOMANI, *J.C.S., Chem. Comm.*, **1979**, 407.
- [18] R.A. McCLELLAND and M. AHMAD, *J. Org. Chem.*, **44**, 1855 (1979).
- [19] B. CAPON and A.K. GHOSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 1765 (1981).
- [20] A.M. LOBO, M.M. MARQUES, S. PRABHAKAR and H.S. RZEPA, unpublished work.
- [21] F. HIBBERT and D.P.N. SACHELL, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 565.
- [22] T.C. BRUCE and M.J. GREGORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2121 (1967).
- [23] F. HIBBERT and D.P.N. SACHELL, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 653.

RESUMO

Intermediários Tetraédricos e Indução do Cancro — O ponto de vista de um Químico Orgânico

Apesar de terem sido postulados há mais de meio século como espécies reactivas em mecanismos de química orgânica, os intermediários tetraédricos mantiveram-se espécies relativamente inacessíveis, observadas só em condições especiais (por exemplo a partir de precursores de alta energia!), sendo o seu papel mecanístico inferido a partir de evidência indirecta.

No presente trabalho apresenta-se evidência que mostra que estes intermediários podem ser facilmente formados e directamente observados, usando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , pela reacção de cianetos de acilo, facilmente acessíveis, e de nucleófilos pouco básicos.



ESTRUTURA E LIGAÇÕES EM COMPLEXOS CONTENDO ALDEÍDOS E CETONAS α , β — INSATURADOS COORDENADOS A FERROCARBONILOS

São apresentados os resultados dos estudos de difracção de raios X, $^{13}\text{CRNM}$, $^{31}\text{PRNM}$ e espectroscopia Mossbauer em complexos (π -enona) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, com $\text{L} = \text{CO}$, fosfinas e fosfitos.

Os estudos de raios X de alguns desses complexos revelam que a geometria de coordenação ao redor do átomo de ferro é a de um octaedro distorcido, no qual três das posições faciais são ocupadas pela enona.

Os dados de $^{31}\text{PRNM}$ mostram a existência, em solução, de dois isómeros geométricos interconversíveis, cuja distribuição é controlada por uma combinação de efeitos electrónicos e estéricos. Os dados de $^{13}\text{CRNM}$ mostram um aumento na blindagem dos carbonos da enona directamente ligados ao ferro à medida que aumenta a capacidade doadora σ do ligando L , sugerindo a transmissão dos efeitos electrónicos deste ligando para a enona, através do átomo de ferro.

A correlação entre os parâmetros $I.S.$ e $Q.S.$ obtidos dos espectros Mossbauer sugere que a ligação Fe-L é predominantemente do tipo σ quando $\text{L} =$ fosfina e do tipo π quando $\text{L} =$ fosfito. Os dados também sugerem a operação de efeitos estéricos.

1. INTRODUÇÃO

A capacidade de moléculas de heterodienos, contendo as unidades $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$, de coordenarem o fragmento inorgânico ferrottricarbonila foi demonstrada em inúmeras publicações [1-4].

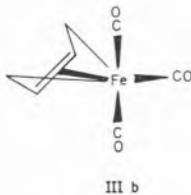
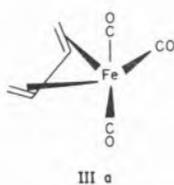
A substituição de um ou mais grupos CO por ligandos do grupo V é interessante pois as propriedades electrónicas e estéricas desses ligandos podem ser explorados no sentido de ajudar a elucidar a natureza das ligações metal-heterodieno. Reacções do complexo tricarbonila com fosfinas e fosfitos levam, em geral, ao complexo monoolefina ou à substituição do ligante heterodieno. Por exemplo, a reacção de **I** ($\text{L}=\text{CO}$, $\text{R}=\text{H}$, CH_3 ou C_6H_5) com PMe_2Ph , à temperatura ambiente, produz **II** ($\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$), estável em benzeno nas condições de refluxo [5].



A conversão de **II** em **I** pode ser realizada satisfatoriamente quando $\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$ [6], mas muito lentamente quando $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$, competindo com a decomposição térmica [5]. O aquecimento de **I**; ($\text{L}=\text{CO}$), em benzeno, na presença de PPh_3 leva à substituição da cetona, produzindo $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ [7]. Entretanto, a irradiação de ferrotetracarbonilmonofosfinas, em benzeno, na presença de benzilidenoacetona (BDA), produziu uma série de complexos **I** ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{L}=\text{PPh}_3$, PMePh_2 , PMe_2Ph , PEt_3 , $\text{P}(\text{o-tol})_3$, PCy_3) [8-10].

A estrutura de complexos de metais de transição contendo dienos, carbonilos e ligandos de fósforo, bem como a transmissão de efeitos electrónicos do fósforo ao dieno através do metal, depende da natureza das ligações metal-dieno e metal-fósforo (11). A natureza da ligação metal-dieno tem sido objecto de estudos teóricos e experimentais. O tratamento teórico da ligação metal-dieno conju-

gado evoluiu do modelo básico de Chatt, Dewar, Duncanson [12] para cálculos sofisticados de orbitais moleculares [13-16]. Há concordância de que o esquema de ligação envolve a doação de electrões da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) do dieno para orbitais **d** (ou híbridos), vazias, do metal e retrodoação ("back-donation") de electrões dos orbitais, ocupados, do metal, para a orbital molecular vazia de menor energia (LUMO) do dieno. As ligações no complexo (butadieno)Fe(CO)₃ podem ser descritas de maneira simplificada pelo modelo da teoria da ligação de valência [13], com base na formação das ligações localizadas, representadas nas estruturas **IIIa** e **IIIb**. Estudos de difracção de raios X [17] e ¹³CRNM [18] de complexos (dieno)ferrocarbonila procuram determinar qual das estruturas, **IIIa** ou **IIIb**, representa melhor as ligações nestes complexos, no estado sólido e em solução. A estrutura real do complexo deve ser intermediária entre as estruturas limites **IIIa** e **IIIb**, sendo melhor "explicada" pela utilização de argumentos da teoria das orbitais moleculares [15,16].



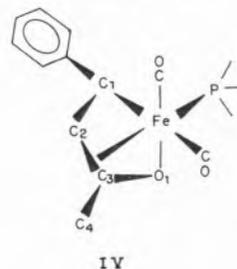
Em solução, a maior contribuição da estrutura hexacoordenada **IIIb** em relação à estrutura pentacoordenada **IIIa**, isto é, o aumento do "carácter hexacoordenado" [19], foi associada à dificuldade do (dieno)Fe(CO)₃ em isomerizar e rearranjar através de processos unimoleculares. A barreira da activação para a troca de carbonilos entre as diferentes posições de coordenação em complexos de 1,3-dienos com ferrotricarbonilo e ruteniotricarbonilo aumenta com o aumento das capacidades aceitadora do dieno e doadora do fragmento metal tricarbonilo [19]. Essa barreira é

maior quanto se tem heteroátomos nas posições 1 e/ou 4 da função dieno [4].

Há muita discussão na literatura com respeito à contribuição relativa σ/π para a ligação metal-fósforo em complexos contendo fosfinas e fosfitos como ligandos. Resultados obtidos de estudos de constantes de força em compostos do tipo LM(CO)₅ (M=Cr, Mo, W; L=fosfina) [20] foram interpretados com base na predominância da ligação π . Estudos da mesma natureza nas séries Ni(CO)_{4-n}(PR₃)_n [21] e W(CO)₅(PR₃) [22] concluíram que a ligação $d_{\pi}-L_{\pi}$ não é importante. Parece que os ligandos de fósforo não podem ser caracterizados segundo capacidades doadoras σ ou aceitadoras π definidas, uma vez que estas capacidades dependem da densidade electrónica global do complexo ao qual estão ligados [23].

2. Estruturas moleculares e comportamento fluxional de complexos $(\pi\text{-enona})\text{Fe}(\text{CO})_2$ L (enona=aldeídos e cetonas α , β -insaturados; L=CO, fosfinas e fosfitos).

As estruturas no estado sólido dos complexos (Benzilidenoacetona)Fe(CO)₂ L (L=PEt₃, PMe₂, Ph) foram obtidas por difracção de raios X [9] e estão representadas em **IV**.



A geometria de coordenação ao redor do átomo de ferro pode ser considerada como sendo octaédrica, com o átomo do metal apresentando, formalmente, hibridação d^2sp^3 . Os dois grupos carbonilo estão em posições **cis** entre si enquanto que as fosfinas estão na posição aproximadamente **trans** ao ponto médio da ligação central C2-C3 da benzilidenoacetona. Os outros dois sítios de coordenação do ferro são ocupados pelos átomos O1 e

C1 daquele ligando. O comprimento da ligação C2-C3 é ligeiramente menor que o da ligação C1-C2, em concordância com resultados anteriormente obtidos para complexos (dieno)Fe(CO)₃ [17] e (ciclodieno)Fe(CO)₂PPh₃ [24], indicando uma maior ordem para a ligação central C2-C3 comparada à C1-C2, o contrário do que se observa nos ligandos livres. Assim como foi observado no complexo (cinamaldeído) Fe(CO)₃ [25], a distância Fe-CO **trans** ao átomo O1 é menor que a distância Fe-CO **trans** ao átomo C1, indicando uma maior retrodoação do metal ao grupo CO **trans** ao átomo O1.

As estruturas em solução e o comportamento fluxional de complexos (π-enona)Fe(CO)₂L (enona+cinamaldeído (CIN), benzilidenoacetona (BDA); L=CO, fosfitos, fosfinas) foram estudados por ressonância nuclear magnética de fósforo-31 [26] e de carbono-13 [10,26]. Os dados de ³¹PRNM para os complexos com L=PPh₃, PPh₂Me, PMePh₂, P(OPh)₃ mostram que, em solução, estes complexos existem como misturas isoméricas interconvertíveis nas quais L ocupa tanto a posição **trans** à ligação C2-C3 da enona (isómero A) quanto a posição **trans** ao átomo O1 da enona (isómero B) (ver estrutura IV). No (CIN)Fe(CO)₂L a razão entre os isómeros, A/B, depende de L, aumentando na ordem PPh₃ (0.60) < PPh₃Me (2.70) < PPhMe₂ (2.85). Nos complexos (BDA)Fe(CO)₂L, entretanto, a razão A/B é muito maior que a observada nos complexos (CIN)Fe(CO)₂L, com valores A/B iguais a 86 e 59 para os ligandos PPhMe₂, PPh₃, respectivamente. Observa-se, portanto, uma variação dramática nas populações dos isómeros quando se introduz um metilo no grupo carbonilo da enona, com a razão A/B aumentando de cerca de duas ordens de grandeza quando L=PPh₃. As diferenças no deslocamento químico ("complex shift"), Δδ, dos carbonos da enona, provocadas pela coordenação, indicam diferenças significativas nas ligações enona-ferro nos complexos (CIN)Fe(CO)₂PPh₃ (isómero A) e (BDA)Fe(CO)₂PPh₃. No (CIN)Fe(CO)₂PPh₃ as ressonâncias dos carbonos C1 e C2 estão deslocadas de 87,6 e 75,9

ppm respectivamente, para campo alto em relação ao ligando livre [26], enquanto que os valores análogos para (BDA)Fe(CO)₂PPh₃ os deslocamentos são de 79,5 e 54,3 ppm para C1 e C2, respectivamente [10]. Uma comparação dos valores de Δδ desses complexos, que têm um ligando bom doador σ e mau aceitador π na posição **trans** à ligação C2-C3 da enona, sugere uma retrodoação π significativamente maior para o cinamaldeído comparado à benzilidenoacetona [26]. Quanto se substitui a fosfina por CO, um doador σ muito pior e aceitador π muito melhor, nivela-se a retrodoação às duas enonas, como indicam os valores semelhantes de Δδ para os complexos (CIN)Fe(CO)₃ e (BDA)Fe(CO)₃ [26]. Se o efeito predominante para a estabilização do isómero A fosse de natureza electrónica dever-se-ia esperar uma razão A/B maior para o (CIN)Fe(CO)₂PPh₃ que para o (BDA)Fe(CO)₂PPh₃, o contrário do que se observa. A ausência de uma influência electrónica mais forte da fosfina em posição **trans** à ligação C2-C3 é evidenciada pelo facto dos isómeros A e B dos complexos (CIN)Fe(CO)₂L apresentarem deslocamentos químicos muito semelhantes nos carbonos C1 e C2 [26]. Assim, a despopulação do isómero do complexo (BDA)Fe(CO)₂PPh₃ pode ser atribuída a uma interacção espacial entre a fosfina **trans** ao átomo O1 e o grupo metilo (C4) da BDA. É importante observar que no complexo (BDA)Fe(CO)₂P(OPh)₃ a população do isómero B é 21 vezes maior que a do isómero A, contrastando com o complexo (BDA)Fe(CO)₂PPh₃, onde a população do isómero A é 59 vezes maior [26]. Este resultado não pode ser explicado simplesmente pela diferença nos ângulos de cone dos ligandos: 145° para PPh₃ e 128° para P(OPh)₃. Os espectros de infravermelho [8] apontam para uma retrodoação no complexo de P(OPh)₃, consistente com uma ligação mais forte do fosfito comparado com as fosfinas. A preferência do P(OPh)₃, que é um aceitador π melhor que as fosfinas, pela posição **trans** no átomo O1 da BDA, parece ser de natureza electrónica.

A discussão acima parece indicar que a preferência dos ligandos de fósforo por determinada posição de coordenação nos complexos (π -enona) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ é ditada por uma combinação de efeitos electrónicos e estéricos. Nos complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, onde a posição **trans** no átomo O1 é impedida pela presença do grupo metilo da BDA, a posição preferida pelas fosfinas é a posição **trans** à ligação C1-C2. Por outro lado, as fosfinas com maior capacidade doadora devem estabilizar melhor o isómero A devido a um aumento no fluxo de densidade electrónica para a orbital LUMO da BDA. Esta hipótese é reforçada pela observação de que PPhMe_2 , mesmo tendo um ângulo de cone significativamente menor que PPh_3 , apresenta uma razão A/B significativamente maior tanto no complexo $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ quanto no $(\text{CIN})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, provavelmente em função da sua maior basicidade. Uma comparação entre os complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, com $\text{L}=\text{PPhMe}_2$ e P(OPh)_3 mostra que, apesar dos dois ligandos L apresentarem ângulos de cone semelhantes (PPhMe_2 , 122° ; P(OPh)_3 , 128°), o complexo de P(OPh)_3 apresenta uma população de isómero B 1700 vezes maior que a apresentada pelo complexo de PPhMe_2 , indicando uma forte preferência do fosfito pela posição **trans** no átomo O1 onde pode competir com o CO pelos electrões **d** do ferro.

3. Efeitos Electrónicos e Natureza das Ligações

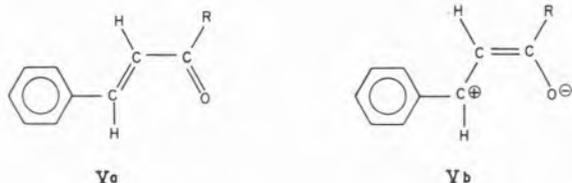
3.1. Estudos de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13.

Os dados de ^{13}C RMN dos complexos $(\text{CIN})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ e $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (10,26) mostram um grande deslocamento para campo alto das ressonâncias dos carbonos directamente envolvidos nas ligações com ferro. A origem deste grande deslocamento para campo alto em olefinas, provocado pela complexação com metais de transmissão, não está ainda bem estabelecida [27]. Aparente-

mente, vários factores contribuem para o deslocamento complexo. Entretanto, a interpretação baseada no modelo de ligação metal-olefina de Chatt, Dewar e Duncanson tem-se mostrado útil [28]. Nesta interpretação a doação de electrões do metal aos orbitais π^* do ligando deve (i) aumentar a densidade electrónica total nos carbonos olefinicos e (ii) reduzir a ordem de ligação π carbono-carbono e, portanto, reduzir o carácter π desses carbonos. A doação de electrões do ligando aos orbitais dsp do metal deve (iii) diminuir o carácter π e (iv) diminuir a densidade electrónica nos carbonos olefinicos. Desde que apenas no caso (iv) haverá um efeito de desprotecção, sugere-se que haverá um efeito de protecção líquido que deve estar intimamente relacionado com a densidade electrónica no metal e com a interacção das orbitais ocupadas, do metal, com as orbitais π^* da olefina. Dados da literatura indicam que, de facto, o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ actua como doador líquido de electrões para as moléculas de dieno coordenadas [14,15,29].

A capacidade de ligação do fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ foi discutida detalhadamente por Elian e Hoffmann [15]. O fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ tem simetria C_{3v} e sua camada de valência apresenta aos ligandos em potencial um conjunto de três orbitais hibridizadas, duas das quais são degeneradas e acomodam dois electrões de alta energia [30,31]. Moléculas de dienos têm uma orbital boa doadora (HOMO) com a simetria de um dos componentes do nível e do $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e uma orbital boa aceitadora (LUMO) com a simetria da outra orbital e; interacção entre esses orbitais desdobraria o nível e produzindo a mesma estabilização que uma distorção desse fragmento provocaria. A presença do átomo de oxigénio, mais electronegativo que o carbono, no sistema conjugado de π -enonas provoca uma diminuição nas energias das orbitais HOMO e LUMO destes ligantes em relação às HOMO e LUMO do butadieno [32], tornando aquelas moléculas melhores aceitadoras para os electrões do $\text{Fe}(\text{CO})_3$ que esta. Por outro lado, os coeficientes das orbitais atómicas no LUMO das enonas aumentam no carbono "terminal"

(C1) e diminuem no carbono "central" (C2), em relação aos mesmos carbonos do butadieno. Em outras palavras, na molécula da enona as orbitais participantes das ligações com $\text{Fe}(\text{CO})_3$ estão polarizadas de tal forma que o átomo de oxigénio, O1, pode ser considerado o principal centro doador de electrões da molécula e o carbono, C1 o principal aceitador. Nos termos de teoria da ligação de valência, considerando as estruturas extremas **Va** e **Vb**, o estado de valência da enona no complexo apresenta contribuição substancial da estrutura **Vb**.



Os dados de ^{13}C RMN obtidos para os complexos ferrotetracarbônicos de butadieno [19], cinamaldeído [4,26] e benzilidenoacetona [10,26] estão de acordo com este esquema de ligações. Os valores de $\Delta\delta$ (δ complexo- δ ligante livre) para os carbonos "terminais" C1 e "centrais", C2, são $-75,5$ e $-51,4$ ppm para o butadieno, $-81,1$ e $-50,0$ ppm para o benzilidenoacetona e $-87,6$ e $-75,9$ ppm para o cinamaldeído, seguindo o aumento na capacidade π -aceitadora do ligando.

Os efeitos electrónicos que operam nesses complexos podem ser analisados quantitativamente na série $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L=fosfinas e fosfitos). A expansão das orbitais **d** do ferro, consequente da substituição de um carbonilo por um ligando melhor doador σ e pior aceitador π deve aumentar a interacção antiligante dessas orbitais com as orbitais moleculares de benzilidenoacetona. Esta interacção irá localizar mais carga negativa no átomo de carbono "terminal", C1, que no átomo "central", C2. A capacidade dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ de doar densidade electrónica à benzilidenoacetona deve depender da capa-

cidade aceitadora/doadora do ligante de fósforo, L. Esta capacidade pode ser medida pelo parâmetro electrónico de Tolman, ν , que é a frequência A_1 de estiramento do carbonilo em complexos $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ [33]. A capacidade doadora σ dos ligandos de fósforo pode ser estimada em termos das suas basicidades. As basicidades relativas destes ligandos pode ser representadas pela diferença dos valores dos meios potenciais de neutralização ΔHNP , em relação *N,N'*-difenilguanidina tomada como padrão, medidos em nitrometano [34]. A Figura 1 mostra o gráfico de ν vs. ΔHNP para uma série de fosfinas e fosfitos. A correlação é quase linear para as fosfinas aromáticas mas aumenta mais pronunciadamente com ΔHNP para as fosfinas alifáticas. Se ν for utilizado como medida relativa da densidade electrónica no átomo do metal, o efeito mesomérico dos grupos fenilo irá provocar uma expansão nas orbitais **d** do átomo de fósforo e, portanto, provocar um aumento na retrodoação do metal, reduzindo a densidade electrónica no átomo do metal.

A protecção do carbono C1 depende da extensão do recobrimento entre as orbitais LUMO da benzilidenoacetona e das orbitais **d** cheias, do metal. Um aumento da capacidade doadora do ligando de fósforo deve provocar uma expansão nas orbitais do metal, melhorando o recobrimento. A figura 2 mostra uma correlação linear entre $-\Delta\delta_{\text{C}_1}$ e ΔHNP . Os valores de $-\Delta\delta_{\text{C}_1}$ dos fosfitos são maiores que os esperados com base nos valores de ΔHNP . Isto pode ser interpretado tendo-se em mente que ΔHNP mede a interacção fosfito-protão. Ao ligar-se ao ferro, a retroligação $d-d\pi$ aos fosfitos, que é maior que a retroligação, $d-d\pi$ às fosfinas, deve produzir um aumento sinérgico na doação σ , aumentando a blindagem no carbono C_1 , via átomo do metal.

De acordo com o esquema de ligações proposto, a densidade electrónica global no átomo do metal é controlada pelas interacções das orbitais do metal com as orbitais HOMO e LUMO da enona e com as orbitais σ e π do monóxido de carbono e dos ligandos de fós-

foro. Os dados de ^{13}C CRNM [10] mostram que não há mudanças significativas nos deslocamentos químicos do CO ao longo da série. Isto sugere que as mudanças na densidade electrónica no átomo de ferro são controladas, principalmente, pelas interacções das orbitais

3.2. Espectroscopia Mossbauer

Está bem estabelecido na literatura que, em complexos de ferro (0), tanto a ligação σ ligando-metal quanto a retroligação π metal-ligando provocam um aumento na densidade

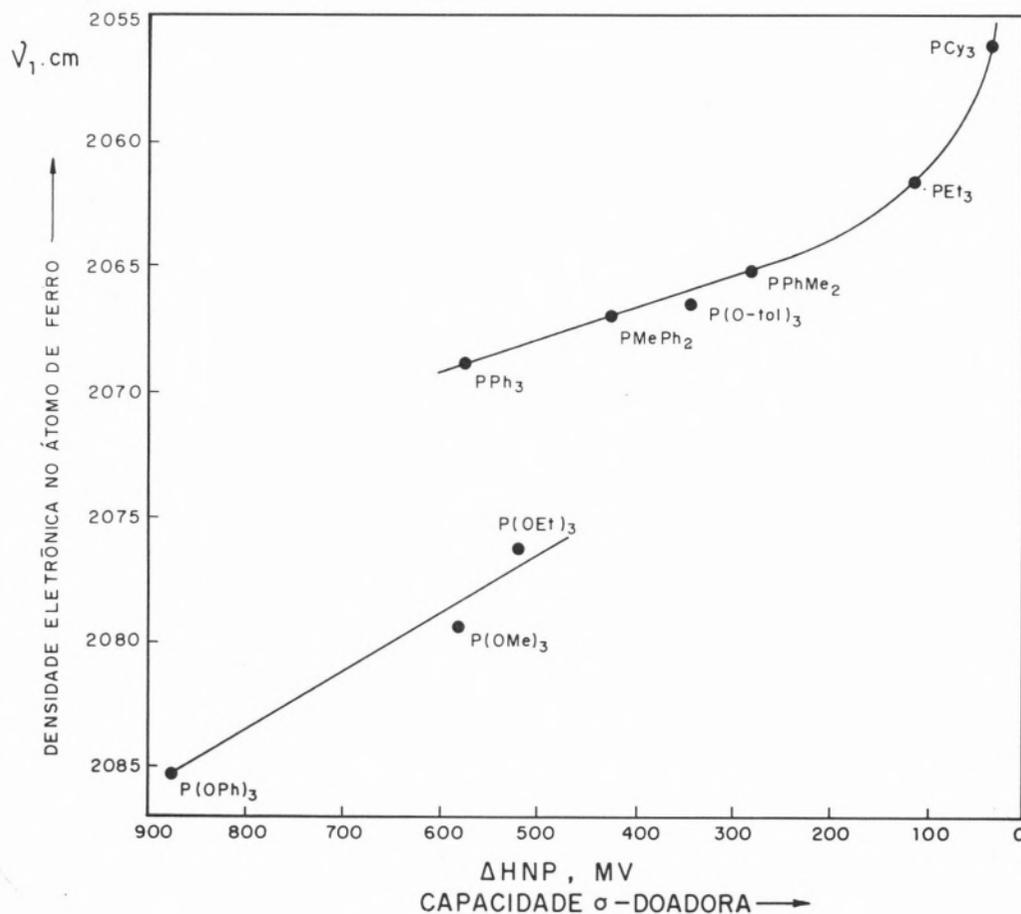


Figura 1

Correlação entre o parâmetro electrónico de Tolman, ν , e os meios-potenciais de neutralização, ΔHNP , de fosfinas e fosfitos.

do ferro com as orbitais da enona e do fósforo. Os gráficos de $\Delta\delta\text{C1}/\Delta\delta\text{C2}$ vs. ν , mostrados na figura 3, apoiam essa suposição. O aumento relativo na protecção do carbono "terminal", C1, em relação ao "central", C2, cresce linearmente com o aumento na densidade electrónica no ferro pois as orbitais LUMO estão concentrados nos átomos C1 e O1

de electrões s no núcleo do átomo do metal, com a consequente diminuição do deslocamento isométrico (I.S.) obtido do espectro Mossbauer [35]. Através da ligação σ , electrões são transferidos dos ligandos para as orbitais apropriadas do átomo de ferro que tem, pelo menos, carácter parcial $4s$. Através da retroligação π , electrões d do metal são

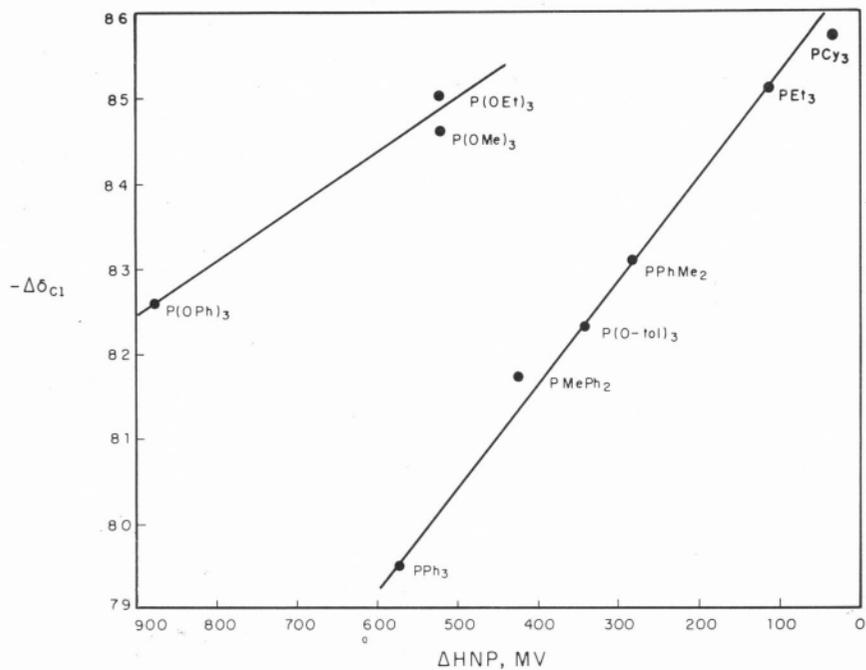


Fig. 2

Correlação entre os deslocamentos complexos ¹³C do carbono C1 de benzilidenoacetona, SC1 nos complexos (BDA)Fe(CO)₂L e os meio-potenciais de neutralização, ΔHNP, dos ligandos de fósforo L

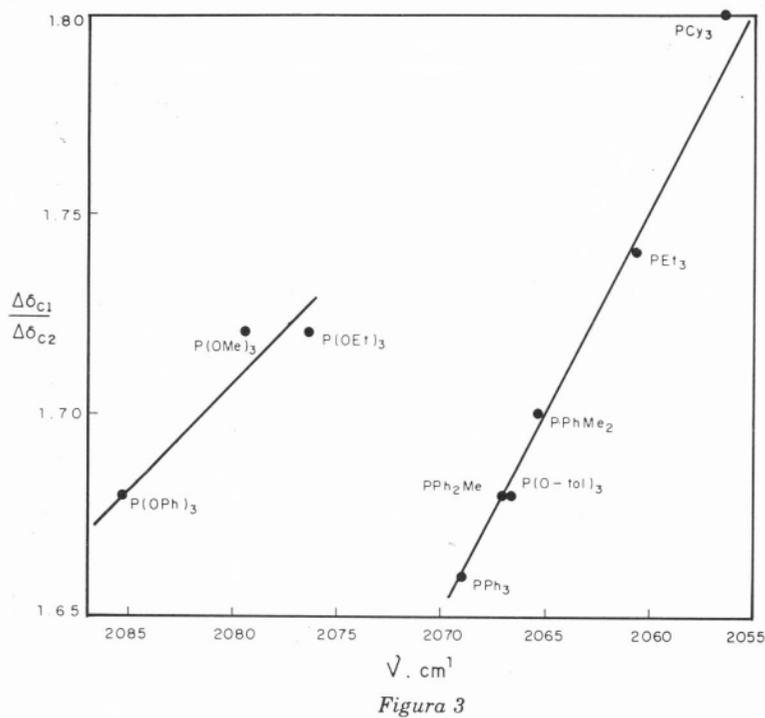


Figura 3

Correlação entre a razão dos deslocamentos complexos ¹³C, $\Delta SC1/SC_2$, do benzilidenoacetona nos complexos (BDA)Fe(CO)₂L e o parâmetro electrónico de Talman, ν , dos ligandos de fósforo, L

transferidos para orbitais apropriadas do ligando, diminuindo a blindagem sobre os electrões $3s$ do metal. Assim, o parâmetro I.S. mede o efeito combinado ($\sigma+\pi$) sobre a densidade electrónica s do núcleo do átomo de ferro. O desdobramento quadrupolar (Q.S.),

diferentes entre I.S. e Q.S., mostradas na figura 4, uma envolvendo os complexos com L =fosfinas e outra os complexos com L =CO e fosfitos. As rectas médias apresentam coeficientes angulares de sinais opostos, sugerindo que as contribuições σ/π são diferentes nos

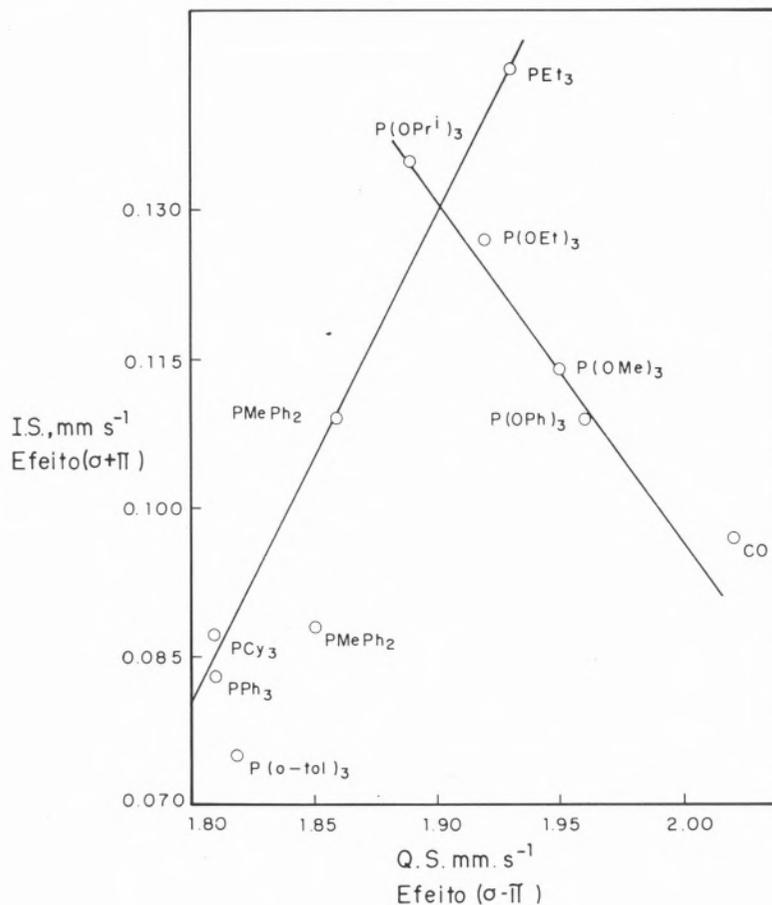


Figura 4

Gráfico do deslocamento isomérico, I.S., versus desdobramento quadrupolar, Q.S., dos complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$

que está relacionado com o gradiente do campo eléctrico no átomo do ferro, envolvendo somente as orbitais de simetria não esférica p e d , mede o efeito ($\sigma-\pi$). Correlações entre I.S. e Q.S., em séries de complexos estreitamente relacionados, podem indicar a importância relativa da ligação σ e retro-ligação π dentro destas séries [36].

Para a série de complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$ estudada [37] são observadas duas correlações

dois tipos de complexos. Como o CO é um óptimo aceitador π e mau dador σ e como CO e fosfitos caem na mesma correlação, pode-se inferir que a contribuição π é muito importante para os complexos de fosfito.

Na figura 5 tem-se um gráfico de I.S. vs. basicidade dos ligandos de fósforo, ΔHNP . Com a excessão dos complexos de PCy_3 e $P(o-tol)_3$, I.S. torna-se mais negativo à medida que a basicidade do ligando aumenta.

Os valores de I.S. observados para os fosfitos são mais negativos que se poderia esperar com base nos valores de ΔHNP . Isto pode ser interpretado com base num aumento sinérgico na doação dos fosfitos ligados, devido à retroligação d- π mais forte dos fos-

dos complexos, induzidos por esses ligandos volumosos.

O efeito estérico dos ligandos de fósforo é visível na correlação de Q.S. do complexo com o ângulo de cone (θ) do ligante, apresentada na figura 6. A magnitude e o sinal do gra-

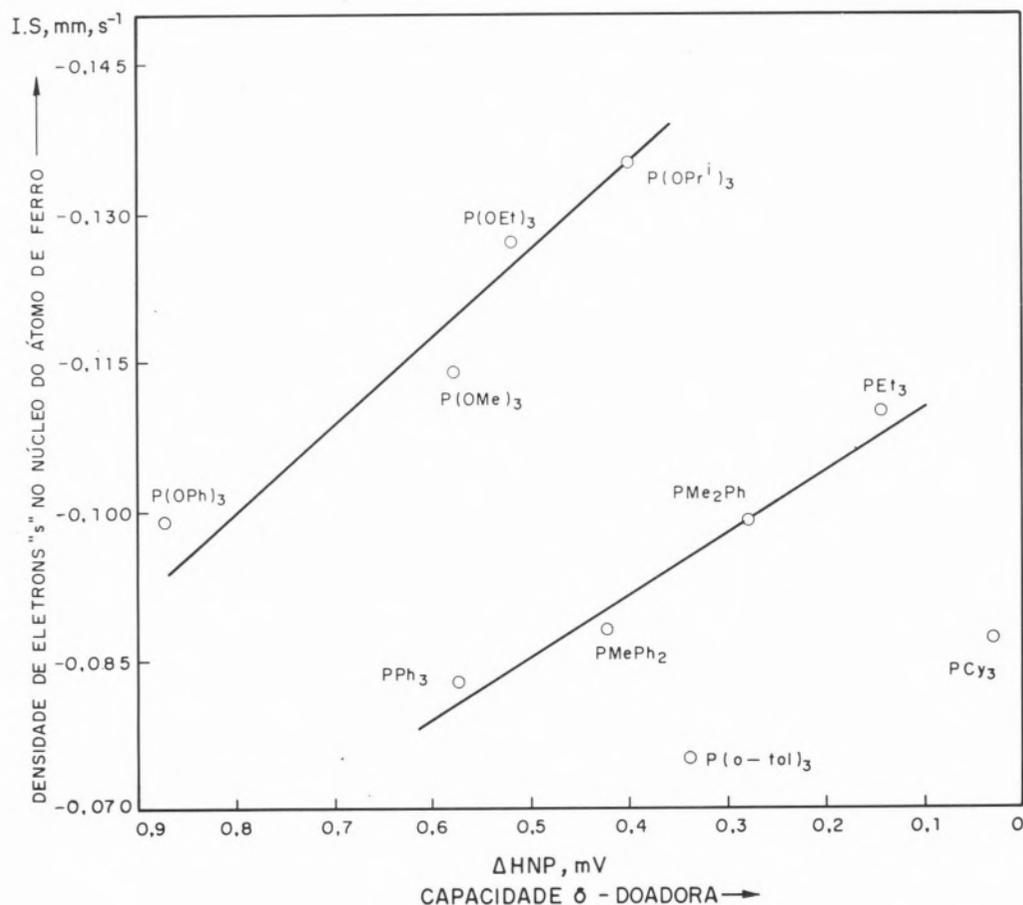


Figura 5

Correlação entre os deslocamentos isoméricos, I.S., dos complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ e os meios-potenciais de neutralização, ΔHNP , dos ligandos de fósforo, L

fitos em comparação com as fosfinas. Os complexos de PCy_3 e P(o-tol)_3 apresentam valores de I.S. menos negativos que os esperados com base nos valores de ΔHNP desses ligandos, indicando densidades electrónicas s no núcleo do átomo de ferro inesperadamente baixas, considerando as capacidades doadoras elevadas desses ligandos. Este comportamento deve-se, possivelmente, a efeitos geométricos nas estruturas

diente de campo eléctrico em complexos de ferro com a configuração nominal **d** são determinados pela ocupação das orbitais de valência **3d** [38]. Nos complexos $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$, a simetria local no átomo de ferro é muito baixa para que seja possível definir uma direcção de maior simetria. Isto torna impossível a determinação do sinal de Q.S. através da aplicação de um campo magnético externo. O gráfico de Q.S. vs. θ , apre-

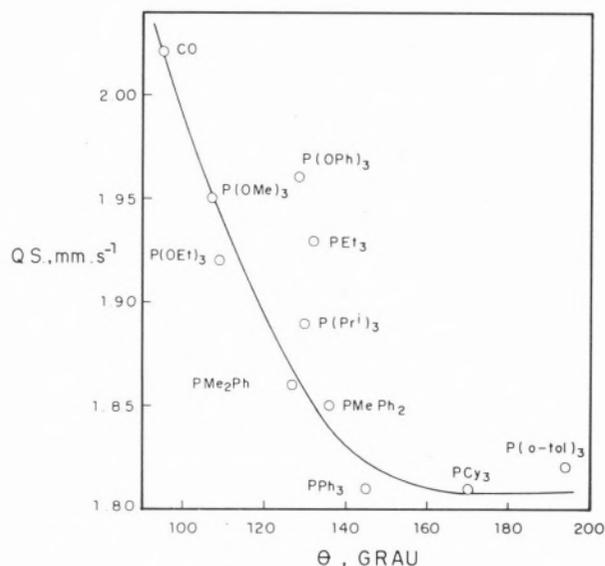


Figura 6

Correlação entre os desdobramentos quadrúpedes, $Q.S.$, dos complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$ e os ângulos de cone, θ , dos ligandos de fósforo, L

sentado na figura 6, mostra que os valores absolutos de $Q.S.$ diminuem à medida que θ aumenta até o valor limite de 145° . Os valores muito semelhantes de $Q.S.$ observados nos complexos PPh_3 , PCy_3 e $P(o-tal)_3$, cujos ligandos de fósforo têm basicidades muito diferentes mas possuem cones de ângulo maiores que 140° , sugerem que o gradiente de campo magnético no núcleo do átomo do ferro é, pelo menos em parte, controlado por requisitos estéricos. É possível que o aumento no impedimento estérico do ligando de fósforo provoque distorções na geometria do complexo, que atingem o limite em valores de θ próximos de 145° .

A transmissão de efeitos electrónicos dos ligandos de fósforo para a benzilidoacetona, via átomo de ferro, pode ser analisada através das correlações entre $\Delta\delta_{C1}$, obtido dos espectros de ^{13}C RMN, e o deslocamento isomérico I.S.. O gráfico de $-\Delta\delta_{C1}$ vs. I.S., apresentado na figura 7, mostra que a blindagem

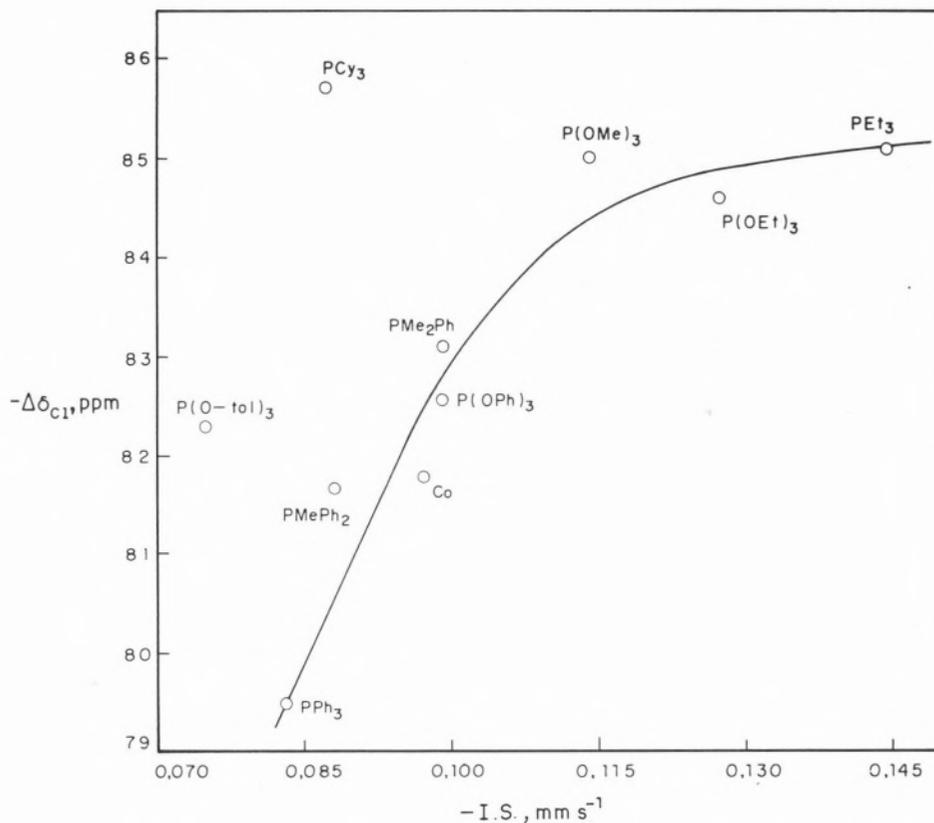


Figura 7

Correlação entre os deslocamentos complexos ^{13}C , $\Delta\delta_{C1}$, da benzilidoacetona coordenada e os deslocamentos isoméricos, I.S., nos complexos $(BDA)Fe(CO)_2L$

gem no átomo de carbono aumenta com aumento na densidade electrónica s do átomo de ferro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelos auxílios concedidos.

(Recebido, 13 de Agosto de 1987)

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. OTSUDA, T. YOSHIDA e A. NAKANIMA; *Inorg. Chem.*, **6**, 20 (1967).
- [2] H. TOM DIECK e H. BOCK; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 678 (1968).
- [3] A. M. BRODIE, B.F.G. JOHNSON, P.L. JOSTY e J. LEWIS; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2031 (1972).
- [4] D. LIEBFRIEZE e H. TOM DIECK; *J. Organomet. Chem.*, **105**, 255 (1976).
- [5] A. VESSIERES e P. DIXNEUF; *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1499.
- [6] A. VESSIERES e P. DIXNEUF; *J. Organomet. Chem.*, **108**, C5 (1976).
- [7] J.A.S. HOWELL, B.F.G. JOHNSON e J. LEWIS; *J. Organomet. Chem.*, **39**, 326 (1972).
- [8] B.F.G. JOHNSON, J. LEWIS, G.R. STEPHENSON e E.J.S. VICHI; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 369.
- [9] E.J.S. VICHI, P.R. RAITHEY e M. MCPARTLIN; *J. Organomet. Chem.*, **256**, 111 (1983).
- [10] E.J.S. VICHI, P.R. RAITHEY e M. MCPARTLIN; *J. Inorg. Chem.*, **24**, 285 (1985).
- [11] L. MALATESTA e C. CENINI; "Zerovalent Compounds of Metals", Academic Press, London, 1974.
- [12] a) J. CHATT e L.A. DUNCANSON; *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2039.
b) M.J.S. DEWAR; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**, C71 (1951).
- [13] M.R. CHURCHILL e R. MASON; *Adv. Organomet. Chem.*, **5**, 93 (1967).
- [14] J.A. CONNOR, L.M.R. DERRICK, M.B. HALL, I.H. HILLIER, M.F. GUEST, B.R. HIGGINSON e D.R. LLOYD; *Mol. Phys.*, **28**, 1193 (1974).
- [15] M. ELIAN e R. HOFFMANN; *Inorg. Chem.*, **14**, 1058 (1975).
- [16] D.M.P. MINGOS; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 20, 26 e 31.
- [17] (a) C. KRUGER, B.L. BARNETT e O. BRAUER; "The Organic Chemistry of Iron", E.A. KOERNER VON GUSTORF, F.W. GREVELS e I. FISCHLER (Ed), Academic Press, N. York, 1978, cap. 1 e referências incluídas.
(b) M.R. CHURCHILL e S.W.Y. CHANG; *Inorg. Chem.*, **16**, 105 (1977).
- [18] (a) H.G. PRESTON e J.C. DAVIES; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1585 (1966).
(b) H.L. RETCOFSKY, E.N. FRENKEL e H.S. GUTOWSKY; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2710 (1966).
- [19] L. KRUCZYNSKY e J. TAKATS; *Inorg. Chem.*, **15**, 3140 (1976).
- [20] (a) F.A. COTTON e C.S. KRAIHANZEL; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4432 (1962).
(b) F.A. COTTON; *Inorg. Chem.*, **3**, 702 (1964).
(c) W. GRAHAM; *Inorg. Chem.*, **7**, 315 (1968).
- [21] M. BIGORGNE; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 107 (1964).
- [22] R.J. ANGELICI e M.D. MALONE; *Inorg. Chem.*, **6**, 1731 (1967).
- [23] M. BIGORGNE; *J. Organomet. Chem.*, **2**, 68 (1964).
- [24] A.J. PEARSON e P.R. RAITHEY; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 884.
- [25] A. DE CIAN e R. WEISS; *Acta Cryst.*, **B28**, 3273 (1972).
- [26] J.A.S. HOWELL, D.T. DIXON e J.C. KOLA; *J. Organomet. Chem.*, **266**, 69 (1984).
- [27] P.W. JOLLY e R. MYNOTT; *Adv. Organomet. Chem.*, **19**, 257 (1981).
- [28] M.H. CHISHOLM, H.C. CLARCK, L.E. MANZER e J.B. STOTHERS; *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5087 (1972).
- [29] (a) R. PETTIT, G. EMERSON e J. MAHLER; *J. Chem. Educ.*, **40**, 175 (1963).
(b) J. M. LANDERSBERG e J. KATZ; *J. Organomet. Chem.*, **33**, C15 (1971).
- [30] K. WADE; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **97**, 792; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 559, 563 (1972); "Electron Deficient Compounds", Nelson, London, 1971.
- [31] D.M.P. MINGOS; *Nature (London), Phys. Soc.*, **236**, 99 (1972).
- [32] I. FLEMING; "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, London, 1976, pag. 115.
- [33] C.A. TOLMAN; *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2953 (1970); *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).
- [34] (a) C. A. STREULI; *Anal. Chem.*, **32**, 985 (1960).
(b) C.Y. CHANG, C.E. JOHNSON, T.G. RICHMOND, Y.T. CHEN, W.C. TROGLER e F. BASOLO; *Inorg. Chem.*, **20**, 3167 (1981) e referências incluídas.
- [35] N. ERICKSON; *Ad. Chem. Ser.*, **68**, 86 (1969).
- [36] G.M. BANCROFT; "Mossbauer Spectroscopy", McGraw-Hill, London, 1973, caps. 5 e 6.
- [37] E.J.S. VICHI, E. STEIN e E.B. SAITOVICH; *Chimica Chronica, Book of Abstracts, XXIV Int. Conf. on Coord. Chem. (Atenas)*, 1986, pag. 463.
- [38] E.A.C. LUUCKEN, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press, London, 1969.

ABSTRACT**Structure and bonding in complexes of ironcarbonyls coordinated to α,β — unsaturated aldehydes and ketones**

The results of X-ray diffraction, $^{13}\text{CNMR}$, $^{31}\text{PNMR}$ and Mossbauer Spectroscopy studies of (π -enone) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ complexes with $\text{L} = \text{CO}$, phosphines and phosphites, are presented.

The X-ray of some of these complexes show that the Fe atoms adopt a distorted octahedral geometry in which three of the sites are occupied by the enone. The $^{31}\text{PNMR}$

data show that these complexes exist in solution as a mixture of two interconverting geometric isomers whose distribution is controlled by electronic and steric effects combined. The $^{13}\text{CNMR}$ data show that shielding at the enone carbon atoms directly bonded to iron increase when the σ -donor capacity of the L increases, suggesting that the electronic effect of L is transmitted to the enone through the Fe atom.

A correlation between the I.S. and Q.S. parameters obtained from the Mossbauer Spectra suggest that Fe-L bond is mainly of the σ -type when L = phosphine of the π -type when L = phosphite. The data also suggest the operation of steric effects.

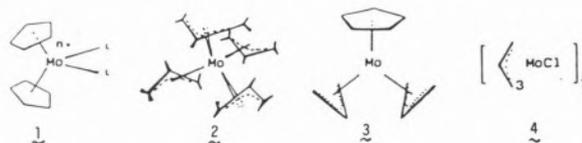


ORGANOCOMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO: REACTIVIDADE, ESTUDOS MECANÍSTICOS E CATÁLISE

Faz-se uma breve referência à importância dos complexos organometálicos de Molibdénio em Catálise Homogénea. Neste contexto discute-se a importância da competição entre as reacções de eliminação/abstracção de Hidrogénio α vs. β , em complexos alquílicos de Mo. Discute-se a eliminação β favorecida nos complexos $[Mo(\eta^3C_3H_5)_2R]$. Discutem-se os estudos electroquímicos e de Orbitais Moleculares orientados para a compreensão dos factores responsáveis pela preferencial abstracção α nos complexos $[Mo(\eta^5C_5H_5)_2R_2]^+$.

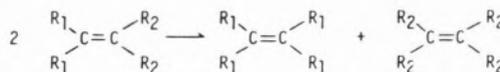
A Química Organometálica do Molibdénio é extremamente rica e variada em parte devido ao grande número de estados de oxidação formal acessíveis (desde -1 em $[Mo_2(CO)_{10}]^{2-}$ até $+6$ em $[(\eta^1\text{-Mesityl})_2MoO_2]$ e ao elevado número de coordenação, que pode ir com facilidade até 8.

No nosso grupo de investigação o trabalho tem-se centrado sobre duas grandes famílias de complexos: os derivados do Molibdenoceno, 1, e derivados alílicos, e.g., 2, 3, 4.



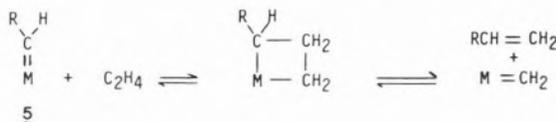
Para além do interesse académico que a preparação e caracterização química e estrutural destes complexos possa encerrar, o objectivo último dos estudos desenvolvidos é a procura de espécies cataliticamente activas, como p. ex. 4, cuja actividade na polimerização de butadieno e etileno é assinalável.

No entanto, sob o ponto de vista da catálise, um dos aspectos mais relevantes de Química Organometálica do Molibdénio é a excepcional actividade de muitos dos seus organocomplexos na activação de metátese de olefinas, reacção apenas reconhecida e baptizada em 1967:



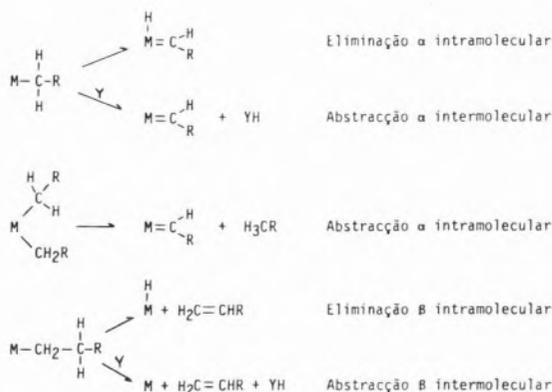
R = H, alquilo, arilo

O interesse industrial e a elegância formal desta reacção desencadearam um elevado número de trabalhos neste campo [1]. A informação acumulada permite afirmar com segurança que o passo de propagação desta reacção envolve um complexo carbénico e prossegue de acordo com a sequência



A origem dos intermediários carbénicos cataliticamente activos, 5, é atribuída, à decomposição dos alquilcomplexos $[M-(C_nH_{2n+1})_m]$ 6 ($m = 1$ ou 2 na maioria dos casos) por via quer da eliminação intramolecular de um hidrogénio do carbono α , H_α , (eliminação α) quer da abstracção intra ou intermolecular de H_α (abstracção α).

No esquema 1 apresentam-se as principais vias de eliminação/abstracção α , juntamente como as bem conhecidas eliminação/

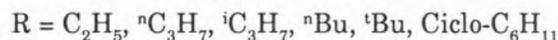
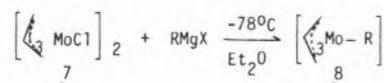


Esquema 1

/abstracção β , normalmente observadas nos casos em que os alquilcomplexos 6 têm $n > 1$, i.e., quando há hidrogénio no carbono β (H_β). Neste contexto, a criação de espécies carbénicas do tipo 5 e, conseqüentemente, o "design" de catalisadores ou precursores de catálise activos na metátese de olefinas, passa pelo conhecimento das condições que, de algum modo, possam favorecer os processos de eliminação/abstracção α em alquilcomplexos. No sentido de contribuir para o esclarecimento deste problema preparámos 3 séries de alquilcomplexos, contendo simultaneamente hidrogénios α e β a fim de estudar a sua reactividade.

Fazendo reagir $[MoCl(\eta^3-C_3H_5)_3]_2$ 7 com reagentes de Grignard, $RMgX$, a $-78^\circ C$ obtêm-se compostos do tipo $[MoR(\eta^3-C_3H_5)_3]$ 8, monoméricos, solúveis em pentano e apenas estáveis a temperaturas inferiores a $-10^\circ C$. Os compostos preparados, esquema 2, todos devidamente caracterizados analítica e espec-

troscopicamente [2], são coordenativamente insaturados (16 electrões), apresentando uma posição de coordenação vazia adjacente ao



Esquema 2

ligando R conforme se pode deduzir da estrutura do complexo $[Mo(O_2CMe)(\eta^3\text{-alilo})_3]$, Fig. 1 [3].

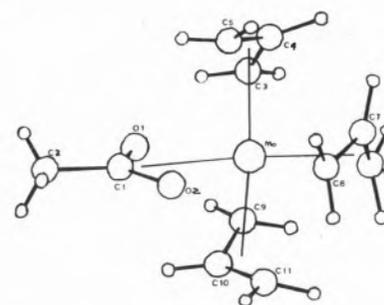


Figura 1

Nesta situação a existência de uma interacção entre os hidrogénios α ou β e o metal que eventualmente preceda a eliminação α ou β intramolecular é portanto previsível. A análise dos espectros 1HRMN mostra efectivamente que essa interacção, denominada agóstica [4], existe mas **exclusivamente** entre o

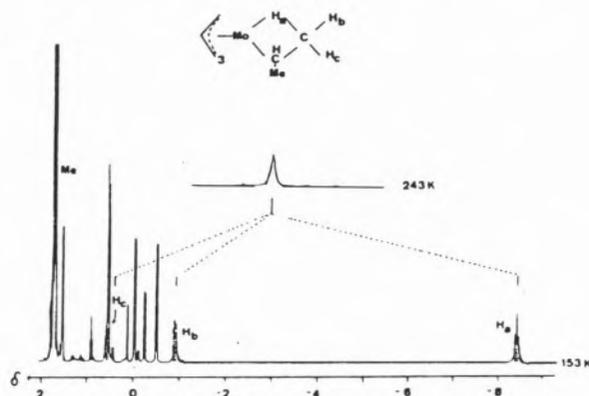
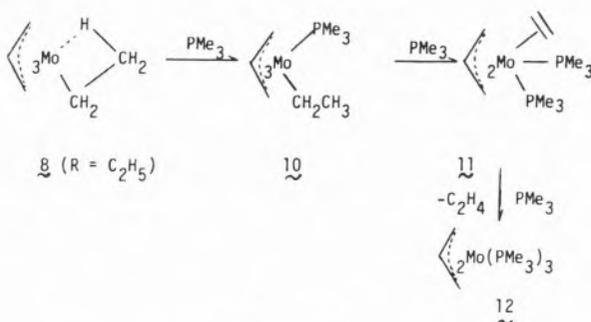


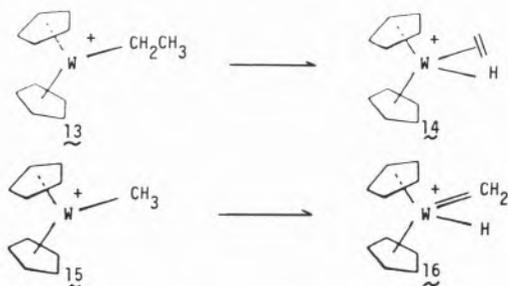
Figura 2

Mo e os hidrogénios β da cadeia alquílica, independentemente do seu grau de ramificação. Na figura 2 apresenta-se o espectro de $^1\text{HRMN}$ do complexo 8 com $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ a duas temperaturas: -120°C e -50°C [2].

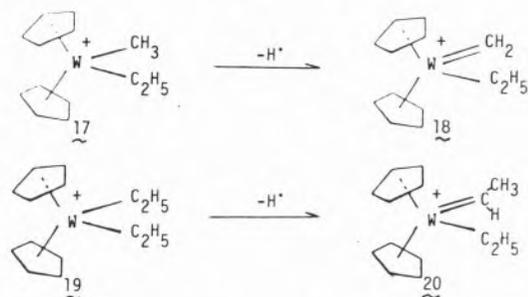
No espectro a -120°C constata-se a inequivalência dos três prótons de um dos grupos metilo sendo o sinal a $\delta = -8.43$ ppm atribuído ao próton agóstico H_α . A -50°C a rotação do grupo CH_3 torna os três prótons equivalentes, donde o singuleto a $\delta = -2.90$ ppm. O outro grupo metilo mantém-se invariante com a temperatura (um dobreito) tal como o próton H_α que não mostra qualquer interacção com o Mo. No caso do complexo análogo, com $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, foi possível identificar todos os intermediários da sua reacção com PMe_3 , adicionada equivalente após equivalente, como se mostra no esquema 3.



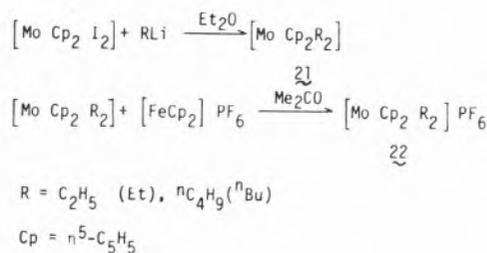
A transformação de 10 em 11 pode entender-se como uma abstracção intramolecular, de um H_β do grupo etilo por um ligando alilo. Em contraste com esta selectividade β , os devidos alquílicos do tungstenoceno promovem eliminação α e β , quando insaturados, sendo esta última exclusiva no caso em que há hidrogénios β (esquema 4) [5].



Bem mais surpreendente é, todavia, a observação de Cooper e colaboradores de que a abstracção de átomos de H, dos complexos $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{R}_2]^+$, efectuada por Ph_3C^+ ou I^+ é α -selectiva, esquema 5 [6].



No sentido de verificar se este tipo de selectividade é extensível aos derivados do molibdenoceno sintetizámos e caracterizámos analítica e espectroscopicamente os complexos $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{R}_2]$ 21 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{}^n\text{C}_4\text{H}_9$) bem como os seus derivados oxidados $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{R}_2](\text{PF}_6)$ 22 segundo as reacções indicadas no esquema 6 [7]. Os análogos dimetilicos ($\text{R} = \text{CH}_3$) eram já conhecidos [8].



Esquema 6

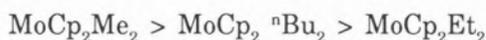
Sem prejuízo do estudo das reacções de abstracção de H dos derivados 22 que ainda se encontra em desenvolvimento, estudámos a electroquímica dos complexos 21 que, segundo resultados recentes de Cooper e colaboradores dá informação directamente correlacionável com a selectividade da abstracção α [9]. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Todos os complexos dialquílicos 21 sofrem uma oxidação quimicamente reversível, como seria de esperar dada a estabilidade dos seus

Tabela 1

Complexo	$\Delta E_p, \text{mV}$		$(E_a + E_c)/2, \text{mV}$		i_a/i_c	
	CH_3CN	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_3CN	CH_2Cl_2
Et	90	135	-215	-207	1.03	0.98
ⁿ Bu	80	90	-220	-215	0.97	1.00
Me	—	60	—	-270	—	1.00

derivados oxidados 22. A observação dos valores dos potenciais a que ocorrem as oxidações mostra, no entanto, que a facilidade de oxidação diminui na ordem.



ao contrário do que seria previsível com base no aumento do efeito indutivo doador ao longo da série $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_4\text{H}_9$. Estes resultados são paralelos aos observados para os derivados análogos de tungstenoceno [9] e foram explicados com base num novo tipo de interacção agóstica, 3-centros-3 electrões, esquematicamente representada na fig. 3a,

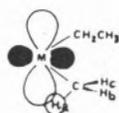


Figura 3a

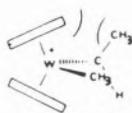


Figura 3b

responsável pela estabilização das espécies oxidadas 22. Dado que a orbital representada na fig. 3a se encontra no plano definido pelas ligações C-M-C, os protões Hb e Hc orientar-se-ão para cima e para baixo desse plano. Nos casos em que Hb (ou Hc) é substituído por CH_3 (i.e., $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) a repulsão esterequímica entre o novo grupo e os anéis $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ desfavorecerá a geometria adequada à interacção agóstica.

Admitindo que o valor desta estabilização se sobrepõe ao valor da contribuição indutiva pode então explicar-se a ordem de potenciais

observada. A pequena diferença registada entre o $\text{MoCp}_2^{\text{nBu}}_2$ e o MoCp_2Et_2 pode ser atribuída ao efeito indutivo dado que os protões γ e δ já não interferem esterequimicamente com os anéis de $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (fig. 3b).

Esta explicação não se coaduna, todavia, com os resultados de uma análise das orbitais moleculares (OM) dos complexos 21 obtida pelo método de Hückel alargado [11]. O diagrama de OM representado na fig. 4 põe em

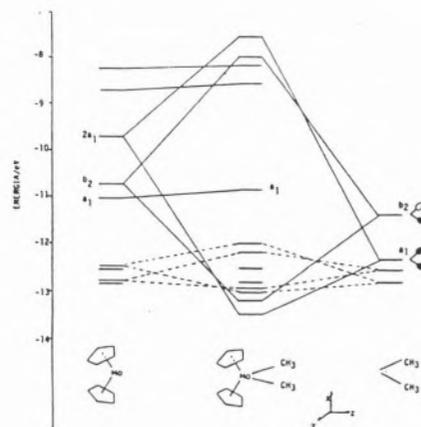


Figura 4

evidência que o electrão removido na oxidação 21/22 provém de uma orbital anti-ligante, HOMO, como a descrita na fig. 3a.

No entanto, a representação dessa orbital, fig. 5a, mostra que a interacção do lobo centrado em Ha e do lobo centrado no metal é anti-ligante, excluindo, portanto, a possibili-

dade de uma interacção estabilizante. Pelo contrário, a existência desta interacção, desestabiliza (i.e. aumenta a energia) a orbital a_1 (HOMO), facilitando a remoção dos seus electrões. Por outras palavras, facilita-se a oxidação $21 \rightarrow 22$ por desestabilização do estado fundamental de 21 e não por estabilização do estado fundamental de 22 como proposto por Cooper [9].

Esta interacção anti-ligante, em princípio análoga à interacção anti-ligante de $\pi - d\pi$ observada nos dihalogenetos MoCp_2X_2 , fig. 5b, é considerada responsável pela ordem decrescente de facilidade de oxidação

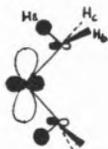
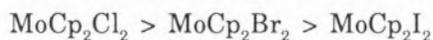


Figura 5a



Figura 5b

também ela contrária à esperada em termos de efeitos indutores atractivos [10]. Da estrutura do complexo $\text{MoCp}_2^n\text{Bu}_2$, fig. 6 [12], pode inferir-se que por razões estereoquímicas, os protões α não se encontram em condições de interactuar com a orbital a_1 . Desaparecendo assim a interacção desestabilizante na orbital HOMO dos complexos MoCo_2Et_2 e $\text{MoCp}_2^n\text{Bu}_2$, é de esperar a sua mais difícil oxidação, como se observa experimentalmente.

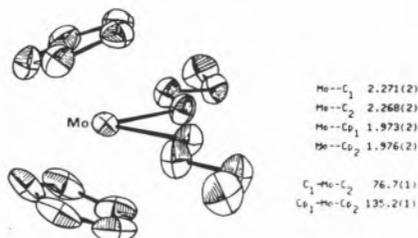


Figura 6

Os nossos cálculos evidenciam que apesar da principal contribuição para a orbital HOMO advir do metal (87%), a contribuição dos grupos CH_3 é de **ca.** 5%, o que no caso dos complexos paramagnéticos 22 confirma a possibilidade de deslocalização do spin para os Ha explicando a sua fácil abstracção por via radicalar.

À guisa de conclusão, é tentador sugerir que a formação de complexos carbénicos por abstracção selectiva de H_α , a partir de complexos alquílicos *com electrões desemparelhados em orbitais de energia e geometria acessível aos H_α* é um processo geral embora ainda raramente observado. A experiência ajuizará da pertinência da sugestão.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. P.W. Jolly e todo o seu grupo do Max Planck Institut für Kohlenforschung, que me permitiram desenvolver o trabalho nos complexos alílicos e à Fundação Alexander von Humboldt que me concedeu a bolsa necessária para esses estudos. A todos os colegas da Linha II do C.Q.E. que contribuíram para este trabalho, em particular à Dr.^a Maria José Calhorda que me permitiu usar os cálculos teóricos, aqui apresentados, em primeira mão.

(Recebido, 11 Abril 1987)

REFERÊNCIAS

- [1] K.J. IVIN, *Olefin Metathesis*, Academic Press, 1983.
- [2] R. BENN, S. HOLLE, P.W. JOLLY, R. MYNOTT, C.C. ROMÃO, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **25**, 555 (1986).
- [3] R. BENN, S. HOLLE, P.W. JOLLY, C. KRÜGER, C.C. ROMÃO, M.J. ROMÃO, A. RUFINSKA, G. SCHROTH, *Polyhedron*, **5**, 461 (1986).
- [4] M. BROOKHART, M.L.H. GREEN, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395 (1983).
- [5] N.J. COOPER, M.L.H. GREEN, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1979**, 1121.
- [6] J.C. HAYES, N.J. COOPER, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5570 (1982).
- [7] A.R. DIAS, M.H. GARCIA, A.M. MARTINS, C.I. PINHEIRO, C.C. ROMÃO, L.F. VEIROS, *J. Organomet. Chem.*, submetido para publicação (1987).

- [8] S.M.B. COSTA, A.R. DIAS, F.J.S. PINA, *J. Organomet. Chem.* **175**, 193 (1979).
- [9] M.F. Asaro, S.R. Cooper, N.J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5187 (1986).
- [10] J.C. KOTZ, W. VINING, W. COCO, R. ROSEN, A.R. DIAS, M.H. GARCIA, *Organometallics*, **2**, 68 (1983).
- [11] M.J. Calhorda, Comunicação pessoal. (1987)
- [12] M.A.A.F. DE C.T. CARRONDO, A.R. DIAS, A.M.T.S. DOMINGOS, A.M. GALVÃO, M.E.M. PIEDADE, C.I. PINHEIRO, C.C. ROMÃO e L.F. VEIROS, 10.º Encontro Anual da S. P. Química, Porto, 1987.

ABSTRACT

Organocomplexes of Molybdenum: Reactivity, Mechanistic Studies and Catalysis.

The role of Organomolybdenum complexes in Homogeneous Catalysis is briefly outlined. The importance of α vs. β Hydrogen elimination/abstraction reactions in Mo-Alkyl complexes is assessed in this context. The favoured β -H elimination in $[Mo(\eta^3-C_3H_5)_2R]$ complexes is discussed. Electrochemical and MO studies pertaining to the understanding of the favoured α -H abstraction in $[Mo(\eta^5-C_5H_5)_2R_2]^+$ complexes are discussed.



LIGANDOS MACROCÍCLICOS: SÍNTESE E PROPRIEDADES COMPLEXANTES

Analisam-se algumas complexonas cíclicas sintetizadas no nosso laboratório, com 3 a 6 átomos doadores no anel macrocíclico (átomos de azoto ou de azoto e oxigénio) com substituintes do tipo carboxilato ligados aos átomos de azoto, no que respeita à sua síntese, solubilidade, estabilidade dos seus complexos com certos iões alcalinos, alcalino-terrosos e da 1.ª série de transição e ainda quanto à cinética na formação dos complexos. Salientam-se as propriedades mais importantes de alguns dos complexos e as suas possíveis aplicações analíticas, bioquímicas e no campo da medicina.

Finalmente, apresenta-se um exemplo de síntese assistida de complexos macrocíclicos pentadentados de cobalto (II), especialmente concebidos para estudos de reacção com o oxigénio molecular. Discutem-se os elevados valores das constantes de afinidade deste tipo de complexos com o O_2 e certas evidências experimentais da estabilidade do aducto $LCo-O_2$ (sendo L o ligando macrocíclico).

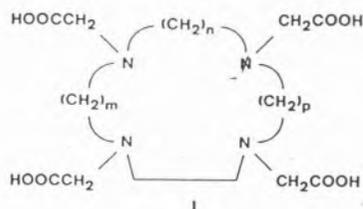
INTRODUÇÃO

Os compostos macrocíclicos sintéticos, que nos últimos vinte anos tiveram um crescimento espectacular, deram um novo impulso à química de coordenação. Pela sua variedade e relativa rigidez, estes compostos podem formar complexos mais selectivos com os iões metálicos, abrindo-se um enorme leque de aplicações químicas que vai desde modelos no campo da biologia e de centros catalíticos, até aplicações de elevado interesse técnico, como a extracção de iões metálicos, a solubilização em solventes não polares de compostos inorgânicos, o fabrico de eléctrodos selectivos e de permutadores de iões, a purificação de compostos e inúmeras outras aplicações em sínteses orgânicas.

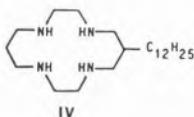
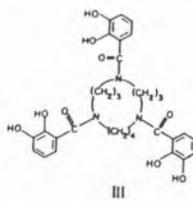
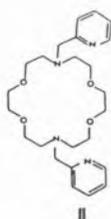
Por outro lado, os complexos formados com macrociclos apresentam com frequência propriedades muito diferentes das dos ligandos lineares análogos. Os macrociclos, não sendo flexíveis, podem impor uma geometria de coordenação específica ao ião metálico, ao passo que os ligandos lineares podem, em geral, adaptar-se mais facilmente aos requisitos geométricos do ião metálico.

Nos últimos anos tem-se tentado combinar as propriedades estruturais de relativa rigidez e estabilidade cinética dos macrociclos com a maior flexibilidade e labilidade cinética dos ligandos lineares, através da introdução de substituintes no macrociclo, com ou sem átomos doadores adicionais. A introdução destes substituintes no macrociclo pode modificar as suas propriedades, daí resultando complexos, ou com maior estabilidade ou com maior selectividade para certos iões metálicos, ou ainda com diferente solubilidade. Por exemplo, as complexonas cíclicas I formam complexos estáveis com os metais alcalino-terrosos, enquanto que as aminas cíclicas correspondentes não substituídas só formam complexos estáveis com os iões dos metais de transição [1-2]; o macrociclo II foi especialmente concebido para remover Pb^{2+} de organismos contaminados por aquele metal, apresentando uma elevada selectividade para aquele ião [3]; o

ligando III foi sintetizado especialmente para complexar o ião Fe^{3+} [4]; e o macrociclo IV, ao qual se ligou uma longa cadeia lipofílica que torna o ligando e os seus complexos solúveis em solventes orgânicos, pode ser usado para extrair iões metálicos de soluções aquosas para uma fase orgânica [5].

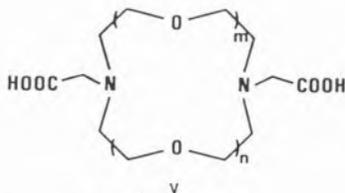


- a. $m+n+p=2$ — ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N',N'',N'''-
-tetracético (N-ac₄[12]anoN₄ ou cDOTA)
- b. $m+p=2$; $n=3$ — ácido 1,4,7,10-tetraazaciclotridecano-N,N',N'',N'''-
-tetracético (N-ac₄[13]anoN₄ ou cTRITA)
- c. $m+p=3$; $n=2$ — ácido 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-N,N',N'',N'''-
-tetracético (N-ac₄[14]anoN₄ ou cTETA)
- d. $m+n+p=3$ — ácido 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano-N,N',N'',N'''-
-tetracético (N-ac₄[15]anoN₄ ou cPENTA)



1. COMPLEXONAS CÍCLICAS

Uma parte dos nossos trabalhos situa-se neste campo dos macrociclos com substituintes no anel. Interessaram-nos particularmente os ligandos macrocíclicos de 3 a 6 átomos doadores, sendo estes átomos de azoto ou



- a. $m=1$, $n=1$: ácido 1,7-dioxa-4,10-diazaciclododecano-N,N'-
-diacético (cDODDA)
- b. $m=2$, $n=1$: ácido 1,4,10-trioxa-7,13-diazaciclopentadecano-N,N'-
-diacético (cTOPDA)
- c. $m=2$, $n=2$: ácido 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano-N,N'-

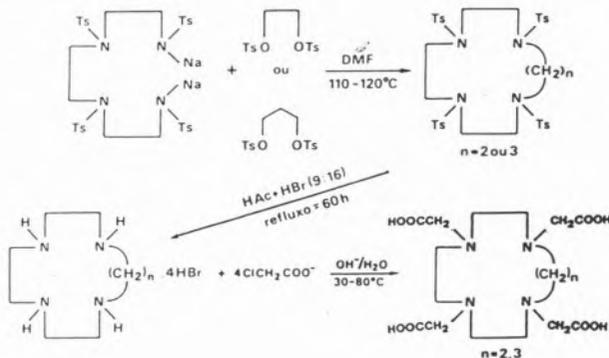
de azoto e oxigénio, e os substituintes grupos carboxílicos ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) ligados aos átomos de azoto do anel, dos tipos I e V. Estes ligandos combinam os efeitos de rigidez do anel macrocíclico com a presença de grupos ionizáveis, o que os torna bastante mais solúveis em solução aquosa.

Os grupos carboxílicos introduzidos no anel não só aumentam o número de átomos doadores potenciais, como podem impôr condições estereoquímicas especiais, conferindo aos referidos ligandos características diferentes dos compostos macrocíclicos de onde derivam. Nomeadamente, a cinética das reacções de complexação é bastante alterada: enquanto que a maioria das reacções de formação de complexos com tetraminas cíclicas é de cinética lenta (impedindo em certos casos o estudo quantitativo da estabilidade dos complexos), as reacções dos seus derivados N-acetato são relativamente mais rápidas. A cinética de formação de complexos com o cDOTA(Ia) e cTETA(Ic) foi estudada por Wilkins *et al.* [6] para os iões dos metais alcalino-terrosos e para o Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , tendo verificado em todos os casos que a forma reactiva é a espécie LH^{3-} , sendo as constantes de velocidade 10^3 — 10^4 vezes maiores que as dos macrociclos não-substituídos correspondentes. Esta diferença de comportamento pode entender-se qualitativamente devido às diferentes cargas dos ligandos, mas outro aspecto parece ser mais significativo: os grupos acetato modificam o mecanismo da complexação, dado poderem formar rapidamente um aducto com o ião metálico, o qual deve envolver a participação de pelo menos um grupo carboxilato e um grupo amina. O ião metálico assim coordenado e perto do anel macrocíclico pode ser rapidamente incorporado. Um processo deste tipo foi observado por Buckingham *et al.* [7] para as porfirinas "picked fence" com 4 grupos carboxilato, que reagem muito mais rapidamente nas reacções de complexação com o metal do que as porfirinas não substituídas. A cinética é também explicada neste caso, por um rápido pré-equilíbrio no qual o ião metálico é complexado

rapidamente pelos carboxilatos, seguido do passo que controla a velocidade em que o ião metálico é transferido para o núcleo porfirínico.

Síntese não assistida de compostos macrocíclicos com átomos de azoto ou azoto e oxigénio como heteroátomos e dos seus derivados N-acetato

A síntese geral segue o processo de Richman e Atkins [8] que se ilustra a seguir para um caso particular:



Um primeiro passo envolve a condensação de sais dissódicos de sulfonamidas derivadas de aminas lineares com di(p-toluenosulfonatos) de alquilo em solventes apróticos (em geral dimetilformamida); segue-se a hidrólise ácida dos grupos p-toluenosulfonilo (Ts) e finalmente a incorporação dos N-substituintes por reacção com cloro— ou bromoacético em meio básico.

O mesmo tipo de síntese se aplica para os macrociclos de azoto e oxigénio como heteroátomos, a partir de uma amina linear ditosilada e de um di(p-toluenosulfonato) derivado de um éter alquílico adequados, mas na maioria dos casos a hidrólise dos grupos p-toluenosulfonilo não pode ser realizada em meio ácido, que leva à quebra de ligação éter e, portanto, à abertura do anel. Nestes casos, uma hidrólise básica com alcoolatos apropriados é mais indicada.

Algumas particularidades de certos complexos com as complexonas cíclicas estudadas

Mostra-se na Fig. 1 o comportamento das complexonas do tipo I quanto à estabilidade dos seus complexos [1-2] e, na Tabela 1, os valores das constantes de estabilidade dos ligandos Vb e Vc com alguns iões metálicos [9].

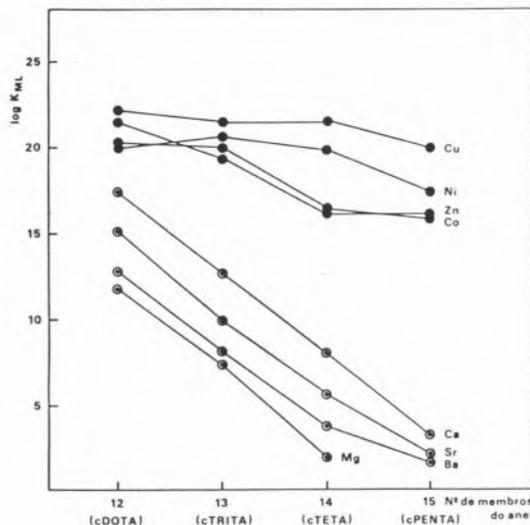


Figura 1

Varição das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos derivados N-acetato de tetra-azamacrociclos: cDOTA, cTRITA, cTETA e cPENTA (ver fórmula geral I)

— Os ligandos I apresentam constantes de estabilidade muito elevadas com os metais alcalino-terrosos. O cDOTA(Ia) é mesmo o ligando que forma os complexos mais estáveis com o ião Ca²⁺(log K = 17,23) [1] — de entre os conhecidos hoje — e ainda com os iões lantanídeos trivalentes [10]. A prodigiosa estabilidade destes complexos com o cDOTA é fundamentalmente atribuída à conformação favorável que adoptam tanto no estado sólido como em solução: o macrociclo adquire uma conformação dobrada e forma, juntamente com os grupos acetato, uma espécie de “gaiola” dentro da qual o metal fica retido; todos os átomos doadores parecem estar envolvidos na ligação ao ião metálico.

Porém, à medida que aumenta a cavidade do macrociclo diminui a estabilidade dos complexos dos metais alcalino-terrosos, diminuindo também com o potencial iónico dos iões metálicos; e nenhum destes é particularmente favorecido com o aumento do tamanho da cavidade. Estas observações sugerem que o diâmetro interno da "gaiola" é suficiente para encapsular este tipo de iões e que o ligando perde rigidez quando o tamanho do anel tetraaza aumenta, fazendo-se o ajustamento do metal ao macrociclo em condições menos vantajosas.

Note-se que Desreux *et al.* [11-12] ao analisarem a estrutura de complexos dos ligandos do tipo I com iões lantanídeos trivalentes, que como se sabe apresentam propriedades similares a complexos com certos iões alcalino-terrosos, confirmaram o que atrás se disse, tanto para o estado sólido como em solução; assim, o cDOTA adopta com o ião Eu^{3+} uma estrutura do tipo antiprisma quadrado ligeiramente distorcida, sendo a energia repulsiva desta geometria mais pequena do que em qualquer outro poliedro de coordenação 8; enquanto que, para o complexo do cTETA com o Tb^{3+} , a investigação cristalográfica mostra que o metal está envolvido pelos átomos de azoto e grupos carboxilato numa estrutura dodecaédrica distorcida.

Os ligandos cTOPDA (Vb) e cTOODA (Vc) formam com os iões dos metais alcalino-terrosos complexos com estabilidade aproximadamente da mesma ordem de grandeza e nenhuma selectividade particular foi encontrada ao longo da série destes iões. O cTOODA, porém, forma complexos bastante mais estáveis com o ião K^+ (cf. Tabela 1). Este comportamento justifica-se pelo grau de ajustamento dos iões metálicos a cada um dos ligandos [9].

— Os complexos formados pelos ligandos do tipo I com os iões da 1.^a série de transição e o zinco têm constantes de estabilidade elevadas, mas não excepcionais quando comparadas com as de ligandos lineares equivalentes. Verifica-se que o aumento do tamanho do anel não envolve grandes diferenças de estabilidade, o que parece explicar-se pelo facto

Tabela 1
Constantes de estabilidade ($\log \beta$) dos complexos com o cTOPDA e cTOODA

Ião metálico	Espécie	cTOPDA (a)	cTOODA (c)
Li^+	ML	$2,139 \pm 0,007$	—
Na^+	ML	$2,72 \pm 0,01$	1,95 (b)
K^+	ML	$1,69 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,3$
Mg^{2+}	ML	$7,534 \pm 0,004$	< 2 (b)
Ca^{2+}	ML	$8,680 \pm 0,003$	$8,680 \pm 0,005$ (a)
	M_2L	$9,9 \pm 0,2$	
Sr^{2+}	ML	$8,023 \pm 0,004$	$8,29 \pm 0,07$
	M_2L	$9,99 \pm 0,08$	
Ba^{2+}	ML	$7,412 \pm 0,003$	$7,63 \pm 0,02$
Fe^{2+}	ML	(13,0)	
Co^{2+}	ML	$13,72 \pm 0,01$	$7,972 \pm 0,002$ (a)
	M_2L	$16,37 \pm 0,05$	
Ni^{2+}	ML	$12,374 \pm 0,008$	$7,39 \pm 0,03$
	M_2L	$14,3 \pm 0,1$	
Cu^{2+}	ML	$17,79 \pm 0,02$	$14,49 \pm 0,03$
	M_2L	$22,79 \pm 0,01$	
Zn^{2+}	ML	$14,442 \pm 0,007$	$8,42 \pm 0,09$
	M_2L	$17,35 \pm 0,02$	

(a) $T = 25,0 \pm 0,1$ °C; $\mu = 0,10$ M ($\text{Me}_4\text{N NO}_3$), Rita Delgado *et al.* [9]

(b) $T = 25,0$ °C; $\mu = 0,1$ (KNO_3), M. Tazaki *et al.* [23]

(c) $T = 25,0$ °C; $\mu = 0,1$ M ($\text{Me}_4\text{N NO}_3$), C. A. Chang *et al.* [24]

de nem todos os átomos doadores potenciais estarem envolvidos na coordenação e por os complexos apresentarem diferenças estruturais significativas, consoante o tipo de ião metálico [2-13-14-15].

O ligando cTOPDA (Vb), porém, forma complexos bastante mais estáveis com os iões da 1.^a série de transição do que o ligando cTOODA (Vc) (cf. Tabela 1), não se veri-

ficando a ordem de estabilidades de Irving-Williams para os complexos do macrociclo Vb: o cTOPDA forma com o ião Co^{2+} complexos mais estáveis do que com o ião Ni^{2+} . A explicação provável para esta inversão de estabilidades é a modificação da simetria de coordenação, dos complexos do ligando Vb, de octaédrica para uma espécie pentacoordenada (piramidal-quadrada ou trigonal bipiramidal) que desfavorece os iões $d^8(\text{Ni}^{2+})$ relativamente aos iões $d^7(\text{Co}^{2+})$, em termos de energia de estabilização do campo cristalino (no caso de não haver alterações do estado de spin). Esta hipótese só poderá ser comprovada pela estrutura de Raio X, uma vez que os espectros electrónicos não fornecem suficiente informação [9].

Algumas aplicações

— O cDOTA, sendo o ligando mais poderoso que se conhece para o Ca^{2+} e Mg^{2+} , constitui uma interessante alternativa para titulações conjuntas destes dois iões. Na verdade, a selectividade $K'_{\text{CaL}}/K'_{\text{MgL}}$ (sendo $L = \text{cDOTA}$) é da ordem de grandeza da encontrada para o EGTA (ácido etilenoglicoldiaminotetracético), com a vantagem, da parte do cDOTA, de apresentar valores de $\log K'_{\text{MgL}} > 7$ a partir de pH 9, o que permite uma fácil detecção do ponto final da titulação (o EGTA possui valores de $\log K'_{\text{MgL}}$ da ordem de 5 a pH 9) [1].

— As absorptividades dos complexos de cTRITA(Ib) com níquel, cobalto e outros metais comuns em ligas metálicas são substancialmente mais baixos do que as do mesmo ligando com cobre, na gama de comprimentos de onda do seu máximo de absorção. Este facto, juntamente com a elevada absorptividade molar do complexo, a estabilidade da cor e a larga gama de pH em que a formação do complexo é completa, torna o cTRITA um reagente conveniente para determinações espectrofotométricas no visível (rápidas e fáceis) de quantidades moderadamente pequenas de cobre em ligas metálicas [13].

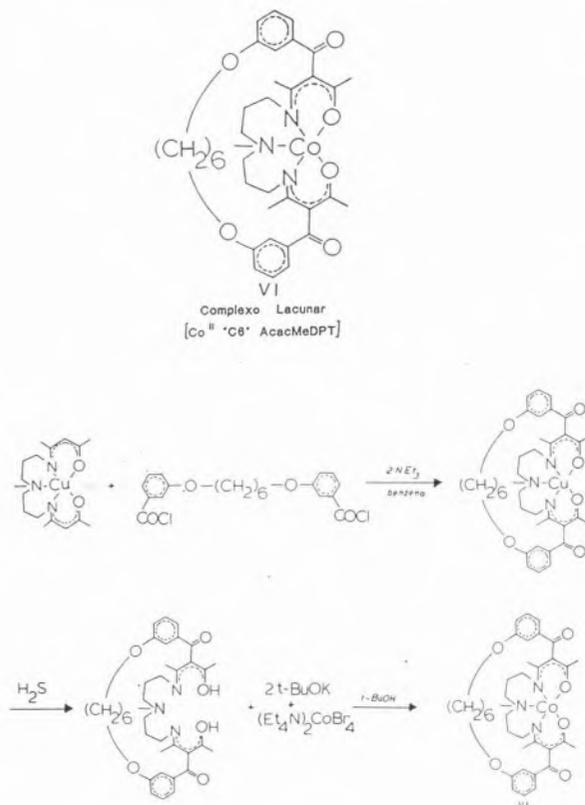
— Os complexos de lantanídeos trivalentes com os ligandos cDOTA, cTRITA e cTETA são rígidos, apresentam simetria axial e o anel macrocíclico adopta a mesma geometria no estado sólido e em solução, embora, como já se referiu, a rigidez diminua ligeiramente com o aumento do tamanho do anel. Devido à elevada estabilidade e rigidez destes complexos tem-se procurado utilizar os complexos paramagnéticos dos lantanídeos com estes ligandos no estudo da estrutura destes complexos em solução aquosa, o que permitiu verificar a sua simetria axial e estudar a fluionalidade dos anéis macrocíclicos em meio aquoso, e também verificar que a conformação mais estável é a que existe no estado sólido [11-12-16-17]. O complexo do cDOTA com o ião gadolínico tem sido utilizado como sonda paramagnética de relaxação no estudo de proteínas e outras moléculas biológicas e como agente de contraste em aplicações à imagem por Ressonância Magnética Nuclear em medicina [18-19].

Analisámos até aqui o comportamento de compostos macrocíclicos com substituintes no anel (especialmente do tipo N-acetato), que não são mais do que a versão cíclica das conhecidas complexonas, estudadas sobretudo com vista a aplicações na química analítica e bio-inorgânica. A seguir, analisaremos, muito sumariamente, um outro tipo de macrociclos na forma de complexos de cobalto (II) com características bem diferentes, concebidos, especialmente para uma aplicação muito específica: o transporte e armazenagem de oxigénio molecular.

2. COMPLEXO MACROCÍCLICO PENTADENTADO DE COBALTO(II) PARA ESTUDOS DE REACTIVIDADE COM O OXIGÉNIO MOLECULAR [20]

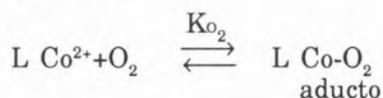
O complexo de Co(II) estudado, que se representa abaixo (VI), preparou-se através de um

processo de síntese assistida que a seguir se esquematiza:



Características do Ligando

O ligando foi concebido de forma a ter uma elevada afinidade para o oxigénio molecular, expressa por K_{O_2} :



(L = ligando orgânico),

a ser reversível na sua reacção com o oxigénio, podendo libertar o O_2 em condições suaves, regenerando o sistema inicial sem perdas. Para além disso, pretende-se que o aducto com o O_2 tenha uma elevada vida média, ou seja, que não esteja sujeito a reacções de degradação.

Tendo em vista estas características, partiu-se de uma base de Schiff com átomos de

oxigénio, para além de os de azoto, especialmente introduzidos porque são mais electro-negativos do que os átomos de azoto, contribuindo para melhorar a resistência á degradação oxidativa; a presença de grupos acilo na posição- β , devido ao seu carácter electro-atractor, têm idêntica função [21]. Para evitar a formação irreversível de dímeros μ -peroxo o ligando tem um rearranjo espacial tal que o O_2 fica protegido numa "gaiola" ou "lacuna" (deste modo o O_2 fica impedido de formar uma segunda ligação com outro ião metálico); a ponte entre os grupos diacilo, que constitui como que um tecto da lacuna, é formada por uma cadeia polimetilénica e por grupos aromáticos; incorporaram-se ainda heteroátomos, neste caso concreto de oxigénio, para fornecer pontos flexíveis à estrutura e por facilidade de síntese; os grupos fenilo actuam como elevadores da ponte, fazendo-a subir acima do plano de coordenação N_2O_2 (a introdução de substituintes, grupos metilo, na base de Schiff contribui para colocar a ponte em posição quase perpendicular relativamente ao plano quelante N_2O_2) e os átomos de oxigénio das funções éter facilitam a orientação horizontal do resto da ponte tendo sido colocados em posição *meta* para limitar o efeito electro-doador para o metal. O complexo é pentadentado, e não tetracoordenado como usualmente em estudos deste tipo, para evitar a indefinição que existe neste último tipo de complexos, aos quais se tem de adicionar uma base axial, quanto à posição que esta pode ocupar (ou dentro da lacuna ou, desprotegida, do lado oposto).

Propriedades do Complexo de Co^{2+} (VI)

— O espectro de RPE do complexo oxigenado $LCo-O_2$ (Fig. 2) mostra clara evidência da interacção de O_2 com um só núcleo de cobalto. O oxigénio tem a natureza de um superoxo, com a maioria da densidade de spin ($s = 1/2$) residindo no dioxigénio ($L Co^{III} - O_2^-$), o que

confirma a natureza 1:1 do aducto [22] ($g_{\parallel} = 2,096 a_{\parallel}$ (gauss) = 20,5; $g_{\perp} = 1,997 a_{\perp}$ (gauss) = 15,0).

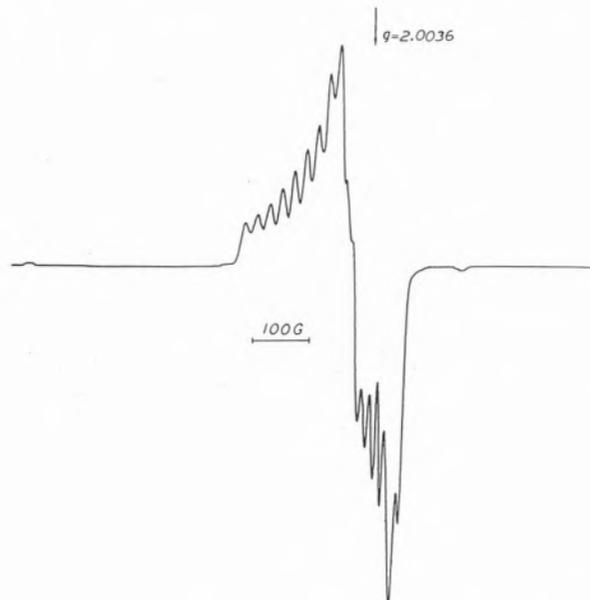


Figura 2

Espectro de RPE do aducto oxigenado de $[Co(II)(C_6)AcacMeDPT]$ "lacunar", em tolueno (Temperatura — 196°C)

— Na Tabela 2 mostram-se os valores de K_{O_2} obtidos a partir das absorvâncias a vários comprimentos de onda (visível/UV) de soluções do complexo, a dada temperatura, e diferentes valores de pressão de oxigênio.

Tabela 2

Valores de K_{O_2} para o complexo de cobalto(II) VI (solvente: tolueno)

Temperatura/ °C	K_{O_2} / /torr ⁻¹
— 10	6,0 ± 0,2
0	1,66 ± 0,05
5	1,07 ± 0,08
10	0,68 ± 0,04
15	0,39 ± 0,01
25	0,15 ± 0,02

— Sob pressão constante e igual a 100 torr a absorvância do aducto $L Co^{III} - O_2$ diminui com o tempo, devido a uma transformação parcial do aducto 1:1 noutras espécies. A intensidade do máximo de absorvância parece decrescer com o tempo de acordo com uma lei exponencial, consistente com uma cinética de 1.^a ordem.

CONCLUSÕES

O complexo (VI) estudado é um bom transportador de oxigênio molecular; as suas constantes de afinidade para o O_2 (K_{O_2}) são as mais elevadas conhecidas até hoje e mesmo à temperatura ambiente (25°) a afinidade é elevada; apresenta uma resistência à autoxidação bastante boa. Estas propriedades podem ainda ser melhoradas, atendendo ao fim em vista, com pequenos ajustamentos na estrutura do ligando, por exemplo, no tipo e tamanho da ponte ou introdução de outros substituintes na base de Schiff.

(Recebido, 11 Abril 1987)

REFERÊNCIAS

- [1] RITA DELGADO e J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA, *Talanta*, **29**, 815 (1982).
- [2] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M. CÂNDIDA T. A. VAZ, *Inorg. Chim. Acta*, **90**, 185 (1984).
- [3] K.V. DAMU, M.S. SHAIKJEE, J.P. MICHAEL, A.S. HOWARD e R.D. HANCOCK, *Inorg. Chem.*, **25**, 3879 (1986).
- [4] F.L. WEITL e K.N. RAYMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2728 (1979); W.R. HARRIS e K.N. RAYMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6534 (1979); W.R. HARRIS, K.N. RAYMOND e F.L. WEITL, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2667 (1981).
- [5] F.R. MULLER e H. HANDEL, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2769 (1982).
- [6] S.P. KASPRZYK e R.G. WILKINS, *Inorg. Chem.*, **21**, 3349 (1982).
- [7] D.A. BUCKINGHAM, C.R. CLARK e W.S. WEBLEY, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 192 (1981).
- [8] J.E. RICHMANN e T.J. ATKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2268 (1974).

- [9] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M. CÂNDIDA T. A. VAZ, *Polyedron*, **6**, 29 (1987); RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA, M. CÂNDIDA T. A. VAZ, M. MICHELONI e P. PAOLETTI, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 133 (1989)
- [10] M.F. LONCIN, J.F. DESREUX e E. MERCINY, *Inorg. Chem.*, **25**, 2647 (1986).
- [11] J.F. DESREUX, M.F. LONCIN, M.R. SPIRLET e J. REBIZANT, *Inorg. Chem.*, **23**, 359 (1984).
- [12] J.F. DESREUX e M.F. LONCIN, *Inorg. Chem.*, **25**, 69 (1986).
- [13] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M. CÂNDIDA T. A. VAZ, *Talanta*, **33**, 285 (1986).
- [14] H. HÄFLIGER e T.A. KADEN, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 683 (1979).
- [15] A. RIESEN, M. ZEHNDER e T.A. KADEN, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 2067 (1986).
- [16] J.F. DESREUX, *Inorg. Chem.*, **19**, 1319 (1980).
- [17] J.R. ASCENSO, RITA DELGADO e J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2395 (1986).
- [18] C.F.G.C. GERALDES, A.D. SHERRY, R.D. BROWN III e S.H. KOENIG, *Magn. Res. in Medicine*, **3**, 242 (1986).
- [19] C. OTERO ARCÁN e R.J.P. WILLIAMS, XXI Reunion Bienal de La Real Soc. Espanola de Química, 22-26 Septiembre 1986.
- [20] RITA DELGADO, M.W. GLOGOWSKI e D.H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6855 (1987).
- [21] K. KUBOKURA, H. OKAWA e S. KIDA, *Bull Chem. Soc. Japn*, **51**, 2036 (1978).
- [22] B.M. HOFFMAN, D.L. DIEMENTE e F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 61 (1970); R.D. JONES, D.A. SUMMERVILLE e F. BASOLO, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
- [23] M. TAZAKI, K. NITA, M. TAKAGI e K. UENO, *Chem. Lett. (Jpn)*, 571 (1982).
- [24] C.A. CHANG e M.E. ROWLAND, *Inorg. Chem.*, **22**, 3866 (1982).

ABSTRACT

Macrocyclic ligands: synthesis and metal complexes properties

Some cyclic complexones synthesized in our laboratory with 3 to 6 donor atoms in the macrocyclic ring (nitrogen atoms or nitrogen and oxygen atoms) with substituents of the carboxylate type linked to the nitrogen atoms of the ring, are analysed with respect to their synthesis, solubility, stability of their complexes with some alkaline, earth-alkaline and first transition series metal ions and also the kinetics of their complex formation. The most important properties of some complexes and their possible analytical, biochemical and medical applications are emphasized. Finally, one example of a template synthesis of a pentadentate macrocyclic complex of Cobalt (II) especially designed for studies of molecular oxygen reactions is presented. The high values of the affinity constants of that type of complexes with O_2 and certain experimental proofs of the stability of the adduct $LCo-O_2$ (where L is the macrocyclic ligand) are discussed.

A.M.C. MOUTINHO*
M.J.P. MANEIRA*
A.J.F. PRAXEDES**
R.F.M. LOBO*

Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa
Complexo I, Av. Rovisco Pais, I. S. T.
1000 Lisboa



DINÂMICA MOLECULAR NA FORMAÇÃO DE PARES DE IÕES

Neste trabalho é feita uma pequena revisão sobre a dinâmica molecular na formação de pares de iões em colisões átomo — molécula tomando como base os resultados obtidos pelo Grupo de Investigação em Feixes Moleculares da Linha 2 do Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa. São focados aspectos deste processo relacionados com as reacções químicas elementares em que há uma transferência de electrão.

* Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (U.N.L.)

** Departamento de Física do Instituto Superior Técnico (U.T.L.)

INTRODUÇÃO

O processo de formação de pares de iões em colisões moleculares, $A + B \rightarrow A^+ + B^-$ requer, em geral, uma transferência de energia mínima da ordem de alguns eV. Trata-se de um processo de rearranjo electrónico envolvendo a transferência de um electrão na zona de pseudo-cruzamento das superfícies de potencial (A,B) e (A⁺, B⁻). Este pseudo-cruzamento ocorre aproximadamente à distância

$$R_c(\text{Å}) = 14.41/\Delta E \text{ (eV)}$$

sendo ΔE a endoergicidade do processo que corresponde à diferença entre o potencial de ionização, $I(A)$, e a afinidade electrónica, $EA(B)$. Em geral, no que se segue, A, o dador de electrão, é um átomo alcalino e B uma molécula diatómica ou que, em primeira aproximação, se pode considerar como diatómica em face dos fragmentos da dissociação do ião molecular negativo.

A REACÇÃO QUÍMICA E A FORMAÇÃO DE PARES DE IÕES

Nos processos reactivos em que se estabelece uma ligação iónica, a formação de pares de iões corresponde à sua fase inicial. Em termos energéticos, a formação de pares de iões, na maior parte dos casos, aparece na sequência da reacção química. Quando a transferência de energia de translação em energia interna do produto da reacção é suficiente para conduzir à sua dissociação, a reacção como que se vai extinguindo. Noutros termos, a secção eficaz que mede a eficiência da reacção química diminui dando origem à formação de pares de iões com dissociação dos produtos. Sempre que a afinidade electrónica da molécula seja superior à afinidade correspondente à dissociação, a formação de pares de iões tem, no entanto, o seu limiar de aparecimento a energias inferiores, dando nesse caso origem ao ião pai negativo. A Fig. 1 apresenta a situação correspondente à interacção

$K + CH_3I$ em que se reuniram as secções eficazes totais existentes no que respeita aos canais de reacção [1] e de formação de pares de iões [2]. Outros canais, em que a formação do par iónico é um passo intermédio, são, no entanto, possíveis. É o caso da excitação do átomo projectil (processo inverso da extinção de radiação quando se parte do estado excitado) ou dos canais que resultam na excitação da molécula alvo. Por exemplo, no caso da colisão $K + CH_3I$ há evidência dos canais de saída $K(4p) + CH_3I$, $K + CH_3I [n(I) \rightarrow \sigma^*(C-I)]$, $K + CH_3I [n(I) \rightarrow 6s, 7s, \dots]$, $K^+ + (CH_3I)^- [6s^2, 7s^2, \dots]$, etc. [5].

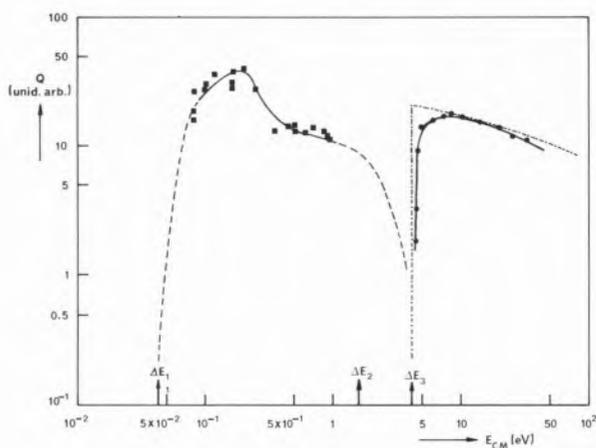


Figura 1

Secções eficazes totais para o sistema $K+CH_3I$ em função da energia de colisão, —■— canal reactivo $KI+CH_3$, —●— canal de formação de pares de iões K^+I+CH_3 , - - - secção eficaz reactiva extrapolada e - - - - - previsão teórica da formação de pares de iões [3]. ΔE_1 representa a estimativa do limiar da reacção química [4], $\Delta E_2=1,6$ eV corresponde ao limiar do estado excitado $K^*(4p) + CH_3I$ e ΔE_3 ao limiar de formação de pares de iões [2]

A interpretação destes processos, que no caso presente se considera limitada à interacção entre três partículas, A, X e Y (em que $B=XY$) baseia-se no estudo de trajectórias em superfícies de potencial $V(r_{AX}, r_{AY}, r_{XY})$. Numa representação a três dimensões escolhe-se muitas vezes um determinado ângulo de aproximação. Por exemplo, para o caso $K + CH_3I$ e considerando uma aproximação em linha, temos na Fig. 2 representadas as superfícies correspondentes aos três estados

de energia mais baixa. Esta previsão baseia-se no comportamento assintótico dos potenciais e no conhecimento dos processos que ocorrem à distância de equilíbrio da molécula, isto é, no vale de entrada.

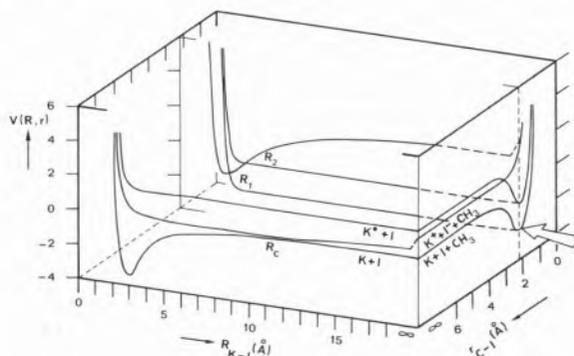


Figura 2

Estimativa das três superfícies de potencial $V(R_{K-I}, r_{C-I})$, de energia mais baixa, $K + CH_3I$, $K^*(4p) + CH_3I$ e $K^+ + CH_3I^-$ a partir dos comportamentos assintóticos e à distância de equilíbrio de CH_3I . Estão indicados os dois cruzamentos, R_1 e R_2 de acesso respectivamente aos canais de formação de pares de iões e de excitação

ASPECTOS DA FORMAÇÃO DE PARES DE IÕES

Nas colisões conduzindo à formação de pares de iões a transferência do electrão pode ocorrer na aproximação ou no afastamento das partículas. Estes dois trajectos, designados respectivamente por iónico e covalente, conduzem a contribuições em ângulos diferenciados e cujos pesos dependem da probabilidade de transição, p , no pseudo-cruzamento. Considerando unicamente os dois estados iónico e covalente, de acordo com Landau e Zener [6,7] tem-se

$$p = \exp \{-2 \pi H_{12}^2(R_c) / \hbar v_r | F_{11} - F_{22} |\}$$

onde $H_{12}(R_c)$ é o termo de acoplamento correspondente ao Hamiltoniano electrónico, $\langle \phi_{ion} | \hat{H}_e | \phi_{cov} \rangle$, v_r é a velocidade radial e F_{11} e F_{22} são as forças correspondentes respectivamente aos potenciais iónico e covalente puros, à sua distância de cruzamento R_c .

O termo H_{12} depende fortemente da distância R_c e pode ser parametrizado [8] na forma $H_{12} = a \exp(-bR_c)$ em que a e b são constantes ajustadas empiricamente.

Ao introduzir as características do ião molecular nesta descrição, verifica-se que, após o salto do electrão, a distância internuclear $(X - Y)^-$ vai aumentando, pelo que a afinidade electrónica cresce rapidamente e, conseqüentemente, também R_c . Assim, existirá uma distância R_{c1} na aproximação e uma distância R_{c2} no afastamento. Esta última, dependendo da velocidade de colisão, traduzirá o comportamento da variação da EA com a distância internuclear. Dadas as dimensões do sistema, R_{c2} tem uma dependência temporal na gama da dezena de fentosegundo (10^{-14} s). Esta dependência será exemplificada na Fig. 3 para o caso do SnCl_4 considerando que poderá dissociar em $\text{SnCl}_3^- + \text{Cl}$ [9]. As energias de colisão que são sensíveis a

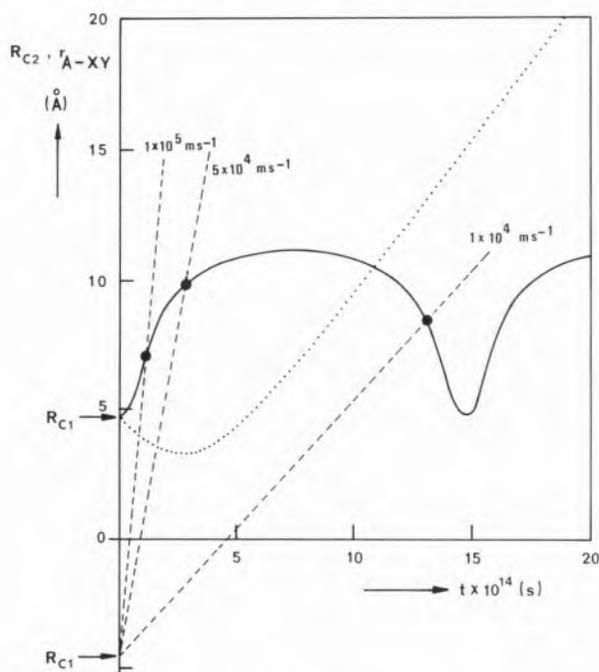


Figura 3

Distância de cruzamento R_{c2} (—) e distância r_{A-XY} (.....) entre o projectil e a molécula alvo em função do tempo de colisão, para o sistema $\text{K} + \text{SnCl}_4$. A captura do electrão dá-se à distância de equilíbrio da molécula neutra o que corresponde, neste caso, à formação de um estado ligado. As linhas rectas a tracejado determinam os pontos de cruzamento R_{c2} para $b=0$ às velocidades indicadas

este aspecto molecular não excedem em geral os 100 eV. Acima desta energia R_{c2} aproxima-se de R_{c1} ficando o anião como que “congelado” devido ao reduzido tempo de colisão em comparação com o seu tempo de vibração.

A FUNÇÃO DE DEFLEXÃO E AS SECÇÕES EFICAZES DIFERENCIAIS PARA A FORMAÇÃO DE PARES DE IÕES

Em geral o desvio angular, θ , encontrado numa dada colisão entre átomos e moléculas neutras, depende fortemente do parâmetro de impacto, b . Para pequenos parâmetros de impacto predominam as forças repulsivas. À medida que b aumenta as forças atractivas evidenciam-se. A um dado valor de b o desvio angular é nulo (glória). Para maiores valores do parâmetro de impacto atinge-se outra importante situação a que corresponde um ângulo máximo de desvio atractivo e que é devido ao facto de todas as forças envolvidas diminuírem com a distância. Este ângulo θ_c é designado por arco-íris atendendo à semelhança da dispersão da luz solar nas gotas de água da atmosfera.

Em termos de função de deflexão, $\Theta(b)$, tem-se $\Theta > 0$ para desvios repulsivos e $\Theta < 0$ para atractivos. Porém, em termos experimentais, os ângulos de desvio são dados pelo módulo de Θ . Quando um só potencial descreve totalmente a interacção a função de deflexão é única. É o caso das interacções elásticas. Como no caso da formação de pares de iões existem dois trajectos em alternativa, o iónico e o covalente, a função de deflexão apresentará dois ramos diferenciados que se unem no máximo parâmetro de impacto possível $b=R_{c1}$. Na Fig. 4 está representada a função de deflexão reduzida ($\tau=E\theta$) para o caso da formação de pares de iões na colisão $\text{K} + \text{CCl}_4$ para uma perda de energia bem definida. A secção eficaz diferencial é dada por

$$\sigma(\theta) = \sum_i (b_i / \text{sen}\theta) \cdot |db_i/d\theta| \cdot P_i$$

onde P_i pode tomar os valores $P_{\text{cov}} = p_1(1-p_1)$ na trajectória covalente e $P_{\text{ion}} = (1-p_1)p_2$ na

trajectória iónica. As contribuições mais importantes para secção eficaz diferencial polar $[\sigma(\theta).\text{sen}\theta]$ serão devidas à zona do ângulo de arco-íris iónico. Classicamente corresponde a uma descontinuidade na secção eficaz diferencial e do ponto de vista dum aproximação quântica ao primeiro máximo da função de Airy. Esta contribuição quando $R_{c2} \gg R_{c1}$ é fortemente ampliada pelo efeito do crescimento da probabilidade, sendo $p_2 = 1$.

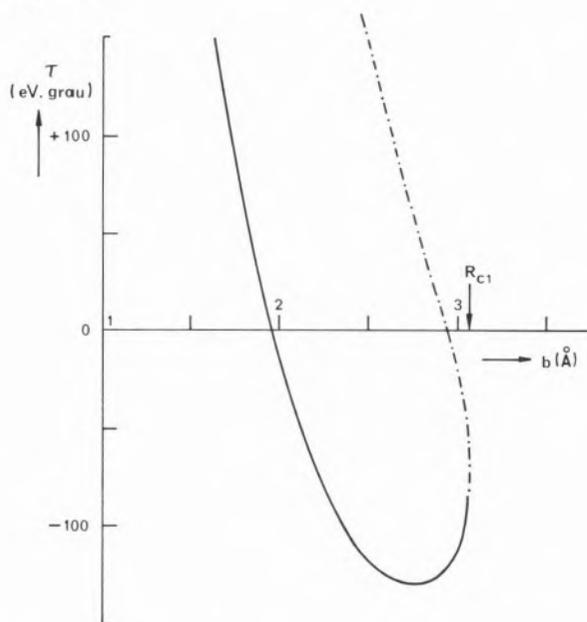


Figura 4

Função de deflexão reduzida para formação de pares de iões no sistema $K + CCl_4$ para uma perda de energia $\Delta E = 4,7$ eV, à energia de colisão de 11,9 eV; ramo iónico (—) e covalente (.....)

No caso das interacções átomo-molécula, a captura de um electrão pela molécula pode efectuar-se numa gama de distâncias intermoleculares centradas em r_{eqX-Y} e é determinada, em primeira aproximação, pela distribuição da densidade de probabilidade do estado vibracional $v=0$, dado ser esse o estado de maior população quando à temperatura ambiente. Ao conjunto de distâncias intermoleculares corresponde uma dada distribuição EA, e consequentemente distribuições de perdas de energia ΔE e de distâncias de cruza-

mento R_{c1} . A secção eficaz diferencial será dada por uma média ponderada de secções eficazes diferenciais obtidas para cada perda. Se as contribuições iónicas para cada valor de perda são muito picadas em torno do respectivo arco-íris, a convolução vai reflectir fortemente a distribuição das perdas de energia a qual corresponde à reflexão da função densidade do estado vibracional $v = 0$ da molécula na curva de potencial do ião molecular negativo. É o caso da interacção $K + CCl_4$ repre-

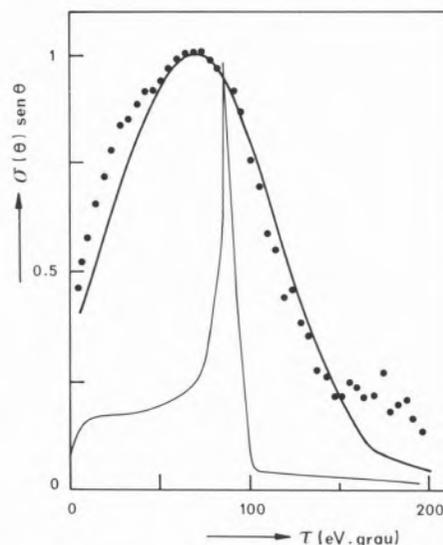


Figura 5

Secção eficaz diferencial experimental para o sistema $K + CCl_4$ à energia de colisão de 11,9 eV (•) e simulação da contribuição iónica (—), a partir da média ponderada das secções eficazes diferenciais correspondentes às várias perdas de energia (.....)

sentada como exemplo na Fig. 5 e que mostra o bom ajuste da simulação da contribuição total iónica com os resultados experimentais. Além de se obterem posições angulares correctas para os arco-íris iónicos, o mesmo modelo reproduz quer as alterações do comportamento global com a variação da energia de colisão, quer a intervenção de átomos alcalinos diferentes como parceiros da colisão. A discrepância observada a pequenos ângulos corresponde à contribuição covalente que não foi incluída no cálculo.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Estes estudos só se tornaram possíveis devido à contribuição de dois factores. O desenvolvimento de técnicas de vácuo capazes de atingirem pressões da ordem dos 10^{-5} Pa e o desenvolvimento de técnicas de produção de feixes moleculares na gama dos eV.

Os elementos típicos de um aparelho de feixe moleculares cruzados estão representados na Fig. 6. Estes aparelhos são basicamente idênticos aos utilizados para o estudo

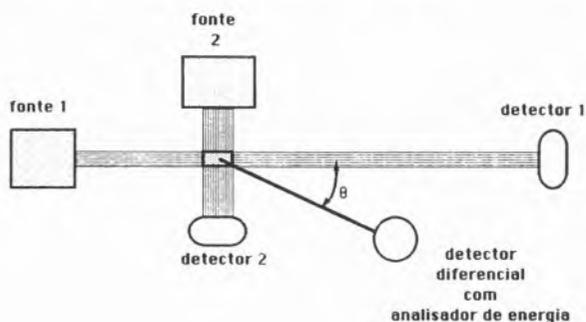


Figura 6

Elementos típicos de um aparelho de feixes moleculares cruzados descrito no texto

de reacções químicas elementares (vide aparelhos de Hershbach e Lee [10]) excepto no que respeita á fonte de feixes neutros hipertérmicos. Nestes aceleradores os feixes atómicos hipertérmicos são obtidos por pulverização catódica ou por troca de carga ressonante. A pulverização catódica produz um feixe de apreciável intensidade na zona dos eV podendo atingir a centena de eV. Requer, no entanto, um selector de velocidades de partículas neutras o que torna esta fonte muito dispendiosa. Em contrapartida a fonte de troca de carga é muito mais simples mas limitada dado que as intensidades que se obtêm são baixas para energias inferiores a 10 eV. Nesta fonte aceleram-se iões atómicos obtidos por ionização em superfície, processando-se a troca de carga numa câmara com o gás do mesmo elemento. A energia é controlada pela aceleração inicial pois trata-se de uma troca

de carga ressonante. Após a troca de carga os iões que não neutralizaram são retirados por via electrostática, passando o feixe a ser constituído pelo feixe hipertérmico e pelo feixe térmico efusivo, o qual não afecta os resultados da experiência dada a gama de energias que possui.

O feixe alvo é em geral de grande intensidade, cruza o feixe rápido a 90 graus e é obtido ou por efusão à temperatura ambiente através de uma placa multicapilar ou por ejeção num sistema de agulheta — colimador (fonte nozzle).

Ambos os feixes são controlados em intensidade utilizando detectores adequados.

O detector diferencial que mede a intensidade em função do ângulo roda, em geral, no plano dos feixes. Este detector tem uma resolução angular suficientemente boa para distinguir os detalhes da secção eficaz diferencial apresentando um ângulo sólido de aceitação que permita medidas num tempo razoável. Em face dos níveis de sinal extremamente baixos com que se trabalha, utilizam-se técnicas de contagem de impulsos na detecção.

Alguns detectores são precedidos de analisadores de energia que permitem seleccionar a perda de energia na colisão.

Dada a complexidade das tarefas a realizar tornou-se imprescindível utilizar sistemas automáticos de aquisição de dados realizados, ou com analisadores multicanal, ou com microcomputadores dedicados.

CONCLUSÕES

Em conclusão, pode-se dizer que as técnicas de feixes moleculares, ainda que tecnicamente complicadas, fornecem medidas de secções eficazes diferenciais em colisões átomo-molécula que revelam a dinâmica molecular em detalhe. Uma comparação com modelos teóricos relativamente simples, permite obter parâmetros com margens de erro muito estreitas.

Na formação de pares de iões — processo que, como se disse, está em parte envolvido na reacção química com transferência de um electrão — as medidas angulares evidenciam pormenores da dinâmica da interacção bem como a sua dependência da energia de colisão, permitindo seguir o fenómeno da formação do ião molecular negativo à escala dos tempos de vibração.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho inclui-se na actividade da Linha de Investigação 2 do Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa do I.N.I.C a quem os autores agradecem as facilidades concedidas. Igualmente se agradecem as contribuições do Hahn-Meitner-Institut em Berlim (RFA), da Universidade de Edimburgo (UK) e da NATO para a realização deste trabalho.

(Recebido, 19 Maio 1987)

REFERÊNCIAS

- [1] M.E. GERSH e R.B. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4661 (1971); **56**, 6131 (1972).
- [2] A.M.C. MOUTINHO, J.A. ATEN e J. LOS, *Chem. Phys.*, **5**, 84 (1974).
- [3] M.M. HUBERS, A.W. KLEYN e J. LOS, *Chem. Phys.*, **17**, 303 (1976).
- [4] A.G. UREÑA e MENZINGER, *Chem. Phys.*, **99**, 437 (1985).
- [5] E.E.B. COWAN, M.A.D. FLUENDY, A.M.C. MOUTINHO e A.J.F. PRAXEDES, *Mol. Phys.*, **52**, 1125 (1984).
- [6] L.D. LANDAU, *Phys. Z. Sowjetunion*, **2**, 46 (1932).
- [7] C. ZENER, *Proc. R. Soc. A*, **137**, 696 (1932).
- [8] A.M.C. MOUTINHO, *Portugal Physica*, **15**, 157 (1984).
- [9] K. LACMANN, M.J.P. MANEIRA, A.M.C. MOUTINHO e U. WEIGMANN, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1767 (1983).
- [10] A.M.C. MOUTINHO, *Boletim da S.P.Q.*, **26**, 9 (1986).

ABSTRACT

Molecular Dynamics on the ion-pair formation

This work presents a short review on the molecular dynamics of ion pair formation in atom-molecule collisions. It is based on scientific results of the Molecular Beams Group, Research Line 2 of the Molecular Physics Center of the Universities of Lisbon. Special attention is paid to the relation of this process to chemical reactions with electron transfer.



STRUCTURAL STUDIES ON NOVEL MIXED METAL CLUSTERS $[MFe_3S_4]$ CORES (M = = Co, Zn and Cd)

The electron transport protein Ferredoxin II (FdII) isolated from *Desulfovibrio gigas*, a sulfate reducing organism, contains a single $[Fe_4S_4]$ cluster. The physico-chemical properties of two stable oxidation states of the cluster have been probed by a wide variety of spectroscopic methods. The studies performed have revealed interesting properties of this structure, demonstrating the simultaneous existence of localized and delocalized valence states in the same cluster. Also the cluster can readily react with Fe^{2+} and be interconverted into a cubane $[Fe_4S_4]$ complex. This conversion process suggested that the $[Fe_4S_4]$ core of FdII can be used as a synthetic precursor for the formation of novel mixed metal clusters of the $[MFe_3S_4]$ type. A new concept of protein-matrix assisted inorganic synthesis is introduced.

1. INTRODUCTION

Iron-sulfur proteins represent a class of proteins which contain non-heme iron bound to sulfur ligands provided by cysteinyl residues of the polypeptide chain and with the exception of rubredoxin [Rd] type proteins, inorganic "labile" sulfur [1]. The study of the structure-function of these proteins has been one of the most active research fields, challenging an ensemble of multidisciplinary sciences, which include Biology, Biochemistry, Chemistry and Physics. The simple constitution of the active center, iron and sulfur, contrasts with the diversified role played by these proteins in key biological oxidation-reduction processes, such as carbon, hydrogen, sulfur and nitrogen metabolism, acting as electron transfer proteins as well as directly interacting with substrates.

Extensive studies have been reported of proteins containing [Rd], $[Fe_2S_2]$ and $[Fe_3S_4]$ and $[Fe_4S_4]$ clusters (see Fig. 1).

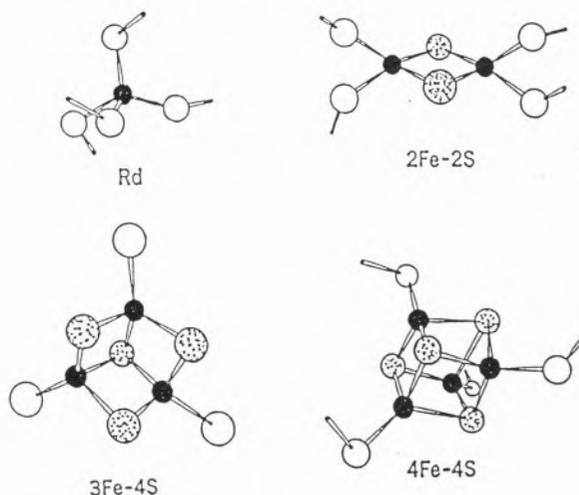


Fig. 1

Simple iron-sulfur clusters — Basic structures.

● - iron, ○ - S-cysteinyl residue, ⊕ - "labile" sulfur

In certain cases the proteins or enzymes under study contained one of these clusters. More frequently, however, these clusters are associated with other prosthetic groups such as hemes, flavins, molybdenum, vanadium,

selenium, thiamine diphosphate and chlorophyll, or different types of iron-sulfur clusters are found in the same protein. The discovery of the basic $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ structure was relatively recent [2-3] and the subsequent observation of the possibilities of conversion of the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core into a $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ one [4] have opened new research fields.

2. *DESULFOVIBRIO GIGAS* $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ FERREDOXIN II

Ferredoxin II (FdII) from *Desulfovibrio gigas* (*D. gigas*) is an electron transfer protein isolated as a tetramer of identical subunits of known amino-acid sequence. Each monomer has a molecular mass of approx. 6,000 daltons, and consists of 57 amino-acids, including six cysteinyl residues [5]. Each subunit contains a trinuclear iron-sulfur cluster, of the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ type.

Although high resolution X-ray crystallography data is not yet available, spectroscopic [2] and chemical data [6] suggest a cubane structure such as those observed for the $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ clusters, with one iron site unoccupied. This is supported by an average Fe-Fe distance of 0.27 nm (typical of cubanes) which was deduced from extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) studies [7]. Furthermore, cluster conversion experiments have demonstrated the possibility of accommodation of a fourth iron atom into the trinuclear iron structure with the subsequent formation of a $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ core [4].

The clusters in the four subunits are equivalent and magnetically non-interacting. Thus, FdII is considered as a protein of molecular mass of 6,000 daltons containing a single $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ cluster.

The spectroscopy data of FdII is very similar to that reported for other proteins containing trinuclear cluster, such as aconitase, ferredoxin from *Azotobacter vinelandii* (*A. vinelandii*), *D. gigas* hydrogenase, *D. desulfuricans* (ATCC 27774) hydrogenase and ferredoxin from *Thermus thermophilus* (*T.*

thermophilus) [8-10]. With the exception of aconitase (which is difficult to obtain enriched in ^{57}Fe) all other proteins contain at least one other type of iron-sulfur cluster in addition to the trinuclear center. This leaves FdII as the protein of choice, providing a unique opportunity for the study of cluster *per-se* and the cluster interconversion process. The protein has a low molecular weight and contains only one type of cluster and the quality of preparations is excellent: EPR integrations are quantitative and no iron impurities are detected. Also the homogeneity of the preparation in terms of metal center enables to explore the interconversion chemical pathway in a more diversified way in order to introduce an extrametal in a $[\text{FeS}]$ core (see below).

3. $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ CORE — A MIXED VALENCE COMPOUND IN THE REDUCED STATE

The cluster of FdII can be stabilized in two oxidation states. In the oxidized form the cluster has an electronic spin $S = 1/2$ and exhibits a correspondent fairly isotropic EPR signal centered around $g = 2.02$.

A typical EPR spectrum taken at 8 K is shown in Figure 2. The increase in spin rela-

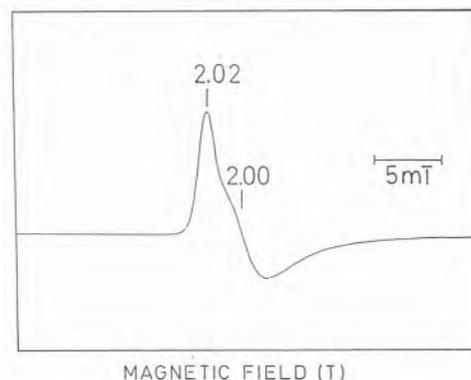


Fig. 2

EPR spectrum of oxidized (native) *D. gigas* Fd II, 180 μM in monomer. Spectrum recorded at the following instrument setting: microwave power 30mW, frequency 9.218 GHz, modulation amplitude 4 G, temperature 8 K and gain 1250

xation rate at high temperatures makes the signal too broad to be detected above 16 K. This EPR spectrum could be fitted with Gaussian line-shapes 1.5, 3.5 and 8.0 mT at g -values 2.02, 2.00 and 1.97 respectively. Quantitation against Cu(II)-EDTA standard gaves (0.97 ± 0.012) spins per 3Fe atoms. Iron quantitation yielded an average value of 3.01 ± 0.15 irons per minimal molecular weight [2].

By combining EPR and Mössbauer studies we have demonstrated that FdII is spectroscopically pure and contains a single $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ cluster per monomeric unit. Mössbauer spectra taken at $T > 40$ K (in the limite of fast electronic spin relaxation) exhibit one sharp quadrupole doublet (Fig. 3-A) with quadrupole splitting $\Delta E_Q = 0.54$ mm/s and isomer shift $\delta = 0.27$ mm/s. The spectral linewidth (0.28 mm/s) indicates that the three iron atoms yield the same spectrum at 77K. These parameters are typical of Fe^{3+} ions in a tetrahedral environment of thiolate ligands. At 4.2 K the electronic spin fluctuates slowly and the Mössbauer spectrum exhibits three distinct magnetic components (not shown, see ref. [2]). Attempts have been made do decompose the spectrum into three subcomponents using a

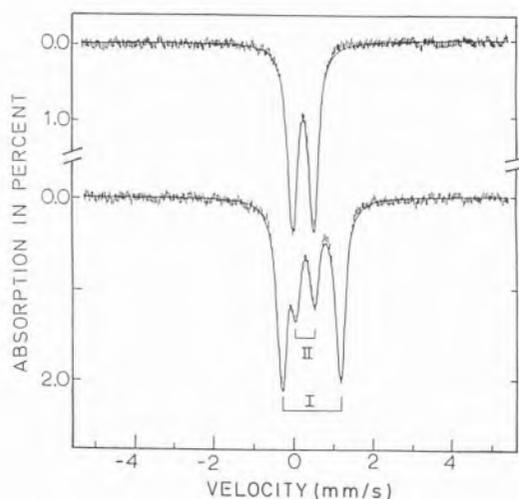


Fig. 3

Zero-field Mössbauer spectra of the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ cluster of *D. gigas* FdII

A — Spectrum of the oxidized form at 77 K ($S=1/2$)

B — Spectrum of the reduced form at 4.2 K ($S=2$)

spin Hamiltonian with an effective $S = 1/2$ [2], which results from antiferromagnetic coupling of three high-spin ferric rubredoxin type ($S_1 = S_2 = S_3 = 5/2$) ions.

Reduction by one electron, $E_m = -130$ mV (vs. NHE) yield a state with integer cluster spin. Magnetic Circular Dichroism (MCD) studies showed that the reduced state has a spin $S = 2$ [11] in agreement with the Mössbauer predictions. Recently we were able to detect $\Delta m_s = 4$ EPR transitions, at around $g = 12$ [12].

At 4.2 K (zero-field) the Mössbauer spectrum of the reduced cluster exhibits two quadrupole doublets (Fig. 3-B) with intensity ratios 2:1. The more intense doublet, representing two iron sites (site I) has $\Delta E_Q(\text{I}) = 1.47$ mm/s and $\delta(\text{I})=0.46$ mm/s. The second doublet (site II) has $\Delta E_Q(\text{II}) = 0.52$ mm/s and $\delta(\text{II})=0.32$ mm/s. These values suggest that the iron atom associated with doublet (II) is high-spin ferric in character, similar to the iron sites in oxidized FdII. The parameters of doublet I indicate a formal oxidation state between +2 and +3 (see Footnote). The two iron atoms of doublet I share equally the electron that enters the cluster upon reduction. Thus site I comprises two irons at the oxidation level $\text{Fe}^{+2.5}$. The reduced core is an example of a mixed valence compound with one localized site (the Fe^{3+} in site II) and a delocalized iron-pair.

This is the simplest iron cluster to exhibit this equal sharing of an electron by more than one iron site — a feature in common with $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ clusters [13].

4. MIXED METAL CLUSTERS — CUBANE CLUSTER WITH A $[\text{MFe}_3\text{S}_4]$ CORE, $M = \text{Fe, Co, Zn}$ and Cd

We have previously shown that the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core present in *D. gigas* Fd II can be interconverted into a cubane structure $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$. This facile conversion occur upon incubation of the protein with an excess of Fe^{2+} in the presence of a reducing agent (e.g. dithiothrei-

tol). A summary of the interconversion pathways as well as the potentialities of the method for specific labelling an iron-sulfur core was previously discussed [14]. Combination of ^{57}Fe isotopic enrichment and specific introduction of a fourth iron atom into the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core produces different isotopic labelled clusters.

The facility of the $[\text{Fe}_3\text{S}_4] \rightarrow [\text{Fe}_4\text{S}_4]$ conversions has suggested that one may be able to incorporate other metals in the vacant site of $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core (see Fig. 4) and then generate a series of novel clusters.

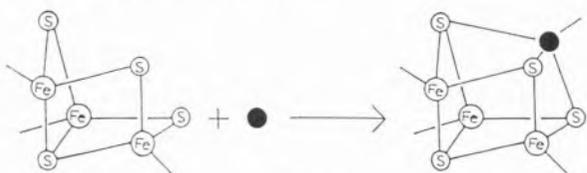


Fig. 4

Conversion of an $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ into a $[\text{MFe}_3\text{S}_4]$ cluster ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ and Cd)

● - represents the added metal to the vacant site of the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ site

D. gigas FdII containing a single $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ cluster (enriched and unenriched in ^{54}Fe) was used as the starting material (synthetic precursor). The first derivative synthesized was the $[\text{CoFe}_3\text{S}_4]$ core. Cobalt(II) ion was introduced into a mixed metal cluster, assuming a paramagnetic configuration ($S=3/2$) in the further site of a cubane structure. The cobalt derivative was prepared after anaerobic incubation of the native 3Fe cluster for 6-10h in the presence of dithionite, dithiothreitol and cobalt(II) nitrate (sulfite ion was not required) followed by chromatographic purification steps [15].

The combination of metal analysis, EPR and Mössbauer measurements clearly indicate that a cubane like structure is formed: $[\text{CoFe}_3\text{S}_4]$. Metal analysis of different preparations yields Co: Fe; $(3.0 \pm 0.10): 1$.

The newly formed cluster was studied in the oxidized and reduced states. In the oxidized state the cluster exhibits an $S=1/2$ EPR signal with g -values at $g_x+1.82$, $g_y+1.92$ and

$g_z=1.98$ (g -values obtained after spectral simulation (Fig. 5, upper panel). The well resolved ^{59}Co hyperfine lines at the g_z line ($A_z \sim 4.4$ mT) are also broadened by ^{57}Fe isotopic substitutions indicating that Fe and Co share a common unpaired electron (Fig. 5, lower panel).

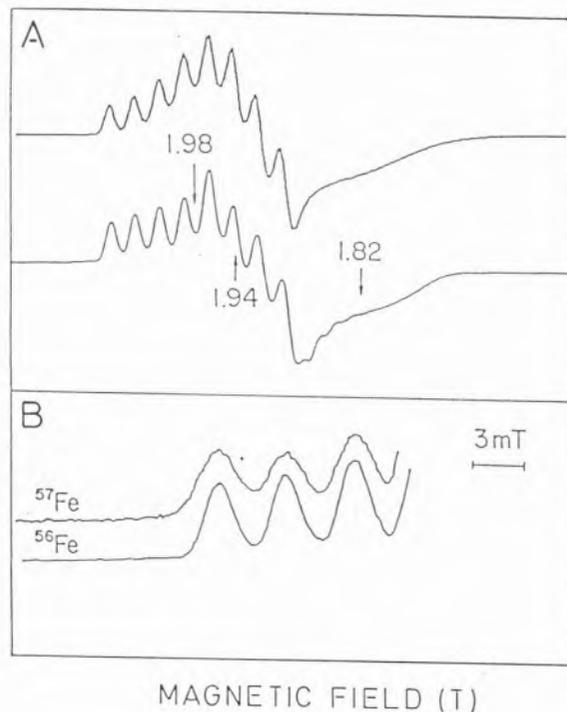


Fig. 5

X-band EPR spectrum of oxidized $[\text{CoFe}_3\text{S}_4]$ cluster.

A — Cluster containing ^{56}Fe isotope. Temperature 40 K, microwave power 0.5 mT. The top spectrum represents a simulation. Spectral parameters are indicated in the text

B — Expanded view of the low field portion of the 40 K spectra using samples containing ^{56}Fe ($I=0$) and ^{57}Fe ($I=1/2$) isotopes

Upon one electron reduction ($E_m = -220$ mV, vs. NHE) the cluster as an integer spin ($S>0$) as indicated by Mössbauer measurements at strong applied fields and no EPR signals have been yet observed. The Mössbauer spectrum of the oxidized cluster exhibits at 4.2 K two distinct spectral subsites with an intensity ratio 2:1, indicating that the three iron atoms reside in the same cluster. The isomer shifts, δ (one iron site) = 0.35 and δ (two iron site) = 0.44 suggest the presence of a Fe^{3+} site and again a delocalized pair [15]. Our unpu-

blished data indicates that upon one electron reduction the third iron is formally Fe^{2+} .

The $[\text{CoFe}_3\text{S}_4]$ cluster yields highly resolved spectroscopic data and its formation was a useful probe for testing this proposed synthetic approach. However the paramagnetism of the cobalt site does not simplify the overall problem of the foursite cluster magnetism. The introduction of a metal with a full d-shell (e.g. Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ga^{3+}) would be more advantageous in this respect. The procedure of converting a $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core into a $[\text{ZnFe}_3\text{S}_4]$ one is simple [16]. After a preliminary reduction step for instance, with dithionite) the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ cluster is incubate with an excess (typically 10 fold) of zinc nitrate. The prepared cluster can then be studied directly or after anaerobic chromatographic purification. Full conversion is achieved and the best ratios Zn:Fe were 1.3:3.

The incubated product (reduced) is EPR-active yielding the spectrum shown in Fig. 6. The observed resonances at $g=9.8$, 9.3 , 4.8 and 4.3 belong to a system with $S=5/2$. This spectrum shows ^{57}Fe hyperfine broadening when ^{57}Fe enriched samples are used.

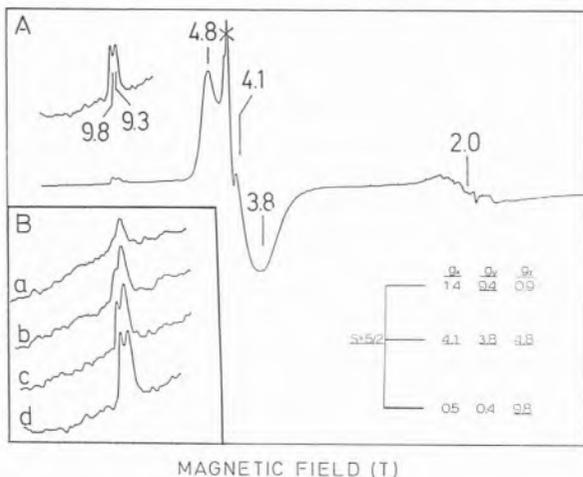


Fig. 6

X-band EPR spectrum of reduced $[\text{ZnFe}_3\text{S}_4]$ cluster recorded at 9 K. Other experimental conditions: microwave power 0.1 mW and modulation amplitude 1 mT. In the Figure are indicate the energy lines and g -values associated with a $S=5/2$ system for $D<0$ and $E/D=0.25$. D and E are zero field splitting parameters. Insert B shows an expanded view of the $g=9-10$ region at variable temperatures (a — 40 K, b — 29 K, c — 20 K and d — 9 K)

In Fig. 6 we indicate the predicted g -values associated with the three Kramer doublets for a negative value of zero field splitting ($D<0$) and $E/D=0.25$, for a $S=5/2$ system. Variable temperature studies showed that the $g_z=9.8$ resonance belong to the ground state (see Fig. 6-insert) and that $D\sim-2.7\text{ cm}^{-1}$ (this value was calculated in the 8—15 K temperature range [15]. Upon mild oxidation with a redox dye (gallocyanin, $E_m\sim-30\text{ mV}$, vs. NHE) the EPR signals disappear and reappeared quantitatively upon re-reduction with dithionite.

The Mössbauer studies performed in this cluster are not yet complete but the data obtained so far is quite informative. The 4.2K spectrum (at this temperature only the lowest Kramer doublet is populated) consists of two spectral components with an intensity ratio of 2:1 (see Fig. 7) [16]. Doublet I (one iron

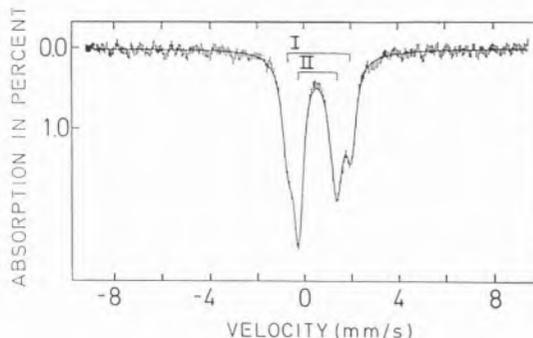


Fig. 7

Mössbauer spectrum of ^{57}Fe enriched reduced $[\text{ZnFe}_3\text{S}_4]$ cluster at 50 K

intensity) has $\Delta E_Q=2.7\text{ mm/s}$ and $\delta+0.62\text{ mm/s}$, suggesting a FeS_4 site with slightly smaller d-electron density than a typical ferrous FeS_4 complex. This site appears to be a trapped valence Fe^{2+} . The two iron site (doublet II) have $\Delta E_Q=1.6\text{ mm/s}$ and $\delta+0.52\text{ mm/s}$. These parameters suggests again a delocalized $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pair, as observed for the reduced $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core, but with a slightly higher ferrous character as indicated by the value of δ .

With this information we can assign the formal oxidation states involved: two Fe^{2+} , one Fe^{3+} , and, being a Kramer system ($S=5/2$), the

zinc site must be divalent. Incorporation of the zinc atom at the vacant site of the $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ core implies a previous reduction step of the cluster plus an extra electron for metal incorporation.

We have now preliminary evidence for the incorporation of Cd^{2+} , which yields a similar $S=5/2$ system under reducing conditions.

5. CONCLUSIONS

The described protein — matrix — assisted inorganic synthesis provides an interesting pathway for the formation of novel mixed-metal clusters. A renewed interest in this field arises from:

- i) possibility of forming new biocatalysts with unexpected properties;
 - ii) introducing of a site into a cubane structure with different magnetic properties enabling the exploration of magnetism in valence — delocalized systems as well as simplifying the spectral analysis;
 - iii) synthesis of relevant model compounds via the formation of mixed metal cubane structures containing other metals like molybdenum, vanadium, nickel; and
 - iv) potential interest for specifically modifying a $[\text{FeS}]$ core in a complex enzyme.
- During the last three years important discoveries have been made indicating the importance of mixed metal clusters as active sites of enzymes. Relevant examples are the CO-dehydrogenase [17] (NiFe mixed metal cluster) and nitrogenase [18] (VFe mixed metal clusters, in addition to the more conventional MoFe cofactor previously described).

ACKNOWLEDGEMENTS

I am indebted to my colleagues that contributed with valuable discussions and experimental contributions: Drs. I. Moura, K. Surerus, V. Papaefthymiou, E. Münck, J. LeGall and A. V. Xavier, and Ms. M. Martinez for careful typing this manuscript. This work was supported by INIC, JNICT, CEE-BAP Program and NATO.

ABBREVIATIONS

EPR — Electron Paramagnetic Resonance
MCD — Magnetic Circular Dichroism
EXAFS — Extended X-Ray Absorption Fine Structure
Fd — Ferredoxin
Rd — Rubredoxin

(Received, 1st October 87)

NOTE ADDED IN PROOF:

The crystal structure of oxidized FdII from *D. gigas* has been recently determined and refined at 1.7 Å resolution. The folding of the polypeptide chain was determined. The single $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ cluster is similar to a $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ cluster, but lacks one Fe atom and is coordinated to three cysteinyl residues (Cy—8, —14 and —50). Cys —11 is not bound to the cluster and the two additional cysteinyl residues (18 and 42) form a disulfide bridge.

Ref. C. R. Kissinger, E. T. Adam, L. H. Jensen and J. Legall (1989) FEBS Lett. 244, 447-450.

The values of isomer shift (δ) are useful oxidation state markers. Rubredoxin is a prototype of mononuclear Fe^{3+} and Fe^{2+} in tetrahedral cysteine-sulfur environment. Typical values are $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.25$ mm/s and $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.65$ mm/s, using *D. gigas* rubredoxin as an example [19].

REFERENCES

- [1] A. V. XAVIER, J. J. G. MOURA, I. MOURA, *Structure and Bonding*, **43**, 187 (1981).
- [2] B. H. HUYHN, J. J. G. MOURA, I. MOURA, T. A. KENT, J. LEGAL, A. V. XAVIER, E. MÜNCK, *J. Biol. Chem.*, **255**, 3242 (1980).
- [3] M. K. EMPTAGE, T. A. KENT, B. H. HUYHN, J. RAWLINGS, W. M. ORME-JOHNSON, E. MÜNCK, *J. Biol. Chem.*, **255**, 1793 (1980).
- [4] J. J. G. MOURA, I. MOURA, T. A. KENT, J. D. LIPSCOMB, B. H. HUYHN, J. LEGALL, A. V. XAVIER, E. MÜNCK, *J. Biol. Chem.*, **257**, 6259 (1982).
- [5] M. BRUSCHI, E. C. HATCHIKIAN, J. LEGALL, J. J. G. MOURA, A. V. XAVIER, *Biochim. Biophys. Acta*, **449**, 275 (1976).
- [6] H. BEINERT, personal communication.
- [7] M. R. ANTONIO, B. A. AVERILL, I. MOURA, J. J. G. MOURA, W. M. ORME-JOHNSON, B.-K. TEO, A. V. XAVIER, *J. Biol. Chem.*, **257**, 6646 (1982).
- [8] H. BEINERT, A. J. THOMSON, *Arch Biochem. Biophys.*, **222**, 333 (1983).
- [9] H.-J. KRÜGER, B. H. HUYHN, P. O. LJUNGDAHL, A. V. XAVIER, D. V. DERVARTANIAN, I. MOURA, H. D. PECK, JR., M. TEIXEIRA, J. J. G. MOURA, J. LEGALL, *J. Biol. Chem.*, **257**, 14620 (1982).

- [10] B. H. HUYNH, D. S. PATIL, I. MOURA, M. TEIXEIRA, J. J. G. MOURA, D. V. DERVARTANIAN, M. H. CZECHOWSKI, B. C. PRICKRIL, H. D. PECK, JR., J. LEGALL, *J. Biochem.*, **162**, 795 (1987).
- [11] A. J. THOMSON, A. E. ROBINSON, M. K. JOHNSON, J. J. G. MOURA, I. MOURA, J. LEGALL, *Biochim. Biophys. Acta*, **670**, 93 (1981).
- [12] V. PAPAETHYMIU, J.-J. GIRERD, I. MOURA, J. J. G. MOURA, E. MÜNCK, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4703 (1987).
- [13] E. MÜNCK, T. A. KENT, *Hyperf. Inter.*, **27**, 161 (1987).
- [14] J. J. G. MOURA, in: "Iron Sulfur Protein Research". ed. H. Matsubara, *et al.*, Japan Sci Soc. Press, 1986, pp. 149-164.
- [15] I. MOURA, J. J. G. MOURA, E. MÜNCK, V. PAPAETHYMIU, J. LEGALL, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 349 (1987).
- [16] K. K. SURERUS, E. MÜNCK, I. MOURA, J. J. G. MOURA, J. LEGALL, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3805 (1987).
- [17] S. W. RAGSDALE, H. G. WOOD, W. E. ANTHOLINE, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **82**, 6811 (1985).
- [18] R. L. ROBSON, R. R. EADY, T. H. RICHARDSON, R. W. MILLER, M. HAWKINS, J. R. Postgate, *Nature*, **322**, 388 (1986).
- [19] I. MOURA, B. H. HUYNH, R. P. HAUSINGER, J. LEGALL, A. V. XAVIER, E. MÜNCK, *J. Biol. Chem.*, **255**, 2493 (1980).

RESUMO

Estudos Estruturais em Novos Agregados Metálicos Mistos [MFe₃S₄] (M=Co, Zn e Cd)

A Ferredoxina II (Fd II) é uma proteína de transferência electrónica, isolada a partir do *Desulfovibrio gigas*, um organismo redutor de sulfato, e contém um único agregado metálico do tipo [Fe₃S₄]. As propriedades físico-químicas do agregado têm sido estudadas por técnicas espectroscópicas variadas. Estes estudos revelaram propriedades interessantes desta estrutura, demonstrando a existência simultânea de valências localizada e deslocalizada no mesmo centro metálico. Por reacção com Fe²⁺, este agregado pode ser convertido num complexo cubano do tipo [Fe₄S₄]. Este processo de conversão sugeriu que o agregado [Fe₃S₄] presente na Fd II pode ser usado como um precursor para a síntese de novos agregados metálicos mistos do tipo [MFe₃S₄]. Introduce-se assim um novo conceito de síntese inorgânica assistida facilitada por uma matriz proteica.



A ÁGUA EM INTERFACES ELECTRIFICADAS

A existência de solvente interfacial com propriedades eventualmente distintas das suas propriedades em solução é discutida com base na dependência no excesso superficial de carga da entropia de formação e nas características de adsorção de compostos epímeros.

Um dos aspectos essenciais na compreensão da cinética de reacções de eléctrodo e das propriedades da dupla camada é o conhecimento da distribuição dos diversos componentes da solução electrolítica, no espaço e no tempo, na vizinhança da superfície do eléctrodo. De relevante significado é a estrutura do componente mais abundante, i.e. o solvente, na interfase eléctrodo-solução, onde a mediação da superfície é afectada pelo estado eléctrico, caracterizado pelos valores das variáveis electroquímicas tais como a carga ou potencial.

Várias estratégias têm sido desenvolvidas para obter informações sobre o solvente na camada interfacial que, por ordem crescente de dificuldade, se podem agrupar, de acordo com Rangarajan em [1]:

a) Determinação de propriedades médias respeitantes ao solvente, nomeadamente o valor da diferença de potencial devida aos dipolos, a distribuição de potencial electrostático, a entropia de formação da interfase e a correlação entre algumas destas propriedades e a natureza e estrutura do metal e do solvente.

b) Propriedades estruturais, em particular a natureza da ligação química na interfase.

c) Propriedades moleculares entre as quais se incluem a energia de ligação solvente-superfície, o momento dipolar e a polarizabilidade efectivas.

Vários têm sido os procedimentos pelos quais se têm feito observações de propriedades médias do solvente em interfases electroquímicas, nomeadamente quando aquele é a água. De um modo geral podem identificar-se dois campos experimentais: um relacionado com a determinação de coeficientes de temperatura de propriedades interfaciais [2], o outro utilizando os diferentes aspectos de adsorção orgânica para inferir propriedades do solvente interfacial [3-4-5].

Os coeficientes de temperatura da tensão interfacial, γ , da capacidade diferencial da dupla camada, C , e do potencial de carga zero, pcz , permitem descrever o efeito do campo eléctrico sobre a distribuição orientacional dos dipolos de água e desse modo con-

cluír sobre a existência de orientações preferenciais a diferentes valores da carga eléctrica acumulada. De igual modo, e na ausência de adsorção específica, o coeficiente de temperatura do potencial de carga nula permite postular a existência de interações específicas dos dipolos de água com o material do eléctrodo, não dependentes da carga eléctrica [6]. É possível mostrar-se que a entropia de formação da interfase pode ser calculada utilizando coeficientes de temperatura da tensão interfacial [7-8] ou da capacidade diferencial da dupla camada [8-9], através de:

$$S^*_{\sigma} - S^*_{\sigma=0} = - \int_{\sigma=0}^{\sigma} \left(\int_{\sigma=0}^{\sigma} (\partial(1/C)/\partial T)_{m,\sigma} d\sigma + (\partial(\Delta\Phi_S^{Hg})/\partial T)_{\sigma=0} \right) d\sigma$$

em que $\left(\frac{d\Delta\Phi_S^{Hg}}{dT}\right)_{\sigma=0}$ é o coeficiente de temperatura da diferença de potencial Galvani através da interfase quando $\sigma=0$, isto é, no pcz. Na ausência de adsorção específica iónica e de adsorção orgânica (por exemplo soluções aquosas de NaF [7]) a entropia de formação da interfase depende de um modo quase parabólico da densidade de carga eléctrica acumulada (fig. 1). Os aspectos mais importantes deste resultado são a existência de um máximo de entropia de formação S^* , para

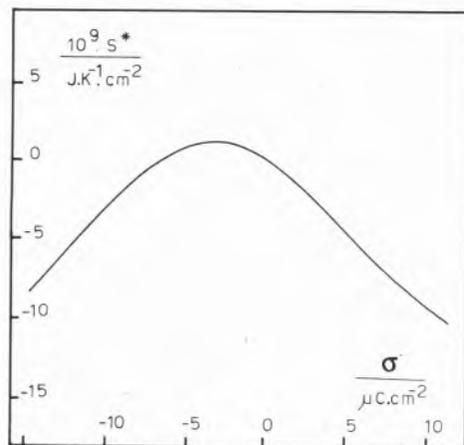


Figura 1

Entropia de formação, S^* , da interfase Hg/ solução aquosa de NaF

valores negativos de σ ($\cong -4\mu\text{C cm}^{-2}$) e o acentuado decréscimo de entropia observado quando se aumenta a densidade de carga, positiva ou negativa. A explicação proposta [8-9] consiste em admitir que na presença de campos eléctricos elevados as moléculas de água se encontram orientadas na interfase, com os dipolos alinhados com o campo eléctrico. A passagem da orientação dominante quando a carga é positiva para a orientação oposta quando a carga do eléctrodo é negativa ocorre com a diminuição da intensidade do campo aplicado, permitindo que um maior

número de moléculas de água possam ter diferentes orientações na interfase, o que, logicamente, faz aumentar a entropia de formação. Na total ausência de campo eléctrico, isto é, para $E_{\sigma=0}$, verifica-se que S^* não é máximo, sendo tal extremo observado somente para um valor negativo de carga. Estes dois factos sugerem que a $E_{\sigma=0}$ existe uma orientação preferencial das moléculas de água, resultante de uma interacção específica com o metal, cuja anulação requer uma quantidade de energia extra. O facto dessa energia ser fornecida por uma densidade de carga negativa sugere que a orientação preferencial das moléculas de água corresponde a uma posição do dipolo de tal modo que o seu pólo negativo fica adjacente ao metal. A água interfacial terá assim uma estrutura mais próxima da água na solução, algures entre -4 e $0\mu\text{C cm}^{-2}$ já que é conhecido que para a formação de ligações de H, presentes na água, é necessária uma distribuição apropriada das moléculas. Este modelo de distribuição de moléculas de água na interfase Hg/solução, proposto com base na análise da dependência da entropia de formação, na ausência de adsorção, foi também verificado quando existiam espécies adsorvidas na interfase. As figuras 2, 3 e 4 mostram, respectivamente, a influência da adsorção de iões

cloreto [10] de tiourea [11] e ureia [12] na dependência da entropia de formação com a carga eléctrica. A presença na interfase de qualquer daquelas espécies não altera significativamente os aspectos gerais da influência da carga eléctrica na entropia de formação. De salientar é, somente, o deslocamento do valor da carga correspondente ao máximo de

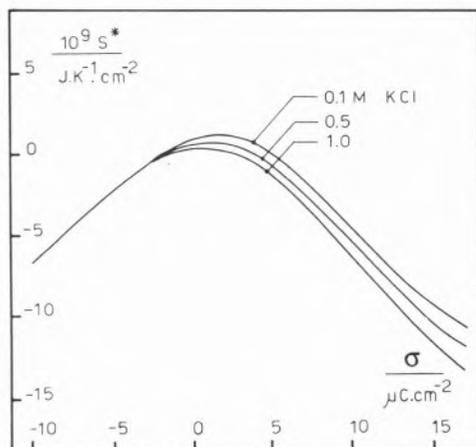


Figura 2

Influência da concentração de íões cloreto na entropia de formação da interfase Hg/ solução aquosa de KCl

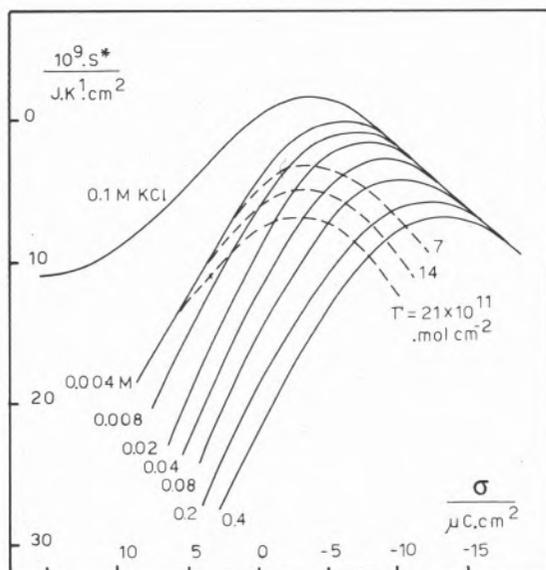


Figura 3

Entropia de formação da interfase Hg/ solução aquosa de tiourea e KCl 0.1M

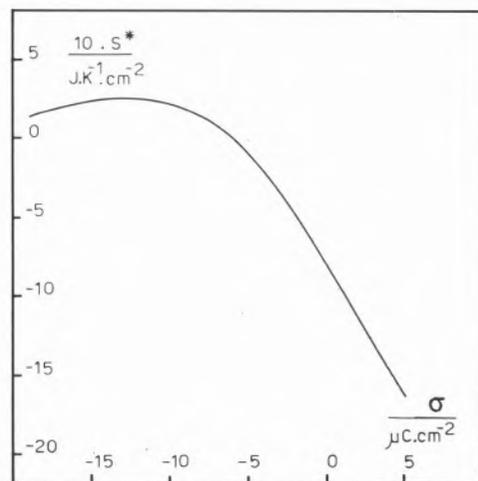


Figura 4

Entropia de formação da interfase Hg/ solução aquosa de ureia e NaCl 1M

entropia e a diminuição de S^* com o aumento da quantidade adsorvida na interfase. A diminuição de S^* observada para soluções mais concentradas, p. ex. em tiourea, é consequência do valor negativo da entropia de adsorção desse composto ($\cong -50 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) [10] que, ao adsorver, fica com uma orientação mais ou menos constante na interfase, resultante da interação entre o grupo $>C=S$ e o Hg. Todavia, tal deslocamento do máximo não é devido a uma alteração do comportamento das moléculas de água, como se pode observar quando se analisa a dependência de S^* em σ , mantendo constante a quantidade de espécie adsorvida. As linhas a tracejado na figura 3 mostram que, quando a quantidade de tiourea adsorvida é constante, o comportamento de S^* é idêntico ao observado na ausência de substância orgânica, com um máximo ao mesmo valor de densidade de carga, isto é, a $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$.

O valor do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero pode ser considerado como suporte experimental do modelo proposto em que se admite a existência de orientações preferenciais dos dipolos da água resultantes, não só do campo eléctrico aplicado, mas também da existência de interações específicas da molécula de água com o

metal. O coeficiente de temperatura de $\Delta\Phi_s^M$ está relacionado com o coeficiente de temperatura do potencial originado pela distribuição de dipolos das moléculas de solvente através de [3]:

$$\left(\frac{d\Delta\Phi_s^M}{dT}\right)_{\sigma=0} = \frac{dE_{\sigma=0}}{dT} + \frac{dE^{Ref}}{dT} = \frac{d\Phi'}{dT} + \left(\frac{dg_{(dip)}}{dT}\right)_{\sigma=0} \quad [2]$$

em que $\frac{d\Phi'}{dT}$ é o coeficiente de temperatura do trabalho de extracção electroquímico dos electrões do metal, $\frac{dE^{Ref}}{dT}$ é o coeficiente de temperatura do eléctrodo de referência utilizado numa célula isotérmica, $g_{(dip)}$ é o potencial criado pela distribuição dos dipolos, $\Delta\Phi_s^M$ é o denominado potencial Galvani de interfase. Na hipótese, altamente provável, de que o coeficiente de temperatura do trabalho de extracção seja muito pequeno comparado com o outro termo da eq [2], o sinal de $\frac{d(\Delta\Phi_s^M)}{dT}$ resulta do sinal de (dg_{dip}/dT) estando, portanto, relacionado essencialmente com a queda de potencial devida a dipolos preferencialmente orientados. Admitindo que o principal efeito de um aumento de temperatura é aumentar o grau de desordem na distribuição de dipolos na interfase, um valor positivo de $\frac{d(\Delta\Phi_s^M)}{dT}$

indica que na ausência de campo eléctrico e de adsorção específica, g_{dip} se torna mais positivo, isto é, um maior número de moléculas de água adquire orientações que não são as correspondentes a ter o átomo de oxigénio mais perto do metal. Na última coluna da tabela 1 indica-se o valor do coeficiente de temperatura do potencial Galvani para a interfase Hg/solução aquosa o qual é positivo. Tal significa que existe uma orientação preferencial das moléculas de água em que o pólo negativo do dipolo se encontra junto do eléctrodo quando $\sigma=0$.

A influência da natureza e estrutura do metal sobre as propriedades do solvente tem recebido recente atenção [13-17] e na tabela 1 tam-

Tabela 1

Valores do coeficiente de temperatura do potencial de carga zero para diferentes eléctrodos monocristalinos de ouro em contacto com soluções de $HClO_4$

	Au(111)	Au(100)	Au(110)	Au(210)	Hg
$HClO_4/mM$	10	10	12.5	10	NaF
$dE_{\sigma=0}/dT$ mVK^{-1}	$2,3 \pm 0,1^{13,14}$	$1,0 \pm 0,1^{17}$	$0,8 \pm 0,1^{16}$	$0,5 \pm 0,1^{15}$	$0,57 \pm 0,1$

bém se encontram os valores dos coeficientes de temperatura do potencial Galvani para as interfaces formadas no contacto Au (monocristalino)/solução aquosa [15-16]. Todos os valores, obtidos através da dependência na temperatura do potencial do mínimo de capacidade em soluções diluídas de $HClO_4$, fig. 5, são positivos, o que indica que na ausência de

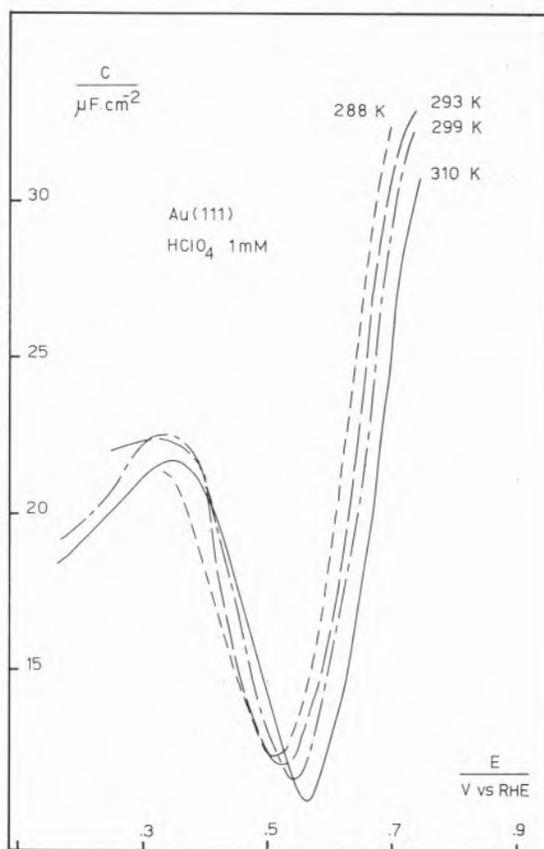


Figura 5

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Au(111)/ solução aquosa de $HClO_4$

campo eléctrico a interacção das moléculas de água com o Au é idêntica à verificada com o Hg [6], isto é, existe também uma interacção não electrostática da água com o ouro. Verifica-se ainda uma dependência dessa interacção com a estrutura cristalográfica da superfície do metal, pois que o coeficiente de temperatura do potencial Galvani varia entre arranjos atómicos mais densos (111) e arranjos menos densos (100).

A influência da natureza e estrutura do metal na entropia de formação é evidenciada na figura 6, em que se representa a entropia de formação da interfase Au (210)/sol. aq. [15]. A dependência de S^* em σ não é tão caracteristicamente parabólica, mas sugere a existência de um máximo para valores de σ mais negativos que $-4\mu\text{C cm}^{-2}$ o que traduz uma interacção das moléculas de água com o ouro mais forte que com o mercúrio, tal como é sugerido pelos valores dos coeficientes de temperatura do potencial Galvani.

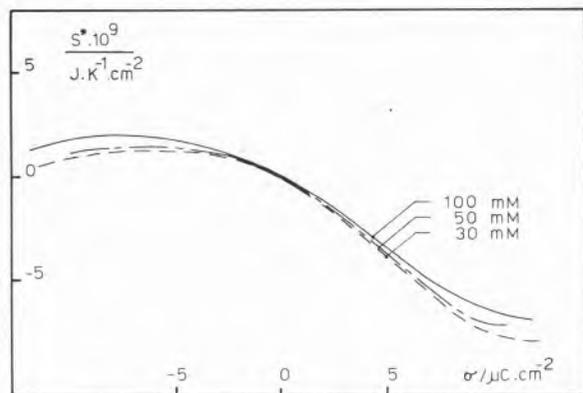


Figura 6

Entropia de formação da interfase Au(210)/ solução aquosa de HClO_4

A outra linha de observação das propriedades da água interfacial tem sido o estudo da adsorção de moléculas orgânicas, já que tal processo representa a simples substituição das moléculas de água adjacentes do eléctrodo por moléculas do soluto orgânico. Vários são os processos segundo os quais o estudo da adsorção orgânica permite estabelecer rela-

ções com as propriedades do solvente, nomeadamente a medição das variações de pcz com a quantidade de substância orgânica adsorvida [3], a descrição da interfase como uma solução cujas propriedades são correlacionadas com as propriedades da solução inicial [18] e a comparação das características de adsorção na interfase metal/solução com a adsorção na interfase ar/solução [4]. Este aspecto foi utilizado por Frumkin [19] para dividir os compostos orgânicos em dois grandes grupos: um, englobando a quase totalidade dos compostos orgânicos e cujo comportamento na interfase ar/solução era idêntico ao seu comportamento na interfase metal/solução para $E_{\sigma=0}$, e um outro grupo, contendo a sacarose, a ureia, a tioureia, o ácido tartárico e mais recentemente a glicina, que tem comportamentos opostos nas duas interfaces referidas, isto é, baixam a tensão interfacial no máximo electrocapilar do Hg e fazem subir a tensão superficial das respectivas soluções. As razões propostas para este comportamento atípico são:

- i) a existência de interacções específicas desses compostos com o Hg, tal como se verifica no caso da tioureia e, em menor escala, com a ureia, ou
- ii) a existência de uma estrutura da água na interfase Hg/solução diferente da existente na interfase ar/solução, a qual desempenha um papel importante na adsorção de alguns compostos, parecendo não exercer qualquer influência noutros.

Parsons e Peat [5], após o estudo da adsorção de alguns açúcares em Hg, concluíram que as variações observadas nas características de adsorção desses compostos poderiam ser devidas a interacções com a estrutura do solvente interfacial, tal como havia sido inicialmente proposto por Frumkin, e que justificariam as diferenças observadas para a adsorção de, por exemplo, a sacarose e a xilose.

Para aprofundar este tema iniciou-se o estudo sistemático da adsorção, em Hg, de poliois epímeros, cuja única diferença estrutural reside numa posição da cadeia, tal como se

mostra na figura 7, onde estão representadas as estruturas do manitol, sorbitol e dulcitol. O manitol difere do sorbitol no carbono 2, e o dulcitol difere do sorbitol no carbono 4. Apesar da semelhança estrutural estes compostos interactuam diferentemente com a água, quando em solução, em resultado do qual apresentam consideráveis diferenças de solubilidade.

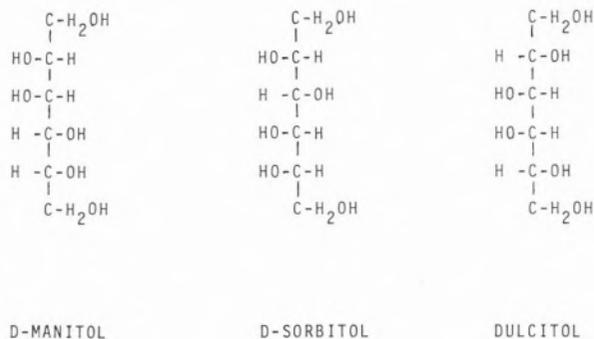


Figura 7

Estrutura do Manitol, Sorbitol and Dulcitol

As figuras 8, 9 e 10 apresentam as curvas de capacidade diferencial-potencial das interfaces formadas no contacto das soluções de manitol, sorbitol e dulcitol com Hg, para diferentes concentrações de soluto. Basicamente, as curvas para o manitol e o sorbitol são idênticas às obtidas por Peat and Shannon [20], no estudo preliminar que efectuaram. Todavia, os resultados representados nas figuras correspondem a um intervalo de potencial mais largo provavelmente devido a utilização de NaCl como electrólito de suporte. A competição da adsorção dos iões cloreto parece não ser significativa já que as curvas obtidas são idênticas às obtidas por Peat et al. usando como electrólito de suporte NaF. A extensão do intervalo de potencial estudado revela que as curvas para o manitol e dulcitol são praticamente coincidentes com as do electrólito de suporte, para valores bastante negativos do potencial, enquanto que para as soluções de sorbitol, para os mesmos valores de potencial, se observa uma subida da capacidade desenvolvendo-se num pico

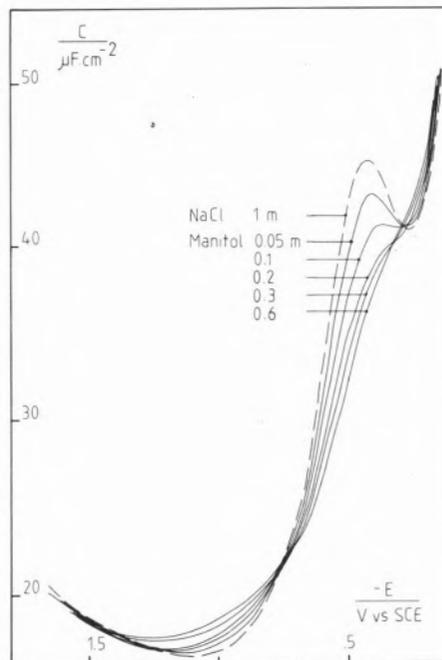


Figura 8

Capacidade diferencial da interface Hg/ Manitol em NaCl 1M

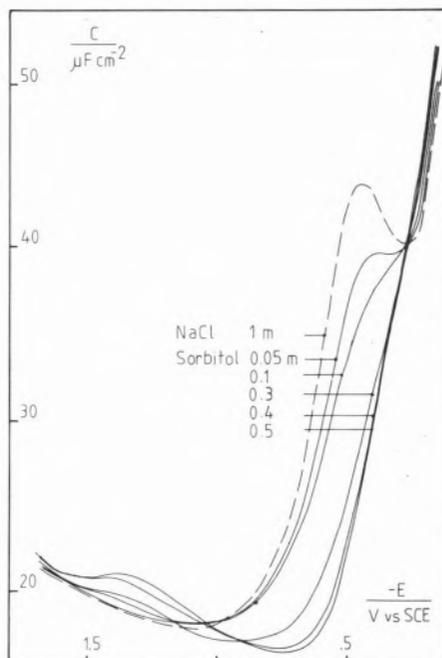


Figura 9

Capacidade diferencial da interface Hg/ Sorbitol em NaCl 1M

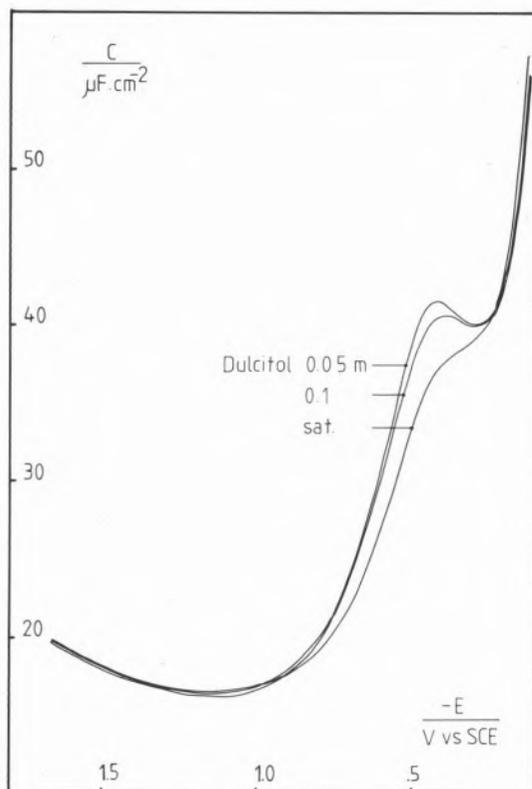


Figura 10

Capacidade diferencial da interface Hg/Dulcitol em NaCl 1M

arredondado, mais notado nas soluções mais concentradas.

A análise termodinâmica dos resultados encontra-se em progresso e, de momento, apenas se podem estabelecer relações qualitativas entre as características de adsorção dos três compostos estudados, nomeadamente:

- As curvas de capacidade para o manitol e dulcitol são similares às obtidas para a ureia [21], não apresentando os aspectos "orgânicos" típicos, particularmente a existência de picos de adsorção e desadsorção.
- Verifica-se, para os três compostos, que a capacidade para $E\sigma=0$ diminui com o aumento da concentração, sendo mais acentuada a diminuição no caso do sorbitol.
- Manitol e dulcitol, epímeros do sorbitol, têm curvas de capacidade, praticamente idênticas à mesma concentração, mas significativamente diferentes das observadas para o sorbitol.
- A baixas concentrações, 0,05 M, a comparação das curvas de capacidade para os três

compostos, fig. 11, sugere que o sorbitol adsorve mais fortemente que o manitol e este mais que o dulcitol, ordem que contraria a das respectivas solubilidades.

Acrescente-se, que para além dos cuidados habituais tidos com a pureza das soluções, utilizando compostos recristalizados de outros de qualidade "para fins bioquímicos", averiguou-se qual o efeito que cada um tinha sobre o outro através da capacidade diferencial da mistura. Os resultados obtidos e indicados na fig. 11, permitem concluir que a presença de

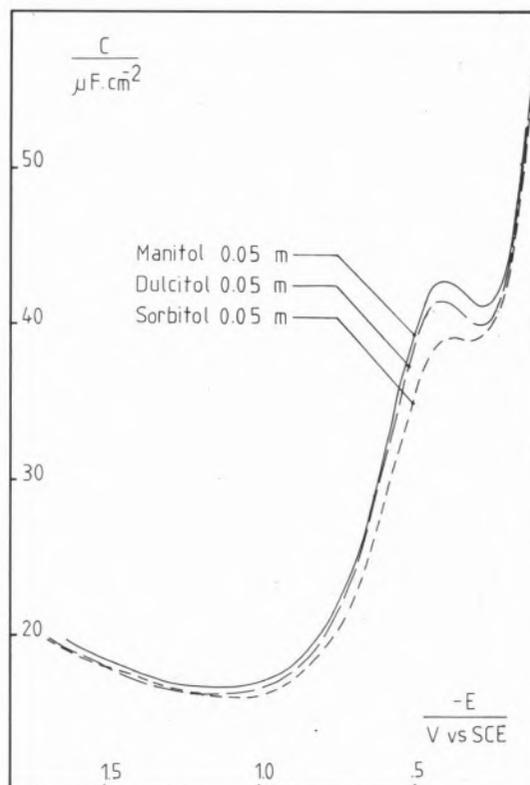


Figura 11

Comparação das curvas de Capacidade Diferencial em soluções de igual concentração em cada um dos compostos manitol, sorbitol and dulcitol

sorbitol em soluções de cada um dos outros isómeros é evidenciada por alterações sensíveis nas curvas de capacidade, reflectindo as características das curvas obtidas em soluções com sorbitol puro. Assim, os resultados obtidos para o manitol e dulcitol indicam que as respectivas soluções não estavam contamina-

das em sorbitol. A presença de contaminações de manitol ou dulcitol nas soluções de sorbitol não é detectável nas curvas de capacidade diferencial.

Estudou-se também o efeito de variações de temperatura sobre a capacidade diferencial e os resultados obtidos, figs. 12, 13 e 14, são qualitativamente idênticos aos observados para outros compostos orgânicos, por exemplo, a ureia. Podem identificar-se dois domínios de potencial, separados por um ponto isobético, onde os coeficientes de temperatura têm sinais opostos, se bem que a grandeza desses coeficientes varie de solução para solução e de composto para composto. Tal sugere a existência de contribuições diferentes de cada um dos componentes na interfase para a entropia de formação.

Em conclusão poder-se-á dizer, nesta fase de análise e interpretação dos resultados, que as importantes variações observadas no comportamento de adsorção do sorbitol e dos seus

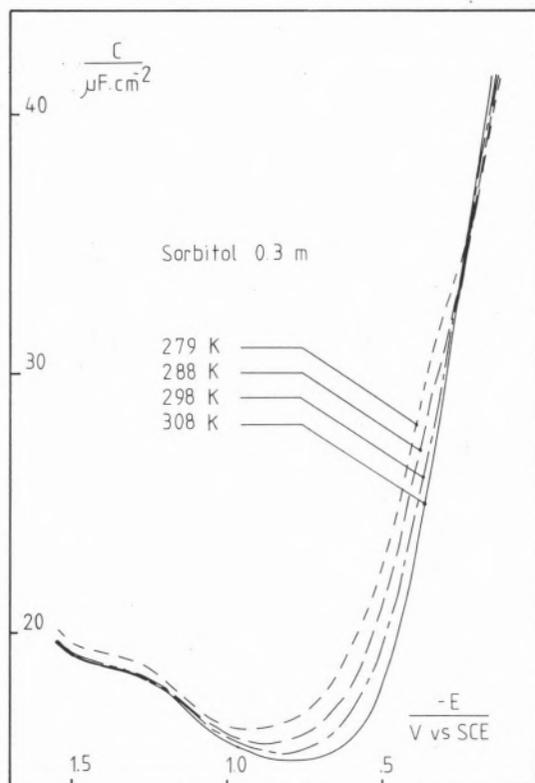


Figura 12

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Hg/ Sorbitol 0.3 M em NaCl 1M

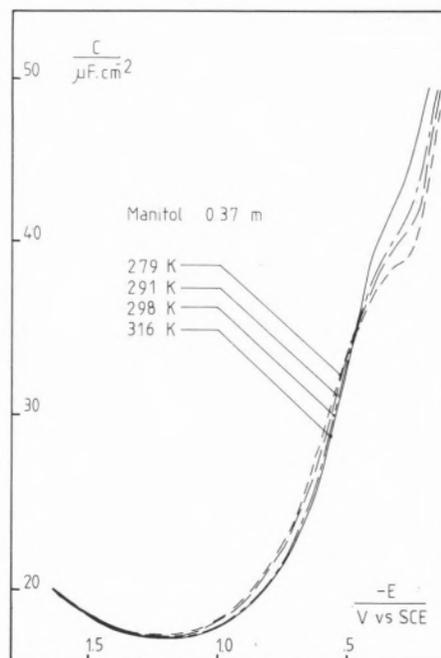


Figura 13

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Hg/ Sorbitol 0.3 M em NaCl 1M

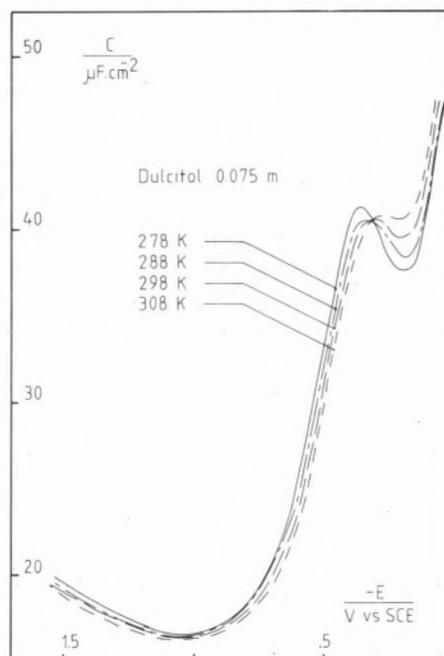


Figura 14

Efeito da temperatura na capacidade diferencial da interfase Hg/ Dulcitol 0.075 M em NaCl 1M

estereoisómeros, manitol e dulcitol, podem ser devidas à existência de pequenas diferenças de estrutura da água interfacial. Não é todavia de excluir a possibilidade de tais variações serem o resultado de efeitos de solvatação em solução ou da existência de interações específicas com o metal. A análise termodinâmica em curso poderá permitir clarificar o problema que é bastante relevante, mesmo do ponto de vista aplicado, já que estes compostos são usados frequentemente em bioquímica com fins totalmente distintos.

(Recebido, 15 Outubro 1987)

REFERENCES

- [1] S. K. RANGARAJAN, "Specialist Reports on Electrochemistry", vol. 7, *The Chemical Society*, 1980, p203.
- [2] M. A. HABIB in "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. J.O.'M; BOCKRIS and B. E. CONWAY, Plenum Press, N.Y., 1977, vol. 12, p131.
- [3] S. TRASATTI in "Trends in Interfacial Electrochemistry", ed. A. F. Silva, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986, p25.
- [4] R. PARSONS and R. PEAT, "J. Research Inst. for Catalysis", Hokkaido University, Japan, **28**(3), 321 (1980).
- [5] R. BENNES, *J. Electroanal. Chem.*, **105**, 85 (1979).
- [6] J. E. B. RANGLES, K. S. WHITELEY, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1509 (1956).
- [7] J. A. HARRISON, J. E. B. RANGLES, D. J. SCHIFFRIN, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 359 (1973).
- [8] H. D. HURWITZ and C. V. D'ALKAINE, *J. Electroanal. Chem.*, **42**, 77 (1973).
- [9] G. J. HILLS and S. HSIEH, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 289 (1975).
- [10] A. F. SILVA, PhD Thesis, Southampton, England, 1981.
- [11] G. J. HILLS and F. SILVA, *Can. J. Chem.*, **59**, 1853 (1981).
- [12] F. SILVA, unpublished results.
- [13] A. HAMELIN, R. PARSONS and F. SILVA, Abstracts of the ISE, Erlangen, W. Germa, 1984.
- [14] A. HAMELIN, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 303 (1986).
- [15] A. HAMELIN, L. STOICOVICIU and F. SILVA, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 107 (1987).
- [16] A. HAMELIN, L. STOICOVICIU and F. SILVA, *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 283 (1987).
- [17] F. SILVA, M. J. SOTTOMAYOR and A. HAMELIN, Abstracts of the International Conference on "Structure and Dynamics of the Solid/Electrolyte Interface", Berlin, 1986.
- [18] D. MOHILNER, H. NAKADOMARI and P. MOHILNER, *J. Phys. Chem.*, **81**, 244 (1977).
- [19] A. N. FRUMKIN, *Ergebniss Exakt. Naturwiss.*, **7**, 564 (1928).
- [20] R. PEAT and S. SHANNON, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 229 (1983).
- [21] F. SILVA and R. M. BARBOSA, *Porugaliae Electrochimica Acta*, **4**, 49 (1986).

ABSTRACT

The existence of an interfacial solvent with properties different from those in the bulk solution is discussed using the dependence on the interfacial charge density of the entropy of formation of the interphase and on the adsorption behaviour of isomer organic compounds.



A CINÉTICA E O MECANISMO DAS REACÇÕES DE SOLVÓLISE DOS HALOGENETOS DE BUTILO TERCIÁRIO

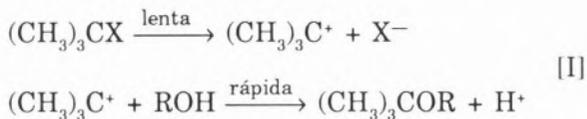
— Recentes avanços —

A classificação mecanística $S_N1 - S_N2$ apresentou como padrões de comportamento as reacções de solvólise dos halogenetos de alquilo. No decurso dos anos 50, todavia, surgiu uma nova proposta de um mecanismo de ionização sequencial — o mecanismo de par-iónico — a fim de satisfazer algumas dificuldades interpretativas. No que respeita às solvólises dos halogenetos de butilo terciário, porém, apenas vinte anos depois foi formulada a hipótese da reacção não se dar por um mecanismo elementar.

A análise dos valores directamente observados nas experiências cinéticas conduziram-nos a propor um mecanismo de três etapas com três velocidades específicas significativas, cuja importância relativa depende do halogeneto, do solvente e da temperatura em estudo.

1. OS PRIMEIROS MECANISMOS

Deve-se a Hughes e Ingold [1], em 1935, a primeira proposta mecanística para as reacções de solvólise dos halogenetos de alquilo. Segundo estes investigadores, os halogenetos de alquilo terciário em solventes hidroxílicos comportam-se de acordo com o seguinte esquema:

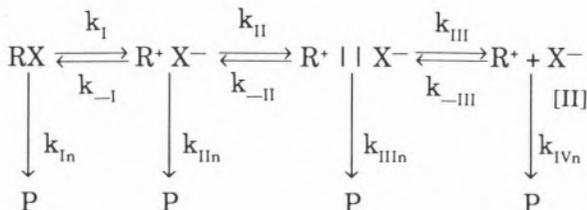


em que R é um grupo alquilo, ou um átomo de hidrogénio no caso do solvente ser a água. Este mecanismo — substituição nucleofílica unimolecular (S_N1) — admite que a velocidade total da reacção é dada pela velocidade do primeiro passo, estando, pois, a actuação do meio no passo determinante restringida ao efeito de solvatação.

Durante os anos 50, os halogenetos de alquilo, e os de butilo terciário em particular, foram dos compostos mais seleccionados para estudos cinéticos de efeito de solvente, uma vez assumido o mecanismo reaccional com a simplicidade descrita.

Nem uma proposta mecanística posterior à de Hughes e Ingold, datada de 1956 e devida a Winstein e col. [2] — mecanismo de par-iónico — veio modificar, de imediato esta situação, como veremos.

No mecanismo de par-iónico, que na sua forma mais geral traduz-se pelo seguinte esquema:

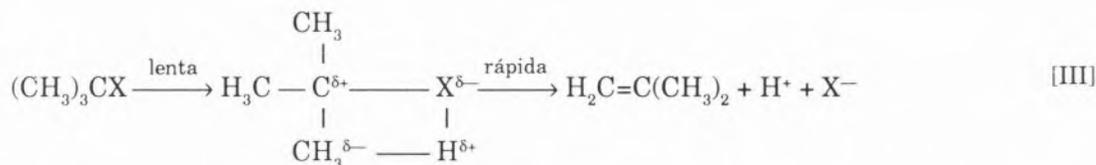


os produtos da reacção podem originar-se directamente do halogeneto inicial, RX, do par-iónico íntimo, R^+X^- , do par-iónico sepa-

rado por solvente, $R^+||X^-$ ou, ainda, do par de iões, $R^+ + X^-$.

Este mecanismo foi introduzido na tentativa de explicar a diminuição da velocidade específica com a extensão da reacção detectada em algumas solvólises, o que era feito admitindo vários passos com significado cinético. Em relação às solvólises dos halogenetos de butilo terciário, contudo, a velocidade específica observada foi tomada coincidente com k_1 . Em consequência, a diferença de considerar este mecanismo ao invés de S_N1 para estas reacções é de carácter puramente interpretativo: o passo determinante da velocidade, segundo Winstein, é o de ionização enquanto que, segundo Hughes e Ingold, a ionização e a dissociação do substrato são indescerníveis.

Outras propostas mecanísticas foram posteriormente sugeridas, o mecanismo de "quatro centros", de Rudakov [3], em 1962, por exemplo, mas cuja probabilidade de existência, pelo menos em solventes polares, tem sido criticada:



Em qualquer dos casos e até 1969, porém, não foi posta em causa a hipótese do mecanismo das reacções de solvólise dos halogenetos de butilo terciário terem um único passo cineticamente significativo.

Mas a evolução técnica, à qual correspondeu um acentuado aumento na precisão dos valores de velocidade específica, determinados experimentalmente, veio trazer sérias dúvidas quanto à interpretação anterior.

2. OS OBJECTIVOS

Na Tabela 1, que não pretende ser exaustiva, mostra-se implicitamente a alteração gradual dos objectivos do estudo destas reacções de solvólise ao longo dos anos. Exemplificou-se com a reacção do cloreto de butilo terciário

Tabela 1

Solvólise de *t*-BuCl

Solvente	Técnica	T/ °C	Data	Ref.
(H ₂ O — EtOH)	titulimetria	25	1935	[4]
(H ₂ O — MeOH)	"	25	1937	[5]
(H ₂ O — Acetona)	potenciometria	25	1946	[6]
MeOH	titulimetria/ /condutimetria	25,30	1954	[7]
(H ₂ O — Acetona)	condutimetria	25	1955	[8]
MeOH	titulimetria	25,50	1957	[9]
H ₂ O/MeOH/EtOH/ /i - PrOH/ t - BuOH	titulimetria/ /condutimetria	25	1959	[10]
H ₂ O	condutimetria	[0,25]	1961	[11]
MeOH	"	[3,53]	1962	[12]
MeOH	"	[15,40]	1966	[13]
H ₂ O	"	[0,35]	1969	[14]
t - BuOH	"	[27,60]	1976	[15]
Glicol/Glicerol	"	[25,60]	1979	[16]
H ₂ O	"	[0,50]	1980	[17]
i - PrOH	"	[25,60]	1980	[18]
H ₂ O	"	25	1982	[19]
MeOH/EtOH/PrOH/ BuOH/PeOH	"	[25,60]	1984	[20]

em solventes hidroxílicos puros à pressão normal. Menciona-se a técnica utilizada na determinação de k e o intervalo de temperatura do estudo efectuado. Sempre que o solvente aparece como misto, entre parênteses, significa que foram obtidos valores de velocidade específica extrapolados para o solvente sublinhado.

A análise deste quadro conduz à sua divisão em três períodos distintos: até cerca de 1960, os anos 60 e de 75 a 85.

De 1935 a 1960

Na primeira fase há predominio da utilização da técnica titulimétrica, cuja precisão não atinge a da condutimétrica quando convenientemente utilizada; os estudos repor-

tam-se, em geral, a uma temperatura única, 25° C de preferência, para mais eficazmente serem comparados valores de velocidade específica em diferentes solventes. A água constituía o solvente de interesse primário, uma vez que, em paralelo, muitos trabalhos estavam a ser desenvolvidos sobre a sua estrutura.

Os anos 60

Este último objectivo estendeu-se também ao 2.º período — a década de 60. Para além da água, cuja complexidade estrutural parecia dominar também a cinética no seu seio, foi o metanol o solvente mais escolhido: a sua constante dieléctrica é ainda elevada e a formação e destruição de ligações de hidrogénio, bidimensionais, e conseqüente interacção com o substrato mais facilmente compreensíveis que as tridimensionais da água.

Outro factor a assinalar neste período, e no que se lhe seguiu, foi o do abandono quase completo de outras técnicas que não a condutimétrica.

Já nos finais dos anos 40, Ingold observara que “uma maior compreensão de um sistema químico deve ser possível se forem conhecidas funções cinéticas de activação com adequada precisão”.

Os anos 60 foram a época áurea de cálculo das funções termodinâmicas de activação, com relevo especial para a capacidade calorífica; daí, os estudos de intervalos de temperatura alargados, uma vez conseguida a evolução técnica indispensável.

Convém referir, a propósito, que o cálculo de funções termodinâmicas de activação carece, não só, de valores de velocidade específica de alta precisão, mas também, de rigor matemático na sua obtenção, uma vez que a Teoria do Estado de Transição e o formalismo termodinâmico a ela associado apenas fornecem equações diferenciais e, como tal, admitem

como possíveis várias expressões analíticas para a relação de *k* com *T*:

$$\begin{array}{c} \boxed{k = \frac{kT}{h} K^*} \\ \downarrow \\ \Delta^* G = -RT \ln K^* \\ \swarrow \quad \searrow \\ \Delta^* S = - \left(\frac{\partial \Delta^* G}{\partial T} \right)_p \quad \Delta^* H = \Delta^* G - T \left(\frac{\partial \Delta^* G}{\partial T} \right)_p \\ \downarrow \\ \Delta^* C_p = \left(\frac{\partial \Delta^* H}{\partial T} \right)_p \end{array}$$

O desenvolvimento de métodos estatísticos, quer sob o ponto de vista teórico quer de aplicação, facultado pelo enorme progresso expresso nas potencialidades dos modernos computadores, tornou viável cálculos que algumas décadas atrás seria inoportáveis. Por outro lado, contudo, a vertigem da possibilidade de obtenção fácil da derivada de ordem *n*+1 pode conduzir a resultados com total ausência de significado.

$\Delta^* C_p$ resulta de uma segunda derivada de $\ln k$ em relação a *T*, e pode mesmo dizer-se de uma terceira, tendo sido a primeira em relação ao tempo, pois *k* é obtido a partir do coeficiente angular de uma recta traçada com os valores experimentais, quer se utilize a lei cinética de 1.ª ordem ou qualquer dos métodos de intervalo de tempo constante adequados, Guggenheim ou Kezdy-Swinbourne [21]:

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

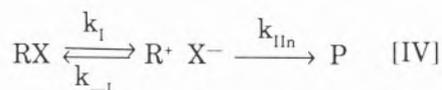
$$\ln | \chi_{t+\Delta t} - \chi_t | = \text{cte} - kt$$

$$\ln \chi_t = \text{cte} + e^{k \Delta t} \ln \chi_{t+\Delta t}$$

χ representa uma propriedade do sistema reaccional linearmente relacionada com a concentração de um reagente ou produto da

reação e Δt , um intervalo de tempo constante.

Como já foi dito, a água foi o solvente mais largamente estudado. Não é, então, de estranhar que tenha sido através da hidrólise que nasceu a primeira hipótese mecanística que pôs em jogo a interpretação anterior de passo-único com significado cinético. De facto, valores de Δ^*C_p altamente negativos para a hidrólise do cloreto de butilo terciário explicados até 1969, principalmente por Robertson e col. [22], em termos de fenómenos de solvatação diferenciados do estado inicial e de transição, vão ser justificados por Albery e Robinson [14] admitindo que na cinética desta reação dois passos do mecanismo de par-iónico de Winstein, aos quais correspondem k_1 , k_{-1} e k_{11n} , têm significado cinético:



Aplicando o princípio do estado estacionário verifica-se que a reação se comporta como se fosse de primeira ordem sendo a velocidade específica observada uma composição daquelas três:

$$k_{obs} = \frac{k_1 \cdot k_{11n}}{k_{-1} + k_{11n}}$$

A partir desta expressão obtém-se:

$$\Delta^* C_{p_{obs}} = \Delta^* C_{p_1} + \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{11n}} (\Delta^* C_{p_{11n}} - \Delta^* C_{p_{-1}}) - \frac{k_1 k_{11n}}{(k_{-1} + k_{11n})^2} \cdot \frac{(\Delta^* H_{11n} - \Delta^* H_{-1})^2}{RT^2}$$

onde a terceira parcela é uma pseudo-capacidade calorífica que contribuirá sempre negativamente para a capacidade calorífica de activação observada.

De 1975 a 1985

Retornando ao quadro inicial podemos agora caracterizar um terceiro período, entre os anos 75 e 85, aproximadamente. A nota saliente é, agora, a da extensão do estudo de intervalos de temperatura alargados a outros solventes: álcoois normais, ramificados e poliálcoois com o objectivo de, através da análise de funções termodinâmicas de activação, testar a adequação dos mecanismos anteriormente sugeridos.

Na generalidade, os valores de Δ^*C_p mostram-se substancialmente diferentes de zero. De entre três hipóteses básicas explicativas:

- (i) Passo único não arrheniano
- (ii) Vários passos arrhenianos
- (iii) Vários passos não arrhenianos

às quais devemos honestamente associar uma quarta:

- (iv) Δ^*C_p sem significado cinético

a escolha é difícil, se não impossível.

De 1985 a ?

A possível confirmação de uma ou várias daquelas hipóteses implica "o retorno às origens". Assim aconteceu a partir de 1984: a análise minuciosa dos valores susceptíveis de medida directa.

Descreve-se, em seguida, através de dois exemplos,

— a solvólise de *t*-BuBr em PrOH a 45 °C —
Figura 1

e

— a solvólise de *t*-BuI em MeOH a 40 °C —
Figura 2

as conclusões e o modelo mecanístico que propomos [23].

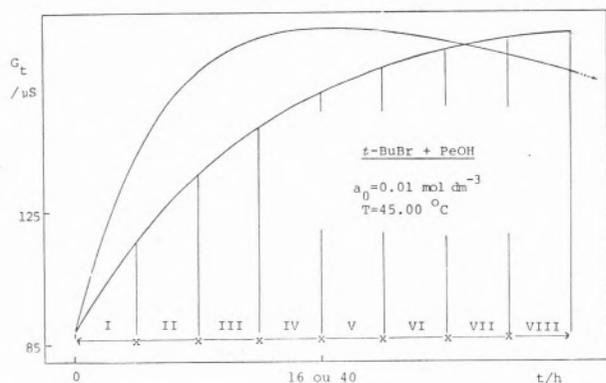


Figura 1

 Solvólise de *t*-BuBr em PeOH

Para cada reacção traçaram-se duas curvas correspondendo cada uma delas a uma diferente escala de tempo.

Verifica-se que a condutância, após ter atingido um falso equilíbrio, decresce. A determinação da velocidade específica, que aqui foi efectuada usando o método de Kezdy-Swinbourne, em zonas onde esse decréscimo não é visualmente detectável, mostra, contudo, a sua influência: *k* aumenta após um período inicial em que se mantém aproximadamente constante (Tabela 2).

Valores anteriormente determinados,

$$k_{45}(t\text{-BuBr} + \text{PeOH}) = 2.64 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ [24]}$$

$$k_{40}(t\text{-BuI} + \text{MeOH}) = 7.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ [12]}$$

mostram-se claramente afectados por aquele fenómeno.

A hipótese de existência de uma reacção consecutiva consumidora dos iões H^+ e X^- , levou-nos a considerar as seguintes três vias:

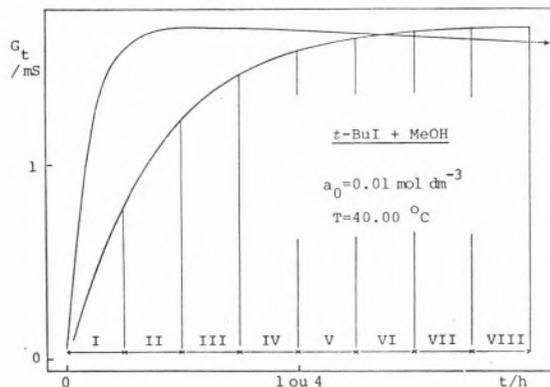
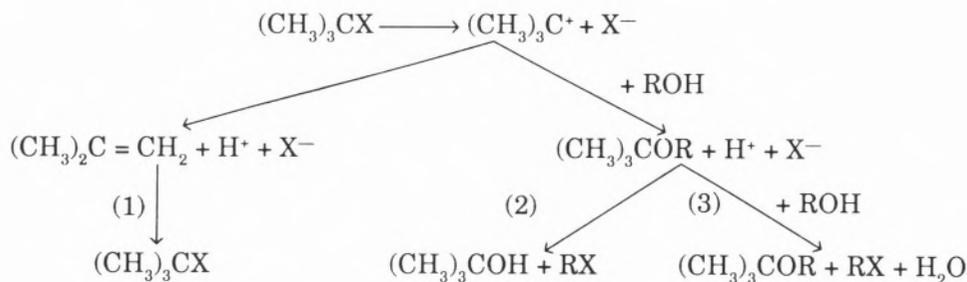


Figura 2

 Solvólise de *t*-BuI em MeOH

A identificação dos vários compostos envolvidos na reacção global, reagentes, intermediários e produtos, quer por espectroscopia UV quer por NMR, para a reacção do *t*-BuI em metanol, permitiu concluir que as hipóteses (1) e (2) eram inviáveis e a (3) possível.

Tabela 2

Dependência de <i>k</i> do tempo de reacção				
Sistema	G_t	$G_{t,\text{má}}$	$10^5 k/\text{s}^{-1}$	$10^5 \sigma_k/\text{s}^{-1}$
<i>t</i> -BuBr + PeOH	I	II	2.31	0.02
	II	III	2.23	0.01
	III	IV	2.23	0.03
	IV	V	2.41	0.06
	V	VI	2.71	0.05
	VI	VII	2.75	0.21
	VII	VIII	3.24	0.38
<i>t</i> -BuI + MeOH	I	II	71.7	0.3
	II	III	70.7	0.1
	III	IV	71.0	0.1
	IV	V	71.6	0.4
	V	VI	74.0	1.5
	VI	VII	75.6	3.9
	VII	VIII	86.1	5.8

Por outro lado, detectam-se períodos indutivos como, por exemplo, o que se observa na solvólise do *t*-BuCl em PrOH a 20 °C [25] — Figura 3 e que já Adams e col. [26] e Bentley e Carter [19] haviam mencionado alguns anos atrás.

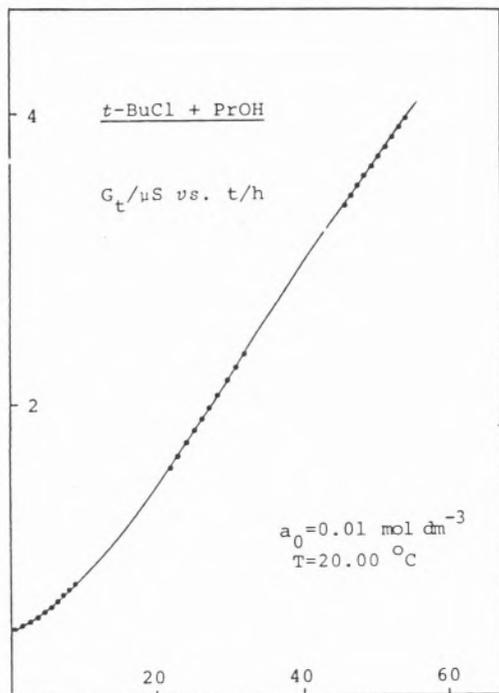


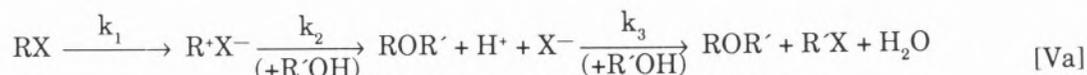
Figura 3

Solvólise de *t*-BuCl em PrOH

Estas anomalias são características da existência de intermediários; no entanto, outros factores podem igualmente explicar tal ocorrência, como seja, o efeito tampão de migração dos iões por acção da água [27], sempre presente mesmo quando se desenvolvem as reacções em solventes alcoólicos, ou por acção do dióxido de carbono dissolvido na solução reagente [19].

3. O NOVO MECANISMO

Face aos resultados expostos propõe-se um mecanismo geral para a reacção de solvólise dos halogenetos de butilo terciário de três etapas e três velocidades específicas cineticamente significativas:



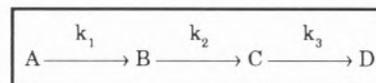
que, por comodidade de escrita, escreveremos simplesmente:



As correspondentes leis cinéticas integradas podem ver-se na Tabela 3.

Tabela 3

Leis cinéticas integradas



$$a = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$b = \frac{a_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c = a_0 k_1 k_2 \gamma$$

$$d = a_0 \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) - k_1 k_2 \gamma \right]$$

$$\gamma = \frac{e^{-k_1 t}}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)}$$

Na Figura 4 mostram-se as curvas concentração vs. tempo para as espécies A a D no caso particular em que $k_2 = 10 k_1$ e $k_1 = 10 k_3$. Na mesma figura desenhou-se, ainda, a curva de variação da concentração dos iões H^+ e X^- , espécie C, com o tempo, correspondente a um mecanismo de passo único de velocidade específica igual a k_1 .

A importância relativa dos vários passos depende, em particular, do halogeneto, do solvente e da temperatura em estudo, sendo lícito nalguns casos considerar uma ou outra das velocidades específicas sem significado cinético.

Na Figura 5 mostra-se, a título de exemplo, o acordo entre uma curva experimental, a traço

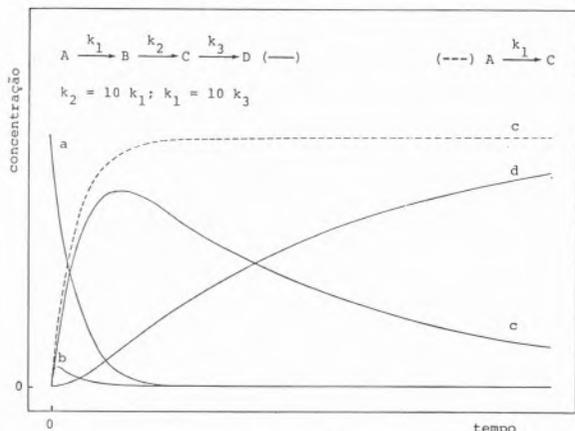


Figura 4

Concentração em função do tempo das espécies A a D

contínuo, para a metanólise do iodeto e a curva semi-teórica construída a partir da expressão de variação da concentração da espécie C com o tempo, utilizando um valor de k_1 determinado por uma via independente e não influenciada por reacções consecutivas e de k_3 obtido assumindo um comportamento cinético de 1.^a ordem na parte final da curva de variação da condutância em função do tempo.

O acordo entre as curvas é excelente, mostrando adequação do mecanismo proposto [29].

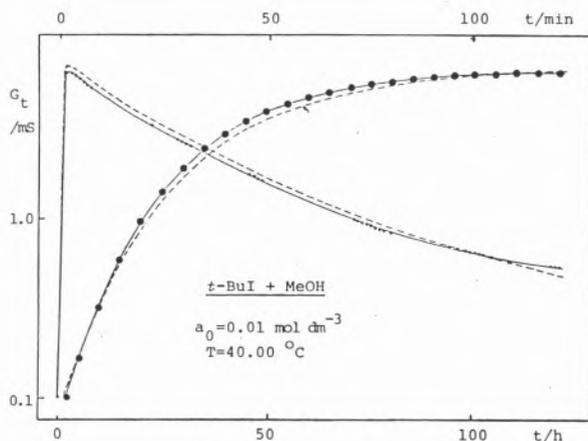


Figura 5

Solvólise de *t*-BuI em MeOH

4. CONCLUSÃO

Um longo percurso foi percorrido desde a hipótese mecanística simples de Hughes e Ingold para as solvólises dos halogenetos de butilo terciário até ao estágio actual [28,30]. A complexidade destas solvólises tem levado à caracterização de intermediários e de complexos activados, assunto que continuará, sem dúvida, a ser objecto de persistente investigação.

(Recebido, 11 Abril 1987)

REFERÊNCIAS

- [1] C. K. INGOLD, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell Univ. Press, New York, 1969.
- [2] S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAINBERG, R. HECK e G. C. ROBINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).
- [3] E. S. RUDAKOV, *Kinetika e Kataliz*, **3**, 18 (1962).
- [4] E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 225 (1935).
- [5] A. R. OLSON e R. S. HALFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2644 (1937).
- [6] C. G. SWAIN e S. D. ROSS, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 658 (1946).
- [7] (a) W. H. CROPPER, F. SPIETH e A. R. OLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6248 (1954); (b) F. SPIETH, W. C. RUEBSAMEN e A. R. OLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6253 (1954).
- [8] E. TOMMILA, M. TULIKAINEN e A. VOIPIO, *Am. Acad. Sci. Fennicae*, **A II 65**, 1 (1955).
- [9] S. WINSTEIN e A. H. FAINBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
- [10] E. S. RUDAKOV, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **127**, 1058 (1959).
- [11] E. A. MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1517 (1961).
- [12] J. BIORDI e E. A. MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 4291 (1962).
- [13] C. A. N. VIANA, *Tese de Doutoramento*, Southampton, 1966.
- [14] W. J. ALBERY e B. H. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 980 (1969).
- [15] C. A. N. VIANA, R. M. C. GONÇALVES e M. V. C. CAMPOS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **72**, 1541 (1976).
- [16] L. M. P. C. ALBUQUERQUE, *Tese de Doutoramento*, Lisboa, 1979.
- [17] P. A. ADAMS e J. G. SHEPPARD, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **76**, 2114 (1980).
- [18] R. M. C. GONÇALVES e C. A. N. VIANA, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 125 (1980).
- [19] T. W. BENTLEY e G. E. CARTER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 1633 (1982).
- [20] R. M. C. GONÇALVES, A. M. N. SIMÕES e C. A. N. VIANA, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1923 (1984).

- [21] E. S. SWINBOURNE, "Analysis of Kinetic Data", Thomas Nelson, London, 1971.
- [22] R. E. ROBERTSON, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **4**, 213 (1967).
- [23] R. M. C. GONÇALVES, F. E. L. MARTINS e A. M. N. SIMÕES, submetido a publicação.
- [24] R. M. C. GONÇALVES e A. M. N. SIMÕES, submetido a publicação.
- [25] A. M. N. SIMÕES, *Tese de Doutoramento*, Lisboa, 1987.
- [26] P. A. ADAMS, J. G. SHEPPARD e E. R. SWART, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 663 (1973).
- [27] M. A. P. SEGURADO, comunicação apresentada no 10.º Encontro Anual da S. P. Q., Porto, 1987.
- [28] M. J. BLANDAMER, J. M. W. SCOTT e R. E. ROBERTSON, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **15**, 148 (1985).
- [29] R. M. C. GONÇALVES, F. E. L. MARTINS e A. M. N. SIMÕES, em preparação.
- [30] L. ALBUQUERQUE e R. GONÇALVES, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa, 1986.

ABSTRACT

Kinetics and Mechanism of the Solvolytic Reactions of *tert*-Butyl Halides — Recent Developments.

The solvolytic reactions of alkyl halides, based on the S_N1 — S_N2 classification were among the first to be studied and are frequently used as testing grounds for new mechanistic criteria. During the fifties, however, some difficulties of interpretation have lead to the proposal of a sequential ionization mechanism — the ion-pair mechanism. In what concerns the *tert*-butyl halides solvolysis, only twenty years later was the reaction thought not to take place by a mechanism with one rate-determining step. From the detailed examination of the directly observed kinetic results, a three stage mechanism with three kinetically significant rate constants is now proposed, being the relative importance of the several steps dependent on the halide, solvent and temperature.



DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA E CIÊNCIAS RELACIONADAS E SEU IMPACTO COM ACTIVIDADES CIENTÍFICAS E CULTURAIS EM PORTUGAL

Posição da Ciência no Ocidente no período medieval até ao princípio do século XVI. Necessidade de uma metodologia empírico-indutiva. Referência a Pedro Hispano Portugalense.

A Alquimia como ramo de conhecimento efectivo. Obras nos seus aspectos técnicos, do período medieval e transição renascentista. No aspecto da doutrina alquimista é de referir Ennoea, ou aplicação do entendimento sobre a Pedra Philosophal de Anselmo Caetano.

A Medicina e a Química. Domínio da Escolástica na Península Ibérica. "Commentarii Collegii Conimbricensis Societatis Iesu" (1592-1606) e sua repercussão internacional. Paracelso (1493-1568) e a necessidade da Revolução Científica. Garcia d'Orta (ca. 1499-1568) e Amato Lusitano (1511-1568) na Ciência do seu tempo.

Desenvolvimento da Química por introdução de conceitos fundamentais e unificadores da sua teoria: Francis Bacon (1561-1626), método empírico-indutivo, com renovação das teorias corpusculares atômicas em termos de princípios mecânicos; René Descartes (1596-1650) em princípios puramente mecânicos e filosóficos; e Isaac Newton (1642-1727) na teoria de forças (dinâmicas). Neste movimento há uma predecessão de Francisco Sanches (Braga, 1552-1632) desenvolvida em Quod Nihil Scitur (Lião, 1581). Robert Boyle (1627-1691) e outros, influenciados pelas ideias de Bacon, acumularam trabalho experimental que levou a generalizações, fundamentos da Revolução Química. Esta é atingida em plenitude pelo trabalho de síntese de Lavoisier, baseado em trabalho experimental de químicos notáveis e também próprio, e em paradigmas sucessivamente submetidos a rigorosa análise. Contribuições de João Jacinto de Magalhães (Aveiro, 1722 — Londres, 1790) e do grupo de Coimbra, Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829) e Vicente Seabra (ca. 1764-1804).

É para mim um grato privilégio inaugurar este Simpósio sobre a História da Química no "X Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química", coincidente com 75.º Aniversário desta Sociedade. A minha intervenção será apenas uma modesta abertura desta reunião, para a sequência de mais importantes lições, mas desde já desejo felicitar a "Comissão Científica" por dedicar à História da Ciência, e particularmente da Química, uma sessão plenária, com a participação de todos os Químicos.

De facto, numa época de desenvolvimento científico vertiginoso, em que se buscam febrilmente as aplicações utilitárias numa escala há pouco tempo impensável, com o uso de técnicas experimentais e industriais excepcionalmente complexas, torna-se necessária para a formação de cientistas dum certa calma espiritual, dum informação de base que cada vez mais exige os temas da história e da filosofia da Ciência. O desenrolar geral e mesmo pormenorizado dos acontecimentos que consolidaram o conhecimento científico deve constituir o ponto de partida da formação do cientista de qualquer ramo, que o habilite a fundamentar a sua plena compreensão e dê orientação ao seu desenvolvimento. Sem essa informação e sem a preocupação da sua inclusão no domínio da filosofia, a formação do cientista será incompleta, e dela não resultará um verdadeiro homem de Ciência, mas quanto muito um hábil e preparado especialista.

Este estudo histórico tentará dar o panorama do desenvolvimento científico universal (principalmente no ramo da química) mas deve dar também o impacto deste com a actividade científica nacional de maneira a denunciarmos os acontecimentos e os resultados que influenciaram positiva ou negativamente o fomento, o objectivo e os avanços do conhecimento da realidade que nos cerca e que particularmente nos interessa.

POSIÇÃO DA CIÊNCIA NO OCIDENTE ATÉ AO PRINCÍPIO DO SÉCULO XVI [1]

A Ciência Ocidental teve fundamentalmente a sua origem nos Filósofos Gregos, essencialmente numa perspectiva aristotélica (Aristóteles, 384-322 a.C.), influenciada pelo pensamento de Sócrates (470-399 a.C.) e de Platão (428/427-348/347 a.C.).

A *Filosofia* pretendia explicar racionalmente, atingir o conhecimento dos processos naturais, dos números, e dos valores morais, constituindo conhecimento científico, e tendo na mais alta posição a metafísica ou primeira filosofia. Os estudos filosóficos ou “científicos” deveriam basear-se no conhecimento de *artes*, com destaque para a *lógica* ou *dialética* (arte de bem raciocinar). Aristóteles distinguia, assim, três tipos de disciplinas: as *artes*, as *ciências práticas* e as *ciências teóricas* ou *especulativas*. Partia do “realismo das ideias” de Platão — filosofia profundamente espiritualista, metafísica e mística — mas substancializava-o ligando as ideias ou conceitos às cousas singulares e sensíveis, transformando-o também num realismo de objectos do mundo sensível, e dando origem à sua lógica simultaneamente formal e dialética. Sistematizava observações pessoais e descobertas anteriores, e as suas obras sobre lógica, metafísica, filosofia natural, moral e política dominam o período clássico grego. As actividades científicas gregas deslocaram-se de Atenas para Pérgamo e Alexandria, onde a matemática, a astronomia, os instrumentos mecânicos, a anatomia e a fisiologia assumem aspectos mais experimentais e aplicados, com apogeu nos séculos III e II a.C., e estendendo-se a Ptolomeu (90-168) e a Galeno (131-201). Ptolomeu utiliza a matemática para fundamentar o seu modelo do Universo, que perduraria mais de mil anos. Galeno pretende manter a medicina ligada à filosofia, introduzindo elementos científicos, racionalizando — em comparação com a arte de Hipócrates. Os conhecimentos científicos começam a ser coleccionados em enciclopédias, de que é exemplo o compêndio de *remédios*, “*Sobre*

matéria médica” de Dioscórides (Século I) e a “*História Naturalis*” de Plínio, o Antigo (23-79).

Dá-se o declínio e queda do Império Romano, seguindo-se a chamada “Idade das Trevas”, em que o conhecimento, sagrado e profano, permaneceu como um monopólio eclesiástico na Europa. Verificava-se um esquecimento e desconhecimento da tradição cultural clássica, ou havia polémicas e acusações, com origem em teólogos cristãos, contra o carácter pagão da filosofia grega e helénica. Contudo, Santo Agostinho (345-430) considera o saber grego, em particular Platão, necessário, atribuindo-lhe valor, embora transitório e obscuro, em comparação com a clarividência da comunidade cristã. O neoplatonismo de Santo Agostinho e a sua doutrina da transcendência absoluta de Deus opunham-se ao realismo de objectos, ao mundo sensível de Aristóteles, e mantinham o antagonismo entre os dois sistemas de Ideias. Boécio (Manlius Severinus Boetius, ca. 475-524) é também platoniano convicto mas reconhece a importância de Aristóteles, e pretende harmonizar o “realismo de Ideias” de Platão com a lógica de Aristóteles. Com livros de texto, traduções, adaptações e sumários de trabalhos de Platão, de Aristóteles (principalmente *Lógica*), de Ptolomeu (*Astronomia*), de Arquimedes (*Mecânica*), Boécio contribui para que perdure na Europa Ocidental nos 600 anos seguintes, uma educação liberal fundamentada no *Quadrivium* (as quatro ciências matemáticas) e na lógica. Boécio mantém a divisão da filosofia em “especulativa” e “prática”, em que as formas abstractas constituem uma hierarquia, ascendendo da física, através da matemática, para a metafísica e Deus.

Entretanto, verifica-se a contribuição Islâmica para o desenvolvimento científico. O fundamento é predominantemente aristotélico. Traduz e assimila as obras gregas, e cria ciência original. Mantém o sistema filosófico lógico, mas alarga as disciplinas práticas e aplicadas. Utiliza mais a quantificação por intermédio da matemática, exigindo crescentemente a experiência e a instrumentaliza-

ção. As traduções, interpretações e comentários das obras gregas e as obras originais islâmicas passaram a ter grande influência no desenvolvimento científico ocidental.

A restauração da filosofia científica aristotélica, na sua integridade original e mesmo na acentuação do seu "realismo", deve-se muito a Avicena (980-1037) e a Averróis (1126-1198). Avicena, no "*Cânone da medicina*" retorna ao pragmatismo de Hipócrates, mas tenta manter a medicina na categoria de ciência, submetendo o seu empirismo, possivelmente falaz, sempre que necessário, aos princípios imutáveis da filosofia, e dando primazia aos pontos de vista de Aristóteles sobre os de Galeno, quando não coincidissem. Averróis foi mais longe. Nos "*Comentários sobre Aristóteles*", desenvolve essencialmente os elementos materialistas e racionalistas na estrutura aristotélica, agudizando o problema da relação entre a razão e o dogma. Comentador e intérprete de Aristóteles "por excelência", considera-o não influenciado por doutrinas religiosas, e um símbolo da compreensão racional e do conhecimento do mundo natural.

A expansão europeia no domínio das ciências, nos séculos XI e XII, é notavelmente influenciada por Escolas de catedrais, mosteiros e abadias, muitas das quais seriam a origem de célebres Universidades. A Escola da Catedral de Chartres, associando a especulação teórica aristotélica com o pensamento metafísico neoplatónico, restaurou a filosofia natural grega, estabeleceu estudos seculares na educação cristã, delimitou pela razão o conhecível em disciplinas compreensíveis e re-introduziu a ideia de natureza como um sistema obedecendo a leis verificáveis. Acontecimentos semelhantes aparecem noutras Escolas (Tours, Orléans, Paris, etc.). Desenvolvem-se novas ideias, especialmente em Paris, que muito influenciam a ciência medieval. Verifica-se declínio na influência de Platão e subida de Aristóteles. Aumenta o crédito no nominalismo de Abelardo (1079-1142), a negação da existência real de entidades abstractas ou *universais*, e defende-se que a

actuação dos cinco sentidos é ponto de partida para a compreensão do mundo real. A actividade filosófica das Escolas — a Escolástica — evolui mais ou menos acentuadamente para o aristotelismo. Nessa evolução têm papel preponderante as Escolas de Oxford e Paris. Em Oxford, onde se estabeleceu legalmente a Universidade em 1214, Roberto Grosseteste (ca. 1168-1253) introduz os textos gregos traduzidos em latim e comentários mas mantém forte influência neoplatónica. As ideias de Grosseteste foram adaptadas pelos franciscanos de Oxford, especialmente Roger Bacon (1214-1294) que mostra entusiasmo pela *scientia experimentalis*, e John Peckham (ca. 1220-1292) que desenvolve as tendências agostinianas de S. Boaventura (1217-1274). Peckham em Paris, com outros franciscanos, mantêm a tradição agostiniana e de certa maneira são indiferentes ao aristotelismo. Contrariamente, os dominicanos, Alberto Magno (ca. 1200-1280) e S. Tomás de Aquino (ca. 1225-1274), que regeram cadeiras na Universidade de Paris, aperceberam-se que a ciência greco-árabica podia servir a fé cristã, e que a filosofia natural aristotélica, além de proporcionar o estudo científico do mundo da natureza, daria fundamentos da metafísica e da teologia, mantendo contudo autonomia entre si. Definiam-se assim duas posições, ambas pretendendo sustentar a transcendência absoluta de Deus, e tornar inteligíveis as operações da natureza, conduzindo ao conhecimento do seu autor por meios puramente racionais, mas distinguíam-se nas premissas e metodologia. No grupo dominicano e particularmente em Aquino, a filosofia natural era uma *scientia* e como tal podia dar conhecimento verdadeiro do universo material, através de princípios experimentais, por dedução racional; trata-se de um aristotelismo cristianizado, e, dentro de certos limites, de uma autonomia dos problemas da fé dos da ciência, com o aproveitamento dos resultados científicos para a explicação do dogma e da revelação. No grupo franciscano há maior rigor metafísico e teológico; adopta-se um neoplatonismo agostiniano, cultiva-se um

ascetismo e uma ortodoxia intransigente, afirma-se o valor da fé acima da razão; John Duns Scotus (ca. 1266-1308) acentua a limitação do saber filosoficamente demonstrável, em favor da fé, e distinguiu-se pela sua crítica à filosofia de Aristóteles e dos seus comentadores árabes, assim como à de S. Tomás de Aquino. O seu discípulo e depois opositor, Guilherme de Ockham (ca. 1285-1350), deu ênfase aos temas franciscanos tradicionais — omnipotência e liberdade divina — com as verdades reveladas ultrapassando as atingidas pela razão, e a Igreja com competência para as justificar. Assim, em operação natural não havia nenhuma necessidade *a priori*, apenas com a limitação do contraditório, tendo cada caso de ser confirmado pela experiência. Havia a ideia de um universo radicalmente contingente, com intervenção de causalidade directa de Deus. Nestas condições a teoria do conhecimento teria de ser empírica. O nominalismo e empirismo de Ockham aproximam-no da filosofia aristotélica, expurgada de platonismo. Há domínio da teologia dentro do mais genuíno pensamento franciscano, em filosofia há pouca esperança de atingir qualquer coisa melhor do que probabilidade, e na ciência certa autonomia mas com um objectivo só particular. Assim, o ockhamismo influenciou a vida intelectual da Igreja e também a evolução da ciência. Continuou-se depois a diversidade de escolas e movimentos, com prevalência do Tomismo sobre outras correntes filosóficas escolásticas. Foi-se verificando que o estabelecimento de uma ciência natural demonstrativa só era viável com segurança a partir de princípios prioritários e teorias gerais, se estes fossem obtidos por experiência e indução rigorosas, com verificação e inquirição das diferentes possibilidades. Esta metodologia teria de ser assunto de discussões, de maneira a conduzir à explicação exacta dos factos e das causas que os produziram.

A partir do século XIII esta metodologia foi usada e já o português Pedro Hispano (Pedro Julião, Lisboa 1205/1210-Viterbo 1277), professor de medicina e depois Papa João XXI

(1276-1277), nas suas "*Obras Médicas*" [2] e nos seus *Comentários*, por exemplo, aos tratados "*De diaetis...*" de Isaac Israeli, sobre dietas e medicamentos, considerou as condições que devem ser observadas para obter por indução as suas propriedades a partir dos seus efeitos. No caso de remédios estipulou que o medicamento deve ser ministrado livre de outras substâncias estranhas, particularmente doutros remédios; a pessoa em tratamento deve ter a doença para a qual o remédio é específico; esta terapêutica deve ser orientada pela administração de "contrários", de acordo com a tradição galénica; o ensaio deve repetir-se muitas vezes e deve ser feito em indivíduos humanos [3]. Esta e outras são contribuições prioritárias de metodologia empírico-indutiva no tratamento científico da medicina, devidas a Pedro Hispano.

A ALQUIMIA

Numa das fases importantes da fundação da química, a parte prática é dirigida à manipulação de minérios e preparação de metais, com a obcecação da transmutação de metais vulgares em metais preciosos, com procura do agente dessa transformação — a *Pedra Filosofal* ou o *Elixir do Ouro*, e ainda o *Elixir da Vida* — em que este último acumularia poderosas virtudes medicinais. Eram estes os aliciantes objectivos e actividades dos *Alquimistas*, com origem ligada ao antigo Egipto, e com uma cultura que se estendeu a várias nações, e perdurou no tempo. Entre os seus cultores encontravam-se *Artistas* hábeis, com rara aptidão, que contribuíram para o lançamento e progresso da química, teóricos, alguns menos bem informados, e ainda aventureiros e charlatães que procuravam riqueza fácil; ingénuos, combinando superstições e extravagâncias, e místicos que pretendiam associar as doutrinas da alquimia com as das religiões. Havia o que podemos chamar uma tecnologia química, associada a uma especulação, em que a primeira manipulava conscientemente artefactos e a segunda criava

problemas e interpretações quase sempre fantasiosos.

A Alquimia, como ramo de conhecimento efectivo, começou no primeiro século da era cristã, com os escolares gregos de Alexandria, e expandiu-se ao Oriente Médio, particularmente à Síria, sendo depois assimilada pelos Árabes e mais tarde transmitida ao Ocidente Mediterrâneo — Itália e Península Ibérica — e a outras regiões da Europa. Além do primórdio egípcio, mesopotâmico e hebraico da Alquimia, clamam-se também origens chinesa e indú, e talvez europeia, anterior e independente da expansão mediterrânea oriental.

Informações da Alquimia, nos seus aspectos práticos e técnicos, foram dados por relatos de alquimistas em obras da época medieval e transição renascentista, usualmente citadas. No aspecto doutrinário é de referir o "*Novum Lumen Chymicum*", êxito editorial extraordinário, quer em forma manuscrita, quer em impressões latinas, francesas, alemãs e inglesas, desde 1604 a 1766. Fundamenta a doutrina alquimista nos *tria prima*, acompanhados de fábulas, de alegorias, de emblemas bizarros, de concepções extravagantes, que ilustram bem a falta de informação segura dos fenómenos.

De autor português, ANSELMO CAETANO Munhós de Avreu Gusmão e Castello Branco, doutor da Universidade de Coimbra, Familiar do Santo Ofício e médico do Duque de Aveiro, temos a obra *Ennoea, ou applicação do entendimento sobre a Pedra Philosophal, provada, e defendida com os mesmos argumentos com que os Reverendissimos Padres Athanasio Kircker no seu "Mundo Subterraneo", e Fr. Bento Hieronymo Feyjoo no seu "Theatro Critico", concedendo a possibilidade, negão, e impugnaõ a existencia deste raro, e grande mysterio da Arte Magna*, Lisboa, 1.^a parte, 1732, 2.^a parte, 1733 [4]. Como se conclui do título da obra, esta pretende atingir pelo entendimento a prova da existência da *Pedra Filosofal*. É um verdadeiro e único tratado português de Alquimia, da 1.^a metade do século XVIII.

A MEDICINA E A QUÍMICA

Nas Bibliotecas da Universidade são muito numerosas as obras de Medicina, com largo desenvolvimento do estudo de simples, de drogas, de especiarias, de mezinhas e de venenos, em incunábulo e outras edições, dos fins do século XV e do século XVI. Esta riqueza bibliográfica revela o movimento renascentista, com pontos salientes nas Universidades e Colégios. No caso particular da Medicina e estudos de base, as obras de Hipócrates, Aristóteles, Teofrasto, Galeno, Dioscórides, Razi, Avicena, Averróis e doutros, são intensamente manuscritas, impressas, traduzidas, comentadas e ensinadas.

Nas obras de portugueses com orientação de química essencialmente ao serviço da medicina, devemos salientar, de Amato Lusitano, *Index Dioscorides... Ioanne Roderico Casteli albi Lusitano autore*, Antuérpia, 1536, e *In Dioscorides Anazarbei De medica materia libros quinque, Amati Lusitani Doctoris medici ac Philosophi celeberrimi enarrationes eruditissimae...*, Veneza, 1535 [5], e de Garcia d'Orta, *Coloquios dos simples, e drogas he cousas medicinais da India...*, Goa, 1563 [6].

EVOLUÇÃO DA CIÊNCIA [7]

No princípio do século XVI a Ciência no Ocidente, e particularmente na Península Ibérica, era dominada pela Escolástica. Nesta fase, em pleno progresso do Renascimento, havia necessidade de inovativos padrões de pensamento científico. As suas apresentações assumiram aspectos de conservadorismo tradicional, de inovações revolucionárias ou de transformações ecléticas. Nas inovações para estudo e conhecimento do universo, acentuou-se a observação e a experiência sensoriais, mas, para ultrapassá-las e atingir factos e forças ocultas, muitas vezes recorreu-se à verdade revelada, adoptou-se misticismo, magia, comparações fantasiosas, como os macro e micro-cosmos. Estas atitudes multifa-

cetadas manifestavam-se nos vários cultores da ciência e da filosofia natural, que, assim, não contribuíam, senão rara e indirectamente, de maneira coerente para o desenvolvimento científico.

Numa forma do aspecto tradicional, com manutenção da Filosofia Grega, e preponderância do Aristotelismo na forma de Tomismo, a Escolástica teve como aliados, em geral, a Igreja, e em Portugal, particularmente, os Jesuítas da Escola Coimbrã da Companhia de Jesus (1547-1759, Colégios de Jesus e das Artes), e da Universidade de Évora. Os "*Commentarii Collegii Conimbricensis Societatis Iesu*" (1592-1606) [8] tiveram larga projecção internacional, como se mostra por numerosas citações, por exemplo, em "*Nouvelle Lumière Philosophique des vrais principes et élémens de la Nature, et qualité d'iceus, contre l'opinion commune*", Paris, 1641 [9], em que Estienne de Clave, destacado reformador francês paracelsiano, apesar das suas opiniões contrárias, admite objecções do Colégio de Coimbra em referência a vários assuntos e particularmente a propriedades do Ar. ("*Des objections du College de Conimbre qui semblent reverser nos raisons, touchant la froideur de l'air*", *loc. cit.* Cap. 15, pp. 132-145).

Na linha revolucionária destaca-se Paracelso (Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim, 1493-1541) e discípulos que se manifestaram contra as autoridades antigas (Aristóteles, Galeno, Avicena), propuseram a criação de uma ciência nova com base em renovadas observações da natureza e exaltação da química e suas técnicas, para conhecimento do universo e progresso da medicina. Negavam peremptoriamente os fundamentos e conceitos da filosofia e ciência antigas, mas substituindo-os muitas vezes pela revelação divina das Escrituras Sagradas, por textos herméticos e neoplatónicos, e por magia natural, com a adopção de analogias e fusão de correspondências, compreendendo cosmologia, teologia, filosofia natural e medicina.

Há algo de fundamental nas ideias de Paracelso, nomeadamente, a procura da verdade

da natureza pela observação e pelo trabalho de laboratório; a forte convicção de que a química possibilitava o conhecimento dos segredos do universo e, através dos seus produtos e técnicas, o progresso da medicina e da terapêutica; e, dentro de certos limites, a crítica do ensino escolástico.

A personalidade de Paracelso é marcada por características especiais de pertinácia em relação à condenação mordaz dos Antigos e dos seus discípulos, tendo como consequência mudanças profundas nos meios de aquisição de conhecimentos, na escolha de fontes e na interpretação de resultados, para o estudo do Universo estendido ao seu Criador. Pretendendo prescindir do sistema grego-arábico revivido na Idade Média, tinha de criar um novo sistema e possivelmente reviver outras fontes. Na vasta e valiosa obra de Paracelso, as tentativas de atingir este desiderato não são bem conseguidas e o esforço apresenta pontos de caos, de incoerências, de guias inconvenientes e até recurso a fontes que desejaria eliminar. Juntando-se ainda a limitada expansão que os seus trabalhos tiveram até à segunda metade do século XVI, coube a discípulos de Paracelso, como Petrus Severinus (1542-1602), Joseph Duchesne (Querquetanus) (ca. 1544-1609), Thomas Moffett (1553-1604), Oswald Crollius (ca. 1560-1609), Robert Fludd (1574-1637) e outros, sistematizar as suas ideias, tornando-as num corpo de doutrina mais coerente, que fosse uma alternativa à ciência dominante das Escolas, mas que enferma ainda de graves defeitos, com a utilização de meios incompreensíveis (emanações astrais ou fogo celestial, "bálsamo celestial", "Quinta-essência"), de analogias (micro-cosmos, macro-cosmos), de especulações, da Alquimia como base da verdadeira filosofia, que trouxeram imediata reacção.

Estabeleceu-se violenta polémica entre sequazes e opositores do movimento. Os sequazes invocavam a seu favor o conceito de uma natureza unificada, exemplificada por analogias, e em que a química era a base do conhecimento, dando à Criação um conceito essencial de separação química e de exigência dos Elementos. Em suma, aventavam ideias, pro-

cessos, métodos novos, contra o imobilismo da ciência e filosofia estabelecidas.

Os opositores criticavam o sistema paracelsiano e condenavam Paracelso por muitos motivos. Associavam Paracelso com o Diabo e atribuíam-lhe uso de magia negra. Consideravam-no charlatão e, em consequência da sua negligência pela lógica, classificavam os seus trabalhos escritos como totalmente desorganizados, incoerentes e incompreensíveis. Embora admitindo o valor da Alquimia, consideravam Paracelso um inovador perigoso, receitando venenos letais para remédios. Condenavam, por razões teológicas, a unificação neoplatónica do material e espiritual e a sua contínua reversibilidade de transformação e reconversão. Não aceitavam a comparação da Criação a uma separação química, assim como as analogias do macro e micro-cosmos e a correlação dos três princípios com a trindade. Entre os opositores distinguiu-se Thomas Erastus (1524-1583), físico e teólogo. Definiam-se assim dois campos, em que as irredutibilidades se esbatiam com atitudes conciliatórias de alguns dos componentes que pretendiam harmonizar as escolas. Neste grupo eclético distinguiam-se Albertus Wimpeneus [10] (*De concordia Hippocraticorum et Paracelsistarum libri...*, Munich, 1569) e Guinte von Andernach [11] (ca. 1505-1574) (*De medicina veteri et nova...*, Basel, 1571).

GARCIA D'ORTA E AMATO LUSITANO NA CIÊNCIA DO SEU TEMPO [12]

Fizemos anteriormente uma breve referência às obras sobre "materia medica" de Amato Lusitano (João Rodrigues de Castelo Branco, 1511 — Salónica, 1568) e de Garcia d'Orta (Castelo de Vide, ca. 1499 — Goa, 1568), ambos de ascendência judaica, com formações e vocações paralelas, ambos cobrindo o mesmo campo científico — a medicina, com largo apoio na "Materia medica". Além das obras citadas, Amato Lusitano publicou também, de 1551 a 1561, *"Curationum Medicinalium Centuriae"*, com acentuada orientação

profissional de clínico, anatomista e patologista, com pormenorizada história clínica de 700 casos de doença, interpretação com base na medicina hipocrática, galénica, medieval, renascentista e principalmente própria, em observações e dissecações anatómicas, e no estudo das evoluções em resposta a terapêuticas, com larga utilização de simples e drogas. Na 1.^a Centúria [5 e 13], Amato Lusitano estabelece pela primeira vez, em 1547, com publicação em 1551, por dissecação de cadáveres, a existência de válvulas na veia áziga maior, descoberta erroneamente atribuída a Hieronimus Fabricius ab Acquapendente (1537-1619), apenas com reconhecimento por este cerca de 50 anos mais tarde [14], e ponto de excepcional importância na descoberta da circulação sanguínea. Em *"Index Dioscorides"* e mais desenvolvidamente em *"Dioscoridis enarrationes"*, há identificação das espécies, comparação com as estudadas por si em Portugal e Espanha, na Flandres e na Itália, compreendendo exemplares do Oriente, da África e do Brasil, aditamentos de espécies não descritas, sinonímia e tentativas de etimologia, indicação de procedências, propriedades, cultivo e produções, condições de conservação e aplicações. Há numerosas espécies provenientes de Portugal, Espanha, Madeira, Cabo Verde, Guiné, S. Tomé, Etiópia, Malabar e outros pontos da Índia.

A obra de Garcia d'Orta ocupa uma posição cimeira nos trabalhos do Renascimento sobre *materia medica*, pelo acréscimo extremamente rico de novas substâncias e materiais, principalmente provenientes do Oriente, e pelo rigor científico, crítico e inovador da sua apresentação. Há a preocupação de fundamentar todo o conhecimento numa base de observação e experiência, com uma permanente atitude de rigor e de culto da verdade, e sem admitir qualquer dominação de autoridade ou de prestígio anteriormente prevaletentes. Era a incipiência do novo método científico dirigido ao conhecimento genuíno dos factos e a uma dedução e indução seguras. As suas ideias, os seus pontos de vista são postos em contraste na forma de coló-

quios, em que as ideias tradicionais são apresentadas por Ruano — o Escolástico inquieto, insatisfeito com a sua formação intelectual e científica, ávido de uma transformação que, mais do que lógica, seja real e seguidamente racional; e em que Orta, com a sua sólida formação escolar e um saber acumulado durante anos no estudo da natureza, sem outras influências estranhas à aquisição da verdade e da sua directa aplicação em prol da humanidade, fornece ao ilustre discípulo os conhecimentos por ele carecidos, a libertação de preconceitos e doutrinas preocupações não rigorosamente científicas, os factores que conduzam ao saber por que anelam.

Assim, em que posição se encontram Garcia d'Orta e Amato Lusitano na ciência do seu tempo? Integraram-se num conservadorismo tradicional? Adoptaram inovações revolucionárias? Propuseram transformações ecléticas, com reserva de escolha ou com associação do que julgavam melhor?

As posições dos dois cientistas portugueses não coincidem com quaisquer dos casos expostos: nenhum deles admite um estabelecimento intocável; não tomam uma posição de incompatibilidade com os processos anteriormente estabelecidos; não consideram alternativas, boas e más das escolas extremas. Mas definem-se por estabelecimento independente das normas a adoptar com o fim de atingir o conhecimento: o estabelecimento rigoroso dos factos, recorrendo só à observação das cousas e fenómenos físicos e de experiências complementares; dando o devido valor aos meios de pensamento — lógica e dialética; verificando a verdade dos resultados obtidos; e pretendendo atingir o conhecimento científico com independência doutras finalidades ou adaptação a convicções estranhas. Verifica-se assim o prosseguimento de um sistema empírico-indutivo.

As posições de Garcia d'Orta e de Amato Lusitano também não são idênticas. Amato é o Escolástico influenciado pelas ideias da Renascença, aproximando-se mais do que Orta das ideias preponderantes nas Universidades europeias de então. Garcia d'Orta é

mais pioneiro das ideias que conduziram à Química Moderna, e que só vemos concretizar cerca de quarenta anos mais tarde com Francis Bacon, e num sentido mais puramente químico por Robert Boyle, cerca de um século depois.

Intensifica-se o movimento iatroquímico, mantendo contudo muitos dos erros mencionados. Joannes Baptista van Helmont (1577-1644), com a obra póstuma [15] "*Ortus Medicinae, Id est, Initia Physicae Inaudita Progressus medicinae novus, in Morborum Ultionem, ad Vitam Longam*", Amsterdam, 1648, dá uma contribuição valiosa para o progresso da química, embora não livre de superstições e credulidades do seu tempo. O seu trabalho apresenta aspectos quantitativos com a utilização da balança, de termoscópios de ar e outros instrumentos; exprimiu claramente a lei da indestrutibilidade da matéria; rejeita os 4 elementos e os 3 princípios, e adopta como elementos primários a água e o ar; inicia o estudo e manipulação de gases nos processos químicos; mas crê na transmutação dos metais; considera o corpo humano essencialmente um micro-cosmo químico; cria um impulso de "blas" ou agente de funções; e exprime descontentamento com o estado da química no século XVII.

Este e outros químicos, embora associando religião com química e utilizando superstições e extravagâncias de alquimistas típicos, apresentam notáveis progressos na prática química, observação rigorosa e apreciação entusiástica das possibilidades da química, principalmente aplicada à medicina. Este desenvolvimento da Química e doutras Ciências relacionadas exigiu a evidenciação de conceitos fundamentais e unificadores da sua teoria: Francis Bacon (1561-1626) com o método empírico-indutivo, com renovação das teorias corpusculares atómicas em termos de princípios mecânicos [16]; René Descartes (1596-1650) em princípios puramente mecânicos e filosóficos [17]; e Isaac Newton (1642-1727) na teoria de forças (dinâmicas) [18]. Nestes movimentos há uma precedência de Francisco Sanches (Braga, 1551 — Tolosa,

França, 1623), desenvolvida principalmente na obra "*Quod Nihil Scitur*" (Lião, 1581), onde ataca a conexão da ciência com a tradição aristotélica, contesta o silogismo, e onde estabelece o domínio da "experiência e do juízo" sem subsistir um sem o outro, numa atitude céptica, pondo em dúvida todo o conhecimento anterior e actual, nisto precedendo Descartes. Ainda, no mesmo sentido de Francisco Sanches, Francis Bacon desenvolve ideias sobre o estudo objectivo e indutivo da natureza. Considera que a finalidade da ciência consiste em ganhar domínio sobre a natureza, e que este só pode ser conseguido pela observação, que forneceria conhecimentos sobre a "essência causal" ou "forma" de corpos ou fenómenos, através dos efeitos observados. Bacon estabelece um meticuloso método empírico-indutivo, com a pré-concepção de que todos os fenómenos podem reduzir-se a *matéria* e *movimento*, fundamentando a indução em tabelas muito completas de resultados de observação e experimentais [16]. Desenvolve-se assim uma transformação com a promoção da ciência a um empirismo indutivo, abandono da preocupação aristotélica com a consistência formal da lógica silogística dedutiva, e elaboração de hipóteses com forte fundamento experimental. Das experiências podiam tirar-se generalizações ou axiomas, e estes indigitariam novas experiências. Este método adaptava-se bem à complexidade dos fenómenos naturais e, particularmente, aos fenómenos químicos. Bacon desaprova o empirismo isolado, exigia para a indução um grande número de resultados de observações e experiências bem planeadas e defendia uma colaboração interdisciplinar que ajudaria a esclarecer os assuntos e a torná-los familiares. Isto permitiria formular um sistema progressivo de generalizações, contribuindo para o progresso da ciência. Nesta base, renovou as teorias corpusculares atómicas em termos de princípios mecânicos, interpretando, por exemplo, o calor pelo movimento de partículas, e explicando a variedade de substâncias pelo tamanho das suas associações, configuração, posição e justaposição.

Bacon influenciou e criou numerosos discípulos e, entre os químicos destaca-se Robert Boyle (1627-1691) [20], que pelo trabalho experimental, principalmente analítico, e pelo estímulo das ideias de Bacon, foi um dos líderes na transformação de conceitos doutrinários aristotélicos e iatro-químicos naqueles que conduziram, estranhamente muito mais tarde, à química moderna. Boyle tenta obter as suas generalizações a partir dos resultados das suas experiências com um mínimo de teorias orientadoras. Ataca os quatro elementos aristotélicos e os três princípios hipostáticos dos alquimistas. Como Bacon, é atraído pela estrutura corpuscular da matéria, concebida numa nova filosofia mecânica, em que partículas indivisíveis — *minima* ou *prima naturalia* (correspondentes aos átomos) — se coligam formando corpúsculos (correspondentes a moléculas), e que se distinguem pelas *prima naturalia* constituintes, pelos seus arranjos, configurações, tamanhos, posições e movimentos puramente mecânicos. A variedade destas características permitia distinguir as substâncias e as suas propriedades. Nesta base estabelece o conceito de *elemento* como substância indecomponível noutras diferentes, exemplificando com o ouro, admitindo a pluralidade dos elementos, e considerando dentro dos conhecimentos da época o seu número indeterminado. Há muitos outros importantes trabalhos de Boyle, por exemplo, sobre o estudo da atmosfera, tendo estado perto da descoberta do oxigénio. Por estas e outras valiosas contribuições, Boyle foi pioneiro e obreiro da Revolução Química cujo apogeu tardava.

Entretanto, em Portugal, apesar do que posteriormente afirmaram os representantes do "Despotismo Iluminado", a educação e instrução nos três primeiros quartéis do século XVIII foram fomentadas pelas ideias desenvolvidas na Europa. Existem nas Bibliotecas da Universidade de Coimbra obras de química representativas dos progressos e desvios da época realizados naquela ciência, como sejam as diferentes edições das famosas lições de Herman Boerhaave (1688-1738), "*Ele-*

menta Chymiae", 1732 [21]. Vencida a crise da Restauração de 1640, há sinais de recuperação científica no final do século XVII e princípio do século XVIII. Joam Vigier [22] publica a "*Pharmacopea Ulissiponense, Galenica e Chymica*" (Lisboa, 1716) e a extensa obra "*Historia das Plantas da Europa e das mais Uzadas que vem de Asia, de Affrica, & da America...*" (2 vols., Lião, 1718), que apresentam continuidade e analogias com a obra de Garcia d'Orta. No mesmo sentido, Joam Curvo Semmedo [23] escreve "*Memorial de Varios Simples que da India Oriental, da America, & de outras partes do mundo vem ao nosso Reyno*" (Lisboa, 1697). Entre outras farmacopeias da época, destaca-se a "*Pharmacopea Tubalense Chymico-Galenica*" (Lisboa, 1735) por Manoel Rodrigues Coelho [24]. Há assim um reaparecimento em Portugal da tradição dos compêndios de "materia medica" e de remédios, desenvolvida no século XVI por Amato Lusitano e Garcia d'Orta. Continua a predilecção pelos produtos ultramarinos, mas nota-se influência das correntes de pensamento dominantes na Europa, principalmente da iatroquímica, associada à crença nos elementos empedocleano-aristotélicos e princípios hipostáticos alquimistas, e, particularmente, nas publicações de Curvo Semmedo uma tendência para a cultura de segredos medico-químicos. Em algumas obras verifica-se a aceitação dos universos macro e micro-cósmicos, a influência da magia e a consideração do problema das transmutações metálicas. Assim, parece-me haver, em alguns pontos, um retrocesso no rigor de pensamento em comparação com Garcia d'Orta e Amato Lusitano, embora se mantenham os interesses fundamentais, já por estes expressos, e haja maior profundidade em química preparativa e em tentativas, embora falhadas, de interpretação.

Nesta altura, havia em Portugal a contradição entre sistemas que pareciam igualmente lógicos, racionais e necessários, mas baseados em metodologias antinómicas: dedução ou indução, lógica de abstrações ou lógica de factos, análise ou síntese, modelos matemáticos ou metafísicos ou modelos físicos ou bio-

lógicos. Os dois sistemas mais importantes podiam relacionar-se com o *Escolasticismo*, já em plena decadência, e o *Iluminismo*, tentando encontrar o caminho para uma solução objectiva e correcta, libertando-a de tradições obstructivas.

O trabalho "*Ennoea*" [4] de Anselmo Caetano é um exemplo complexo da necessidade duma reforma científica e da dificuldade para atingi-la. O autor, um físico, um familiar do Santo Ofício, e um declarado hermético e alquimista, com uma erudição notável sobre o estado da Química, reconhece a necessidade da reforma da química, reconhece o valor do trabalho de Paracelso e discípulos, e que é ocasião de re-examinar a posição em defesa da *Pedra Filosofal* e da *Crisopeia Hermética*, não só em termos da filosofia peripatética, mas também pelo raciocínio e experiência (4. *Prólogo Galeato*, § II, p. 11). Adoptou a filosofia e medicina de Hermes, consequentemente mantendo ligados a ciência com a religião e dogmatismo.

Considerando a metodologia científica, Anselmo Caetano afirmou que "he grande temeridade contradizer com a razão a experiencia, sobre a experiencia deve o philosopho indagar os phenomenos, e descobrir as causas com a subtiliza da razão" (*ibid.*, p. 12). Mas aplicou ele estes princípios correctos?

Definindo "a industria da *Arte Magna* e os sabios que a praticam", diz que "chamarey humas vezes Chymicos, outras Hermeticos, algumas vezes Adeptos e poucas vezes Alchymistas;... e deffinirey a *Arte Magna*, chamando-lhe não Alchymia, senão Chymica". Em referência a sistemas, distinguiu Aristotélicos, Químicos e Modernos.

Este tratado comporta um estudo intensivo de um assunto actual da época — problema da existência da *Pedra Filosofal*. É escrito num estilo claro, erudito, subtil e copioso, baseado em ideias tradicionais do seu tempo, com carácter especulativo e persuasivo, mas enigmático, alegórico, e de interpretação difícil, realmente impossível. As provas da existência da *Crisopeia* são tiradas de um grande número de autores e de exemplos, mas todas resultantes de razões sofisticadas e de experiências de autenticidade duvidosa.

A partir da segunda metade do século XVIII intensificaram-se as críticas e ataques aos métodos de ensino dos Jesuítas. Luís António Vernei (1713-1792) [25] publica desde 1746 o "Verdadeiro Método de Estudar", António Nunes Ribeiro Sanches (1699-1783) [26], discípulo estimado de Boerhaave, publica "Método para Aprender a Estudar a Medicina" (1763), com "Cartas sobre a Educação da Mocidade", e em 1771 a "Junta de Providência Literária", organizada e supervisionada pelo Marquês de Pombal, estabelece as bases da Reforma Educacional, com a publicação do "Compêndio Histórico do Estado da Universidade de Coimbra" [27], origem dos "Estatutos da Universidade de Coimbra" (1772) [28]. Os trabalhos desenvolvidos por Vernei, Ribeiro Sanches, e outros, e pela "Junta de Providência", contêm ideias e fomentaram actuações que muito contribuíram para o progresso do ensino e da investigação das ciências em Portugal.

Entretanto, na Alemanha, Becher (1635-1682) e Stahl (1660-1734); na Escandinávia, Bergman (1735-1784) e Scheele (1742-1786); no Reino Unido, Black (1728-1799), Priestley (1733-1804), Cavendish (1731-1810) e Kirwan (1733-1812), e em França, Lavoisier (1743-1794), Berthollet (1748-1822), Guyton de Morveau (1737-1816), Fourcroy (1755-1809), e Chaptal (1756-1832), desenvolvem uma grande actividade química com incidência em trabalho laboratorial e interpretativo. São temas favoritos o conceito de elementos, determinados e em determinação, ponderáveis e imponderáveis; a composição da atmosfera; a natureza da combustão, da calcinação de metais e da respiração; a síntese de materiais, particularmente da água; a composição de ácidos e doutras substâncias.

A acumulação de resultados experimentais teve como consequência a criação de teorias químicas, como a do *flogisto* de Becher e Stahl, e, como reacção a esta, a doutrina *pneumática* de Lavoisier, iniciada por este numa sequência de "Opusculos" e "Memórias" [29] apresentados à "Académie de Sciences" a partir de 1772. As experiências de Priestley e de Cavendish são mais exactas do que as de

Lavoisier, e, em geral precedem-nas, aparecendo as experiências de Lavoisier como sugeridas por aquelas, com perda de originalidade. Contudo, Lavoisier actua na resolução dos problemas científicos com mais profunda intuição, perspicácia e notável determinação. Dá ao seu trabalho experimental um carácter quantitativo, admitindo a lei da conservação da matéria; reconhece e também dá provas experimentais de que a combustão, a calcinação e a respiração envolvem a absorção da parte "ponderal" do gás oxigénio; que o ar é uma mistura de oxigénio e nitrogénio; e faz uma declaração clara, a partir dos resultados de Cavendish, da composição da água. Destes resultados concluiu logicamente a inutilidade do conceito do flogisto, com a ruína da respectiva teoria, e orientou a química para a sua posição actual, contribuindo decisivamente para a criação da *Química Moderna*.

Sobre o concurso português, nesta fase do estabelecimento da Química Moderna, devemos citar a contribuição de João Jacinto de Magalhães (1722-1790) [30], com trabalhos de preparação e estudo de propriedades de gases (alguns de colaboração com Priestley), e comunicações informativas a Priestley, Ingen Housz, Lavoisier e outros que tiveram influência no decurso destes trabalhos.

Na Universidade de Coimbra, a laboração do "Laboratório Químico", iniciada em 1777, cedo deu resultados com prática intensiva de ensino e de aplicações, devida a Thomé Rodrigues de Sobral (1759-1829), e culminando na publicação de "Elementos de Chimica" (1788 e 1790) da autoria de Vicente Coelho de Seabra [31], com a 1.^a parte publicada um ano antes do célebre tratado de Lavoisier — "Traité Élémentaire de Chimie" — com adopção da Química do Oxigénio e suas consequências, e da nova Nomenclatura Química.

Concluo afirmando que no desenvolvimento da Ciência e mesmo da Química houve sempre contribuições e a presença portuguesas, ao longo dos séculos. Considero que há actualmente condições para que esta posição se mantenha e mesmo se realce.

(Recebido, 15 de Setembro de 1987)

NOTAS

- [1] A. J. ANDRADE DE GOUVEIA, "Garcia d'Orta e Amato Lusitano na Ciência do seu Tempo", Lisboa, 1985, p. 55-60.
- [2] MARIA HELENA DA ROCHA PEREIRA, "Obras Médicas de Pedro Hispano", Coimbra, 1973.
- [3] "Commentarium singulare doctissimi viri Petri Hispani olim Pontificis maximi...super librum dietarum Universalium Isaac". A. C. Crombie, "Augustine to Galileo. Science in the later Middle Ages and early Modern Times. 13th to 17th Centuries", Harvard University Press, Vol. II, 1979, p. 40.
- [4] ANSELMO CAETANO MUNHÓS DE AVREU GUSMÃO E CASTELO BRANCO, "Ennoea, ou Applicação do Entendimento sobre a Pedra Philosophal...", Lisboa, 1.ª Parte, 1732, 2.ª Parte, 1733.
- [5] AMATO LUSITANO, "Index Dioscorides... Ioanne Roderico Casteli albi Lusitano autore", Antuérpia, 1536; "In Dioscorides Anazarbei De medica materia libros quinque, Amati Lusitani Doctoris medici ac Philosophi celeberrimi enarrationes eruditissimae...", Veneza, 1553; "Curationum Medicinalium Centuriae", 1551-1561.
- [6] GARCIA D'ORTA, "Coloquios dos simples, e drogas he cousas medicinais da Índia...", Goa, 1563.
- [7] A. J. ANDRADE DE GOUVEIA, *loc. cit.*, p. 61-68.
- [8] "Commentarii Collegii Conimbricensis Societatis Iesu", 1592-1606.
- [9] ESTIENNE DE CLAVE, "Nouvelle Lumière Philosophique des vrais principes et élémens de la Nature, et qualité d'iceus, contre l'opinion commune". Des objections du College de Coimbra qui semblent renverser nos raisons, touchant la froideur de l'air, Cap. 15, p. 132-145.
- [10] ALBERTUS WIMPENAEUS, "De concordia Hippocraticorum et Paracelsistarum libri...", Munich, 1569.
- [11] GUNTER VON ANDERNACH, "De medicina veteri et nova...", Basel, 1571.
- [12] A. J. ANDRADE DE GOUVEIA, *loc. cit.*, p. 69-73.
- [13] AMATO LUSITANO, "Primeira Centúria de Curas Médicas", prefácio e tradução de Firmino Crespo e José Lopes Dias, Lisboa, 1946.
- [14] HIERONIMUS FABRICIUS AB ACQUAPENDENTE, "De venarum ostiis", Pádua, 1603.
- [15] JOANNES BAPTISTA VAN HELMONT, "Ortus Medicinae...", Amsterdam, 1648.
- [16] FRANCIS BACON, "The advancement of Learning", 1605; "Novum Organum", 1620; "De Augmentis Scientiarum", 1622; "Thoughts on the Nature of Things".
- [17] RENÉ DESCARTES, "Discours de la Méthode", 1637; "Principia Philosophiae", Amsterdam, 1644.
- [18] ISAAC NEWTON, "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica", London, 1687; "Opticks" ou "Treatise of... Light", Londres, 1704, com 16 Inquéritos; 2.ª ed., 1717 e 1718, com 31 Inquéritos.
- [19] FRANCISCO SANCHES, "Quod Nihil Scitur", Lion, 1581.
- [20] ROBERT BOYLE, "New Experiments Physico-Mechanicall...", Oxford, 1660; "The Sceptical Chymist": or "Chymico-Physical Doubts & Paradoxes, Touching the Sparagyst Principles Commonly call'd Hypostatical. As they are wont to be Propos'd and Defended by the Generality of Alchymists", Londres, 1661; "Certain Physiological Essays..."; "Experiments and Considerations Touching Colours", Londres, 1664; "New Experiments and Observations Touching Cold...", Londres, 1665; "The Origin of Formes and Qualities according to the Corpuscular Philosophy...", Oxford, 1666; "Some Considerations Touching the Usefulness of Experimental Naturall Philosophy", Oxford, 1663; "Essays & Efluviums...", Londres, 1673; "Experiments, Notes, & About the Mechanical Origine or Production of divers particular Qualities... containing Heat and Cold...", Londres, 1675.
- [21] HERMAN BOERHAAVE, "Elementa Chemiae", Leyden, 1732, e outras edições.
- [22] JOAM VIGIER, "Pharmacopea Ulissiponense, Galenica e Chymica", Lisboa, 1716; "Historia das Plantas da Europa e das mais Uzadas que vem de Asia, de Affrica, & da America", 2 vols., Lion, 1718.
- [23] JOAM CURVO SEMMEDO, "Memorial de Varios Simplices que da India Oriental, da America, & de outras partes do mundo vem ao nosso Reyno", Lisboa, 1697.
- [24] MANOEL RODRIGUES COELHO, "Pharmacopea Tubalense Chemico-Galénica", Lisboa, 1735.
- [25] LUÍS ANTÓNIO VERNEI, "Verdadeiro Método de Estudar", compêndios publicados, 1746-1765.
- [26] ANTÓNIO NUNES RIBEIRO SANCHES, "Método para Aprender a Estudar a Medicina", 1763, reeditada com "Cartas sobre a Educação da Mocidade", Coimbra, 1760, em "Obras", Vol. I, Coimbra, 1959.
- [27] Junta de Providência Literária, "Compêndio Histórico do estado da Universidade de Coimbra", 1771.
- [28] "Estatutos da Universidade de Coimbra", 1772.
- [29] ANTOINE LAURENT LAVOISIER, "Opusculos e Memórias", apresentados à "Académie des Sciences" a partir de 1772; "Traité Élémentaire de Chimie", 1789.
- [30] JOÃO JACINTO DE MAGALHÃES, "Description of a glass-apparatus for making in a few minutes, and at a very small Expence the best Mineral Waters... together with a Description of some new Eudiometers..., in a letter to the Rev. Dr. J. Priestley", Londres, 1777; "Essai sur la Nouvelle Théorie du Feu élémentaire et de la Chaleur des Corps", Londres, 1780, contendo a primeira tabela de calores específicos; "Correspondência Científica dirigida a João Jacinto de Magalhães (1769-1785)", publicada por Joaquim de Carvalho, Coimbra, 1952.
- [31] VICENTE COELHO DE SEABRA, "Elementos de Chimica" oferecidos à Sociedade Literária do Rio de Janeiro para o uso do seu curso de Chimica, Coimbra na Real Officina da Universidade, 1788 e 1790.

ABSTRACT

Position of Science in the Occident, from Middle Ages to the beginning of the sixteenth Century. Necessity of an empiric-inductive methodology. Reference to Petrus Hispanus (Lisbon, 1205/10-Viterbo, 1277).

*The Alchemy as an effective branch of knowledge. Works on its technical aspects of the medieval period and renaissance transition. On doctrinal Alchemy, reference to "Ennoea", ou **Aplicação do Entendimento sobre a Pedra Philosophal**" by Anselmo Caetano.*

*Medicine and Chemistry. Dominance of **Scholastica** in Iberian Peninsula. "Commentarii Collegii Conimbriensis Societatis Iesu" (1592-1606) and their international repercussion. Paracelso (1493-1541) and the imperative need of a scientific revolution. Garcia d'Orta (ca. 1499-1568) and Amatus Lusitanus (1511-1568) and the contemporaneous science.*

*Development of Chemistry by the introduction of fundamental and unifying concepts of its theory: Francis Bacon (1561-1626), empiric-inductive method, with renovation of corpuscular atomic theories, in terms of mechanical principles; René Descartes (1596-1650) in purely mechanical and philosophic principles; and Isaac Newton (1642-1727), theory of forces (dynamical). In these movements there is a predecessor, Francisco Sanches (Braga, 1551-Tolosa, 1623) specially through his work "**Quod Nihil Scitur**" (Lyon, 1581).*

Robert Boyle (1627-1691) and others, influenced by the ideas of Bacon, accumulated experimental work which permitted generalizations, basis of the Chemical Revolution. This was attained in fullness by Lavoisier, based on experimental work, and creating paradigms, submitted to successive analysis. Contributions of João Jacinto de Magalhães (Aveiro, 1722-London, 1790), and of the group of Coimbra, Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829) and Vicente de Seabra (Vila Rica, Brazil, ca. 1764-Coimbra, 1804).



BOSQUEJO HISTÓRICO DA QUÍMICA NA UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Nesta exposição são apresentadas as linhas gerais de desenvolvimento da química na Universidade de Coimbra desde o início do ensino desta ciência (1772) até aos meados do actual século. Na vida do Laboratório Químico que durante este período foi o único centro de cultura da ciência química em Coimbra, são consideradas quatro fases, as quais são relacionadas com os acontecimentos da história de Portugal e referenciadas aos progressos desta ciência.

Numa exposição, necessariamente breve como esta, pretender caracterizar duzentos anos de história da química na Universidade de Coimbra não é tarefa simples, porque mesmo de posse da necessária documentação e dispondo de tempo para sobre ela reflectir, o rigor do tema impõe uma criteriosa selecção dos tópicos a versar. No entanto, a documentação nem sempre é acessível, está dispersa e é incompleta, o que agrava o risco de distorção da realidade.

Falaremos aqui apenas do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, que foi a única instituição de cultura da química em Coimbra ao longo do tempo. Só recentemente alguns outros centros foram criados mas, fundamentalmente dirigidos para o campo das aplicações.

Consideraremos quatro períodos na história do Laboratório. Um primeiro, que vai desde o aparecimento da química até ao final do século XVIII, correspondente à instalação definitiva desta ciência na Universidade; um segundo período, que cobre a primeira metade do século XIX, marcado por vicissitudes da vida nacional que conduziram a uma estagnação científica; um terceiro período, que se estende da segunda metade do século XIX à primeira década do actual, durante o qual a actividade é dirigida especialmente para o ensino; finalmente, um quarto período, com início naquela década e que se estende até à actualidade, caracterizado pela institucionalização da investigação científica.

A vida duma instituição científica tem que, em cada momento, ser comparada com o progresso dos conhecimentos da área que cultiva, com o trabalho produzido pelas suas congéneres e enquadrada na vida do país onde se insere. São estes elementos indispensáveis para julgar do mérito da sua actividade, da contribuição que deu à ciência e ao país e para entender as diferentes fases da sua história. Daqui a necessidade de se incluírem, nesta exposição os principais marcos da evolução desta ciência.

Embora se possam considerar os limites das fases atrás referidas coincidentes com os que se podem estabelecer numa análise da evolução da química durante estes dois séculos, as razões para a sua fixação obedecem, todavia, a critérios diferentes. A química dum país pobre, sem indústria, e ocupando por tradição o último lugar no orçamento destinado à educação e investigação científica, como foi e continua a ser o caso de Portugal, não podia participar, nem mesmo acompanhar, o avanço da ciência.

1. A ciência química começa a ser divulgada em Portugal com a reforma universitária de 1772 levada a cabo pelo Marquês de Pombal e que ficou conhecida na história como reforma pombalina. É esta reforma que vem abrir as portas da Universidade às ciências experimentais, uma nova forma de entender a natureza que por toda a Europa se foi difundindo durante os séculos XVII e XVIII. Portugal mantém-se por todo este tempo alheio ao movimento e a universidade constituiu mesmo o último reduto de defesa da escolástica e da filosofia aristotélica.

A nova reforma remodela as faculdades existentes e cria as Faculdades de Matemática e de Filosofia. O curso filosófico tinha a duração de quatro anos e era constituído por igual número de cadeiras: filosofia racional e moral, história natural, física experimental e química teórica e prática. Além destas, o curso incluía ainda a cadeira de Geometria da Faculdade de Matemática, que os alunos tinham que frequentar no 2.º ano, como preparação para a física.

Os estatutos que passam a reger a universidade determinam com clareza a orientação do ensino, as matérias a ensinar e os meios necessários para a concretização dos programas da reforma.

Na química, que constituía a matéria do 4.º ano do curso, as aulas teóricas eram complementadas por aulas de laboratório consideradas indispensáveis pelos reformadores para a compreensão das lições teóricas. Os estudantes deveriam participar nas experiên-

cias a fim de lhes estimular o gosto pela pesquisa e contribuirem, por eles próprios, para o progresso da ciência "a qual não se enriquece com sistemas vãos, e especulações ociosas, mas com descobrimentos reais, que se não de outro modo, senão, observando, experimentando, e trabalhando" [1].

Para assegurar a prática da química, ordenam os estatutos a construção imediata dum Laboratório Químico, tendo o próprio Marquês posto empenho nos planos do edifício e acompanhado de perto o progresso da edificação. Assim apareceu o Laboratório Químico, edifício majestoso, amplo para as necessidades da época, onde se manteve instalada a química da Universidade de Coimbra durante quase dois séculos.

É comum considerar Justus Liebig, professor em Giessen, como o criador do ensino laboratorial por volta de 1820, enquanto já muitos anos antes lhe era dado relevo em Portugal e noutros países europeus [2]. Contudo, o nosso Laboratório não tivera projecção mundial enquanto que o alemão foi famoso pelo trabalho científico que aí se desenvolveu.

Uma vez que não havia tradição entre nós da cultura desta ciência, o Marquês de Pombal convida para professor da Faculdade, Domingos Vandelli, doutor pela Universidade de Pádua, a quem foi entregue a direcção do Laboratório e a regência da cadeira de química em acumulação com a de história natural. No corpo docente das novas faculdades predominavam os professores italianos, em consequência dos contactos que o Marquês vinha mantendo, desde há anos, com a Universidade de Pádua e iniciados logo que começou a delinear a reforma do ensino superior.

A primeira lição de química teve lugar a 14 de Maio de 1773 no Real Colégio das Artes, em instalações provisórias, enquanto se não concluiu o Laboratório Químico, o que só veio a acontecer no início do ano lectivo de 1775/76.

Vandelli dedicou-se principalmente à botânica, não tendo deixado como químico obra científica de mérito. Alguns trabalhos de

análise de águas foram realizados no seu tempo, tendo sido pioneiro numa área que, ao longo do tempo, iria merecer a atenção da maioria dos químicos portugueses. Aliás, a actividade mais importante deste professor antes da sua vinda para Portugal fora a análise de águas.

Todavia, a acção de Vandelli na implantação da química em Portugal foi importante e traduziu-se na formação duma geração de diplomados que alcançaram notoriedade no campo científico. Entre eles sobressaíram Thomé Rodrigues Sobral e Vicente Coelho de Seabra e Telles, que viriam a ser professores de química em Coimbra; Manuel José Barjona, professor da Faculdade de Filosofia e autor de obras de metalurgia e mineralogia; Manuel Joaquim Henriques de Paiva, autor do primeiro livro de química escrito em língua portuguesa e de várias publicações sobre química e farmácia, e Bernardino António Gomes, que no laboratório da Casa do Moeda em Lisboa, se distinguiu no estudo de quinas.

Já formado em filosofia, mas ainda estudante de medicina, Vicente Seabra escreveu um compêndio de química, *Elementos de Química*, dividido em duas partes, a primeira publicada em 1788, e a segunda dois anos depois. Este livro ficou na história da química como a primeira publicação que em Portugal adoptou as ideias de Lavoisier, usando já a nova nomenclatura. A data em que foi publicado, quando a nova doutrina ainda combatia a química do flogisto em vários países da Europa, mostra o grau de actualização do autor e a atenção à evolução científica da época. Na própria França, os principais divulgadores da nova teoria haviam abandonado a do flogisto, pouco tempo antes. Este livro não despertou grande interesse em Portugal e não temos conhecimento que haja sido adoptado como compêndio.

Dissertação sobre a Fermentação em Geral e suas Espécies (1787), *Dissertação sobre o Calor* (1788), *Nomenclatura Química Portuguesa, Francesa, e Latina* (1801) constituem, com o livro antes referido, a obra química de Seabra, que morreu em 1804 com 40 anos incompletos.

A Vandelli, seguiu-se Sobral na direcção do Laboratório Químico. Homem de espírito prático, intensificou a actividade laboratorial, onde além de experiências e preparações de química, se faziam trabalhos de interesse para as outras ciências e para a medicina. Traduziu em 1793 *Tratado das Afinidades Chimicas* do artigo de De Morveau inserido na *Encyclopédie Méthodique* e realizou alguns estudos sobre quinas, mas distinguiu-se, principalmente, em acções que desenvolveu durante as invasões francesas, pondo o Laboratório ao serviço da defesa do País e das populações atingidas pelo flagelo da guerra. O último quartel do século XVIII é marcado pela revolução operada na química, que abandona uma fundamentação de princípios misteriosos e falsos, como eram os do flogisto, e passa a ficar apoiada em bases reais de verdadeira ciência. O autor da revolução foi Lavoisier, que rompe com as ideias então em voga, e procura, através da combustão e calcinação, que haviam conduzido ao conceito dum flogisto com peso negativo, uma teoria alternativa para os processos químicos. Nesta senda, inicia em 1770 investigação experimental sobre os três pontos seguintes: aumento de peso das substâncias por combustão e calcinação, composição do ar e composição da água.

Em 1 de Novembro de 1772, dirigiu à Academia Real de Ciências francesa, uma carta selada para ser conservada fechada enquanto não completasse mais algumas experiências. A comunicação relativa à descoberta de que o enxofre e o fósforo, ao serem aquecidos, aumentavam de peso e que o aumento provinha do ar. Seria também o ar a origem do aumento de peso verificado na transformação dos metais em "cal" por aquecimento.

Seguro de ter descoberto a natureza da combustão, e do alcance deste facto, para que ninguém lhe viesse a arrebatá-lo esse crédito, depositou o documento na Academia. Alguns historiadores consideram esta data como a data do nascimento da química moderna.

Os trabalhos foram depois dirigidos para o aquecimento dos metais e, a 25 de Abril de

1775, apresentava à Academia uma comunicação, na qual esclarece o aumento de peso que acompanha o processo da calcinação. O aumento provinha do "ar de fogo" que era uma combinação do "princípio oxígeno" e do "calórico".

Estuda em seguida a composição do ar e as propriedades dos seus constituintes e, em 1777, publica os resultados mostrando que o ar era constituído por dois fluidos elásticos: um respirável e utilizável na combustão (oxigénio) e o outro, impróprio para aqueles efeitos (mofeta atmosférica, a seguir azoto e depois nitrogénio). Os dois gases encontravam-se numa proporção volumétrica de cerca de 1:5.

Estava demonstrado que a combustão era uma união com o oxigénio, da qual resultava um aumento de peso, e desmontada a tese da libertação do flogisto. A partir deste momento, estava provada a lei da indestrutibilidade da matéria nos processos químicos, os quais podiam ser traduzidos por equações. Em 1783, apresentava Lavoisier uma outra comunicação sobre a composição da água, que vem destruir uma ideia que era inquestionável: o carácter de elemento atribuído à água. Por volta de 1782, enceta com os colaboradores, Guyton De Morveau, Berthollet e Fourcroy encontros para estudo duma nova nomenclatura, segundo a qual as substâncias passariam a designar-se com base nos nomes dos seus componentes. "Pedra infernal", "luna cornea", "espírito de Vénus", "sal de Glauber",... passaram a chamar-se nitrato de prata, cloreto de prata, ácido acético, sulfato de sódio. A nova nomenclatura foi apresentada por Lavoisier em 1787 e descrita no *Traité Élémentaire de Chimie* publicado dois anos depois, assim como em escritos dos seus colaboradores.

Nascia uma nova química, designada na altura por "pneumática", ficando do velho edifício algumas ruínas, tal como o conceito de calórico, que durante algum tempo iriam causar alguns escolhos ao desenvolvimento científico.

A difusão da obra de Lavoisier encontrou oposição nos vários países das Europa onde a

química tinha tradição. A adesão da própria França não foi imediata como já foi dito, e só em 1792 a Academia de Ciências de Berlim, pressionada pelo químico Martin Klaproth, ratificava a nova teoria. Actualizado, Seabra, com brevidade notável, introduz em Portugal novos conceitos, que deste modo seria um dos primeiros países a adoptar a moderna química.

Por uma questão de acaso, a química nasceu em Portugal numa época feliz. O entusiasmo da reforma da Universidade e a atenção dispensada na altura às ciências, coincidiram com o interesse que a disciplina vinha despertando em todo o mundo mercê da revolução que nela se operava. E, assim, no final do século XVIII a química tinha crédito firmado, e encontrava-se a par do movimento científico europeu.

Posição de relevo fora igualmente alcançada pela metalurgia, ramo com fortes ligações com a química, designadamente com as técnicas analíticas.

2. No começo do século XIX, o ambiente propício ao desenvolvimento da ciência que reinava em Portugal ia experimentar súbita mudança em consequência da guerra e da agitação social e política que percorreu o século, particularmente a primeira metade. De 1807 a 1811, foi Portugal invadido pelos exércitos de Napoleão. A guerra contra o agressor não permitiu qualquer outra actividade que não a dirigida para a defesa do território. As depredações praticadas pelas tropas francesas, a desorganização da estrutura administrativa após a fuga da família real, levaram a nossa economia à ruína. A própria Universidade tomou parte activa no conflito, constituindo em 1808 um corpo militar, o Batalhão Académico, formado por professores e estudantes que, além da defesa da cidade, organizou colunas que combateram as tropas francesas noutras localidades.

O Laboratório foi nessa altura transformado numa autêntica fábrica de preparação de pólvora e de munições que, entretanto, escasseavam. Sobressaiu nessa missão o então director Thomé Sobral, que, conjuntamente com os alunos, preparou grandes quantidades

daquele explosivo. O mesmo professor notabilizou-se na distribuição de cloro pela população com o fim de atalhar o alastramento da epidemia que assolou Coimbra em 1809. O Laboratório químico ficara ligado à história desta época pelo serviço prestado à defesa do país e pela sua intervenção humanitária e cívica, mas não pela contribuição para o desenvolvimento da ciência.

Retiradas as tropas francesas nos princípios de 1811, a paz não se instalou. O confronto entre as ideias dimanadas da Revolução Francesa e o regime absolutista dá lugar a tremendas convulsões sociopolíticas que se estendem por muitos anos com revoltas, motins, perseguições, que conduzem, finalmente, à guerra civil. No período mais conturbado da luta, a Universidade ou esteve fechada ou praticamente paralisada. Terminou a guerra em 1834 com o triunfo do liberalismo, mas as confrontações prosseguem até meados do século, agora entre facções dos vencedores.

Num tal clima, era impossível cuidar da Universidade e assegurar-lhe as condições necessárias ao labor e ao progresso científico.

A verba anual dispendida com a química no período que vai de 1811 a 1850 oscila entre os 150 e 250 mil reis, por vezes muito menos [3]. Verba que era utilizada para pagamento do servente, limpezas esporádicas das instalações, pequenas obras de reparação do edifício e na aquisição de material para as experiências laboratoriais, que se cifrava em carvão para as fornalhas, alguns utensílios e produtos de uso doméstico corrente. Para se ficar com uma noção daquela verba basta dizer que ela era equivalente a duas ou três vezes o ordenado do servente.

Entre 1772 e 1836 apenas algumas pequenas alterações tinham sido introduzidas no curso filosófico. Foi retirada a cadeira de filosofia racional em 1791 e criada a de botânica e agricultura no mesmo ano e a de metalurgia em 1801. A reforma do ensino de 1836 estende o curso de quatro para cinco anos com a introdução da cadeiras de matemática e de ciências aplicadas e alargamento da física, mas, por estranho que pareça, não con-

templa a química que permanece reduzida a uma só cadeira, agora no primeiro ano. Só com a reforma de 1844 é que viriam a ser consideradas as primeiras especialidades de química [4].

Passemos agora a considerar o que se passa durante este período nos restantes países.

Na primeira metade do século XIX a química experimenta um progresso admirável. Nos primórdios do século, a disciplina constrói um suporte quantitativo que está na origem do desenvolvimento experimental e teórico que se lhe seguiu. Como resultado desta expansão, a química desdobra-se em especialidades, a partir de descobertas em novas áreas, ou de convergência de ramos científicos que anteriormente não tinham relações entre si.

Em 1808 estavam estabelecidos as leis das relações de combinação dos elementos. Os primeiros trabalhos neste âmbito foram publicados por Richter entre 1792 e 1793, mas passaram despercebidos pelo alvoroço que as descobertas de Lavoisier provocaram na altura. Após longa e viva polémica com Berthollet, Proust enuncia em 1806, a lei das proporções definidas e dois anos mais tarde, Gay-Lussac estabelece a lei das combinações volumétricas dos gases.

Estas leis, além de proporcionarem o progresso do campo experimental, forneceram dados às novas ideias sobre a constituição da matéria. Em 1808, Dalton formulou a sua hipótese atómica, que se vai impondo, à medida que as contradições que lhe foram apontados se foram esclarecendo. Mas, a teoria surge numa época de empirismo triunfante, propiciadora do avanço registado pela química em menos de uma década, em contraste com as teorias regressas, que no século anterior, tinham constituído um forte entrave ao seu desenvolvimento. Muitos químicos a consideraram como uma especulação desnecessária, uma vez que a composição dos corpos podia ser explicada pelos equivalentes. A polémica entre "atomistas" e "equivalentistas" foi viva e ia prolongar-se por todo o século XIX.

A hipótese de Avogadro (1811) vem resolver o conflito entre os resultados de Gay-Lussac e a

teoria de Dalton, e introduz o conceito de molécula. Avogadro, além de introduzir um conceito fundamental, vem em reforço de Dalton.

A década de 10 a 20 é dominada por Berzélius, uma das figuras mais notáveis da história da química. A ele se ficou a dever a moderna notação química, em que os elementos são representados por uma letra ou conjunto de letras a que está associado um valor de massa relativa. Constrói uma tabela de pesos atómicos referida ao oxigénio, da qual apresenta três versões entre 1814 e 1833. Seria uma tarefa notável nos dias de hoje, pois englobava já 42 elementos, mas é sem dúvida gigantesca para o tempo, atendendo aos meios disponíveis e à precisão conseguida. Até 1819 os pesos atómicos foram determinados por via experimental e a partir daqui, com o reforço das leis do calor atómico de Dulong e Petit e do isomorfismo de Mitscherlich.

Às qualidades de experimentador hábil e rigoroso, Berzélius aliava as de teórico notável. Inspirado nos resultados de Davy da decomposição electrolítica propõe a teoria dualista, que durante muitos anos foi usada na interpretação da composição das substâncias minerais.

O desenvolvimento geral da química é acompanhado pelo aparecimento e evolução de algumas especialidades.

Os métodos gravimétricos, largamente utilizados no início do século, ficam perfeitamente estabelecidos a partir da publicação dos livros de Rose (1829) e de Frésenius (1846). Desenvolve-se a análise química qualitativa inorgânica com a introdução do esquema de análise sistemática, que rapidamente se espalha por toda a Europa. O primeiro autor a apresentar uma marcha sistemática de análise foi Rose (1829), mas a sua grande divulgação foi devida a Frésenius com o seu livro *Anleitung Zur Qualitativen Chemischen Analyse* publicado em 1841, e que, desde logo, teve um sucesso extraordinário, pois, três anos após a sua publicação já ia na 3.^a edição e estava traduzido em sete línguas. Até à morte do seu

autor que ocorreu em 1897 o livro teve 16 edições.

A química orgânica depois dos trabalhos de Liebig, que se notabilizou particularmente na análise orgânica, de Whöler, com a síntese da ureia, e do trabalho experimental e teórico dos químicos franceses Dumas, Laurent e Gerhardt, estava definida como uma nova especialidade, e era já um campo de forte incidência da investigação nos meados do século.

A pilha de Volta descoberta em 1800 é usada no estudo da acção da corrente eléctrica sobre sais fundidos e sobre soluções. Estudo que leva à descoberta de novos elementos, à formulação de ideias sobre a constituição dos compostos inorgânicos e ao estabelecimento das leis da electrólise. São os primeiros passos da electroquímica.

O desenvolvimento científico repercute-se no próprio conceito de universidade que passava a ser uma instituição, não apenas dedicada ao ensino mas, também, dirigida à investigação. A universidade passa a ficar ligada à indústria, cedendo-lhe saber, e recebendo em troca fundos que aplica na investigação, via que a conduziria rapidamente a uma posição cimeira na vida da sociedade. Foi a química um dos domínios científicos que mais contribuiu para a nova fisionomia universitária, que tendo nascido na Alemanha, daí difundira para todo o mundo.

A contrastar com o que se passava nos países mais adiantados, as ligações da Faculdade de Filosofia ao meio exterior são praticamente inexistentes e as expectativas profissionais dos diplomados são reduzidas como aliás se depreende do decreto que em 1836 reforma o curso filosófico e que no art.^o 109 diz: "Para todos os cargos da Administração Geral serão especialmente atendidos aqueles que tiverem carta de formatura em filosofia".

À maneira de conclusão podemos dizer que a primeira metade do século XIX foi desastrosa para a química portuguesa, que durante todo este tempo se manteve alheia ao enorme progresso registado por esta ciência e à evolução da concepção de universidade.

3. Regressemos de novo a Portugal para continuar a seguir a actividade do Laboratório Químico até à primeira década do presente século.

Por meados do século XIX as condições começaram a melhorar e despontam sinais de progresso que se vão acentuando com o andar do tempo, sem que todavia se atinja nível satisfatório. Os poderes públicos começam a denotar interesse pela vida da Faculdade. Há um aumento da dotação orçamental, embora esta se mantivesse sempre exígua. Adaptam-se as instalações às necessidades da nova química, e inicia-se o apetrechamento dos laboratórios. Organiza-se a biblioteca com a compra de livros e a assinatura de revistas. Estabelecem-se relações com o estrangeiro, com a saída de professores para aí observarem a organização do ensino laboratorial e envio de bolseiros para estágios de especialização. Publicam-se compêndios com as matérias dos cursos professados. Regista-se alguma actividade científica ainda que limitada apenas à análise química aplicada.

Durante este período a atenção dos professores centra-se fundamentalmente no ensino, que constitui a principal actividade do Laboratório, a primeira preocupação nos relatórios dos seus directores e matéria de debate nas reuniões da Faculdade.

A reforma de 1844 veio dar um maior peso à química no curso filosófico que passa a integrar as especialidades de química orgânica, análise química, filosofia química e tecnologia. Estas matérias, distribuídas por três cadeiras, são condensadas por portaria de 1861 nas cadeiras de química inorgânica e metalúrgica e de química orgânica e análise química. Com a separação da análise química orgânica em 1901 estas matérias passam estão a constituir três cadeiras.

A publicação de livros de ensino é iniciada em 1851 com *Lições de Philosophia Chimica* de Joaquim Simões de Carvalho. É um livro de química geral, e do qual diz Ferreira da Silva tratar-se dum "livro precioso para a época em que foi escrita" [5].

Joaquim Santos e Silva publicou *Elementos de Analyse Chimica Qualitativa* que foi o primeiro livro português de análise química. A primeira edição, que apareceu em 1874, é inteiramente dedicada à análise sistemática de catiões e de aniões e inclui, a partir da segunda, métodos analíticos de interesse em toxicologia e em clínica. O livro mereceu aceitação não só em Coimbra como noutras escolas, nomeadamente na Escola Politécnica de Lisboa, e teve, até à morte do seu autor (1906), quatro edições. Santos e Silva escreveu ainda um guia de trabalhos práticos intitulado *Chimica Prática* (1905).

A obra escrita de Sousa Gomes, veio contribuir significativamente para a melhoria da qualidade do ensino da química. *Lições de Chimica*, publicadas em 1892/93 serviria de texto aos alunos nas cadeiras de química inorgânica e de química orgânica. Anos depois traduz de A. Smith *Introduction to General Inorganic Chemistry*.

Entre 1908 e 1922 o professor de análise química Álvaro Basto escreveu uma série de manuais de ensino sobre os vários métodos de análise de cuja leitura ressalta o bom nível dos cursos ministrados. Na passagem pela química orgânica, no começo da sua carreira, escreveu *Lições de Esterioquímica* (1901) e traduziu *Introdução ao Estudo da Química Orgânica* (1908), do professor inglês J. Wade. No início de 1809 é contratado como chefe de trabalhos práticos o químico alemão Tollens, que permaneceu em Coimbra somente cerca de um ano por ter sido convidado como professor da Universidade de Göttingen. A sua estada ainda que curta e apesar das más condições de trabalho, foi benéfica e traduziu-se por uma renovação do ensino prático de reacções e de síntese química.

Entre 1864 e 1970, sob a direcção do Dr. Miguel Leite Ferreira Leão são introduzidos alguns melhoramentos a fim de adaptar os laboratórios às necessidades da química da época. Por esta altura, as instalações eram ainda as do laboratório pombalino concebido para a preparação de produtos e não reunindo condições para a utilização de instru-

mentos delicados e a realização de trabalhos quantitativos. O mesmo director apresentou um projecto de remodelação mais profunda, o qual só foi parcialmente executado em 1878, no tempo do director que se lhe seguiu, o Dr. Manoel Paulino de Oliveira.

Simultaneamente com as obras de modernização dos laboratórios procedeu-se ao seu apetrechamento com a compra de reagentes, material de vidro, aparelhos para medidas físicas (sacarímetro, espectrómetro, areómetros, etc.) e um destilador de água. Adquiriram-se, ainda, como auxiliares didácticos, modelos cristalográficos, colecções bastante completas de minerais, sais cristalizados, compostos orgânicos, etc.. É curioso referir que o espectrómetro atrás referido, foi adquirido apenas quatro anos depois de Bunsen e Kirchhoff, os criadores da análise espectroscópica, terem utilizado, pela primeira vez, este instrumento na identificação de metais (1860).

A organização da Biblioteca da Faculdade começa a ganhar corpo em 1842, através do pedido de obras de interesse científico pertencentes aos extintos conventos, e onze anos depois recebia a visita do vice-reitor que elogiara a iniciativa. Em reunião do Conselho da Faculdade em 1859 foi autorizada a compra dos principais jornais científicos franceses e ingleses. No entanto, o Laboratório antecipara-se a esta resolução, pois em 1845 iniciara a assinatura de revistas com a compra dos oito volumes já publicados de *Pharmacie et Chimie* a que se foram seguindo outras assinaturas. A biblioteca de química desde cedo merecera especial cuidado e fora considerada como peça indispensável de trabalho.

As dificuldades sentidas mesmo para assegurar o nível do ensino, eram bastante grandes e são claramente apontadas nos relatórios dos directores do Laboratório de 1870 e 1879 [6]. Nas lições teóricas eram seguidos textos actualizados e dos melhores autores mas, ou não havia prática laboratorial ou a que havia era muito deficiente. A investigação científica era inexistente. A única actividade laboratorial para além da docente resumia-se a, aná-

lise química das águas e a determinações analíticas em produtos de interesse alimentar, económico, médico, etc..

A análise química era, pois, o único domínio com alguma actividade laboratorial e não fora possível alargá-la a outros, nem nos parece que se tenha feito grandes esforços nesse sentido. Assim é que o programa de química que fora dado pelo conselho da Faculdade ao lente substituto Dr. Mathias de Carvalho e Vasconcellos, quando em 1857 fora a Paris estudar o ensino prático da química e da física, continha apenas temas analíticos [7].

Uma outra faceta reveladora da falta de condições para o progresso científico é a não criação de escola por parte dos estagiários depois do seu regresso de centros estrangeiros. Por exemplo, Santos e Silva, depois duma estada de cerca de dois anos na Alemanha, a trabalhar em química orgânica sob a orientação de Tollens e Whöler e de ter publicado um artigo nos *Berichte da Sociedade Química Alemã*, em vez de continuar em Portugal os trabalhos nesta área passou a dedicar-se à análise química de águas.

O período que acabamos de percorrer em Portugal foi dominado, a nível mundial, pelo extraordinário desenvolvimento da química orgânica e pelo aparecimento e crescimento da química física.

Os estudos da química orgânica incidem primeiramente sobre a estrutura dos compostos, aliás na sequência dos trabalhos que vinham sendo realizados neste campo desde 1824. Nesta data Liebig e Whöler prepararam amostras de cianeto de prata com propriedades diferentes. A amostra preparada pelo primeiro era explosiva (fulminato de prata) enquanto a outra não possuía estas características. Consultado, Berzélius emitiu a opinião que "os átomos estavam diferentemente colocados nos dois compostos". Comportamento semelhante foi encontrado noutros compostos, o que veio a demonstrar a necessidade de passar da composição química para a configuração molecular.

Os resultados obtidos para as reacções de substituição de átomos em moléculas orgâni-

cas vieram pôr em causa a teoria dualista e deram origem ao conceito de valência. Todavia, o grande avanço no conhecimento de substituição da estrutura dos compostos orgânicos foi devido a Kekulé, que, em 1857, estabelece a teoria da tetravalência do carbono e do autoencadeamento dos átomos deste elemento e, oito anos depois, a célebre estrutura do benzeno.

Alguns anos mais tarde a representação da estrutura molecular passaria do plano para o espaço a três dimensões. Wislicenus, professor de química em Wurzburg e, depois, em Leipzig, verificou a existência de dois ácidos lácticos. Um, procedente da fermentação não tinha actividade óptica, enquanto o outro, produzido pela actividade muscular, era opticamente activo. Este fenómeno chamado isometria óptica, vinha pôr em evidência o efeito da orientação espacial dos átomos. A explicação da estereoisomeria viria a ser dada independentemente por Van't Hoff e Le Bel, com base no átomo de carbono assimétrico.

O avanço teórico da química orgânica é acompanhado, a partir de 1864, por um extraordinário desenvolvimento dos métodos de síntese. Desde esta data, até aos princípios do presente século, surgiram nomes que ficaram ligados a reacções famosas: Fittig, Wurtz, Friedel, Crafts, Sabatier, Grignard são alguns, entre outros.

A síntese química faz passar a química orgânica do laboratório para a indústria que subitamente atinge dimensões extraordinárias com repercussões económicas e sociais pouco antes imprevisíveis.

A catálise adquiriu grande importância, quer sob o ponto de vista científico quer industrial, cabendo a Ostwald a sua interpretação em termos cinéticos (1891-1901).

Na Alemanha, país onde esta revolução teve lugar, surgem fábricas de corantes sintéticos, de produtos farmacêuticos, de perfumaria, que constituem fontes importantes do progresso alemão. A indústria da química orgânica entra também na Suíça, embora em menos escala. Ao contrário destes dois países,

em Inglaterra a indústria mais desenvolvida é a da química inorgânica que, entretanto, experimenta melhoramentos e progressos assinaláveis.

A colaboração de físicos e químicos durante todo o século XIX foi bastante frutuosa e veio individualizar, no final do século, uma nova disciplina — a química física.

Dois cientistas noruegueses, Guldberg e Waage, enunciam em 1867 a lei de acção da massa, quantificando o conceito de afinidade do qual se haviam ocupado muitos químicos no decorrer da história desta ciência. Mas a compreensão do equilíbrio químico avança nos últimos 25 anos com a termodinâmica. Introduzido em 1865 o conceito de entropia por Clausius e definidas as funções energia e entalpia livre, a obra de Gibbs *On the equilibrium of heterogeneous substances, Part I*, publicada em 1876, consolida a termodinâmica química como um dos mais importantes ramos científicos.

Em 1901, Lewis introduz o conceito de fugacidade e de actividade, o que permite aplicar as equações desenvolvidas para os gases perfeitos e soluções ideais a gases e soluções reais.

Van't Hoff publica em 1884 "Estudos de Dinâmica Química", na qual apresentou os fundamentos da cinética química. Pelos seus trabalhos neste campo e pelos seus estudos sobre a pressão osmótica das soluções, este investigador recebeu, em 1901, o Prémio Nobel da Química, o primeiro a ser atribuído. Em simultâneo, o estudo das soluções recebe forte impulso com as contribuições de Raoult, Arrhenius e Nernst. Entre 1872 e 1876, Boltzmann desenvolve a teoria cinética dos gases, e, apoiado nos trabalhos de Clausius, faz a ligação da termodinâmica às leis de probabilidade e à teoria cinética da matéria. Na química física geral os pontos mais assinaláveis estão relacionados com o átomo. Em 1869, Mendeléeff apresenta à Sociedade de Química russa uma comunicação "Sobre a relação das Propriedades com os Pesos Atómicos dos Elementos" que é a coroação das ten-

tativas de classificação dos elementos que, desde Richter, apaixonaram a química especialmente depois da lei das tríadas de Dobereiner. A classificação periódica fora mais tarde fundamentada na lei de Moseley (1913). A teoria atômica impôs-se definitivamente no princípio do presente século contando-se entre os seus últimos opositores, Ostwald na Alemanha e Duhem em França, ambos aceitando como realidade a energia e não a matéria. Na conferência de Lubeck, em 1895, sobre "Derrota do Materialismo Científico", Ostwald negava a realidade de átomos e moléculas e propunha uma interpretação energética da natureza. Alguns resultados experimentais vinham, entretanto, provar a realidade molecular e impôr, definitivamente, a teoria atômica. Perrin e Svedberg, utilizando o ultramicroscópio na observação de partículas coloidais, mostraram directamente a estrutura granular e descontínua da matéria e demonstraram que as partículas coloidais obedeciam às leis relativas a gases.

Na química analítica quantitativa, aos métodos gravimétricos, vêm juntar-se os métodos volumétricos, iniciados por Gay-Lussac e depois desenvolvidos por Mohr, Bunsen, Volhard e outros. A espectroscopia nasce com Kirchhoff e Bunsen em 1860.

Apesar do progresso verificado nos últimos 50-60 anos, nos princípios do século XX a distância que nos separa da Europa é enorme. Sem meios financeiros, sem solicitações do exterior que dinamizassem a sua acção, com quadros de professores e de pessoal reduzidíssimos, a Universidade não tinha condições para acompanhar o desenvolvimento da ciência e era alvo de violentas críticas.

4. A República introduz, logo em 1911, importantes alterações no ensino superior, as quais, no tocante à química se traduziram no desdobramento do curso filosófico em curso mais especializado e na criação da Faculdade de Ciências, resultante da fusão das Faculdades de Matemática e de Filosofia.

A Faculdade é agora organizada em secções, e estas em grupos. A química constituía o 2.º grupo, formando com a física a 2.ª secção. O curso de ciências físico-químicas, que concedia o grau de bacharel, tinha a duração de quatro anos e era constituído por cinco disciplinas de física, cinco de química, duas de matemática e duas de ciências naturais. Introduzem-se duas novas disciplinas, química geral e química física.

Algumas medidas legislativas relevantes, destinadas a melhorar o nível científico do país, são, entretanto, promulgadas, como a que institui bolsas de especialização no estrangeiro.

Embora a organização dos cursos seja um factor importante para a actualização do ensino, por si só não tem expressão prática significativa. O progresso duma instituição universitária é induzido, não apenas pela sua estrutura, mas pelos meios de trabalho, pela preparação científica dos seus quadros e pelo esclarecimento e determinação de quem a dirige. É um programa de anos, mesmo sem restrições orçamentais, que se arrasta indefinidamente quando os recursos são diminutos. É, de facto, nos anos 20 que se exprime com toda a clareza o nosso atraso científico e se toma consciência de que a causa primeira desse atraso residia na ausência de investigação, factor essencial ao progresso científico. Assim se explica que só na década de 20 se tenha verificado uma nítida inflexão na actividade do Laboratório Químico. A reforma de 1911 era uma estrutura que ficara a aguardar concretização.

Egas Pinto Basto, director do Laboratório Químico de 1926 a 1937, teve um papel importante na nova concepção universitária. Enviavam-se diplomados para centros estrangeiros que, no regresso, criam novos núcleos de investigação. Os bolseiros são encorajados a obter o doutoramento nas escolas onde estagiam, para melhor se integrarem nos programas de investigação e, assim, conseguirem uma melhor preparação. Alguns estágios são suportados pelo orçamento da própria Facul-

dade, pois, apesar da legislação existente, as dotações destinadas a esse fim só mais tarde se tornariam significativas.

Ainda com a direcção de Pinto Basto criam-se núcleos de investigação, em química-física com Couceiro da Costa, e em química orgânica com Andrade Gouveia, e desenvolve-se a química analítica com a contribuição de vários investigadores, entre eles o próprio director. No final dos anos 30 é adquirido equipamento para espectroscopia do visível e ultravioleta que seria o despontar duma especialidade que tem uma expressão importante no Laboratório Químico. Para além de acompanhar o progresso técnico da espectroscopia electrónica de absorção, outras se foram instalando, infravermelho, ressonância magnética nuclear, Raman, fluorescência e absorção atómica.

A partir de 1937, passou o Laboratório Químico a ser dirigido por Couceiro da Costa, que deu grande impulso para a realidade do Departamento actual. Dá-se concretização aos planos para novas instalações, intensifica-se a preparação de pessoal, equipam-se os laboratórios, estimula-se o intercâmbio com centros estrangeiros, enriquece-se a biblioteca que passa a poder classificar-se como uma boa biblioteca de química em qualquer país. Como consequência, o nível de ensino subiu e a produção de investigação científica passou a ser então significativa e de nível internacional.

Na arrancada para a realidade actual de ciência portuguesa, o Laboratório Químico ocupa lugar de destaque não só na Universidade de Coimbra como na Universidade portuguesa em geral.

A obra prossegue, a partir de 1955, com Andrade Gouveia, e depois com outros. Todavia, penso que esta exposição deve ter aqui o seu termo. O que se segue pertence à história recente que todos conhecemos, e da qual serão, com maior justeza, julgadores mais desapaixonados.

(Recebido, 12 Maio 1987)

REFERÊNCIAS

- [1] Estatutos da Universidade de Coimbra (1772), Livro III, p. 254.
- [2] C. A. TWIGG e M. V. TWIGG, *J. Chem. Ed.*, **50**, 794 (1979); F. SZABADVÁRY, *J. Chem. Ed.*, **56**, 794 (1979).
- [3] Livro de Expediente do Laboratório Químico (1811 a 1840).
- [4] Organização do curso filosófico e dos cursos de ciências físico-químicas até 1930.
 - 1772 (Estatutos, Livro III)
 - Primeiro Ano — Filosofia Racional e Moral.
 - Segundo Ano — História Natural. Terceiro Ano — Física Experimental. Quarto Ano — Química Teórica e Prática.
 - 1791 (Carta Régia de 24 de Janeiro)
 - Primeiro Ano — História Natural (Mineralogia e Zoologia). Segundo Ano — Botânica e Agricultura. Terceiro Ano — Física Experimental. Quarto Ano — Química Teórica e Prática.
 - 1801 (Carta Régia de 21 de Janeiro)
 - Primeiro Ano — História Natural (Mineralogia, Zoologia e Botânica). Segundo Ano — Física Experimental. Terceiro Ano — Química Teórica e Prática. Quarto Ano — Metalurgia e Agricultura.
 - 1836 (Decreto de 5 de Dezembro)
 - Primeiro ano — 1.ª Cadeira (Química); Aritmética, Princípios de Álgebra, Geometria Elemental, Trigonometria Plana. Segundo Ano — 2.ª Cadeira (Física Experimental); Álgebra e Cálculo. Terceiro Ano — 3.ª Cadeira (Mineralogia, Geologia e Metalurgia); Foronomia dos sólidos; Óptica e Acústica. Quarto Ano — 4.ª Cadeira (Anatomia e Fisiologia Vegetais, Botânica); 5.ª Cadeira (Anatomia e Fisiologia Comparadas, Zoologia); Foronomia dos Líquidos, Arquitectura Hidráulica. Quinto Ano — 6.ª Cadeira (Agricultura, Economia Rural, Veterinária; 7.ª Cadeira (Tecnologia); Fisiologia em Medicina.
 - 1844 (Decreto de 20 de Setembro)
 - Primeiro Ano — 1.ª Cadeira — 1.ª parte de Física (Propriedades gerais da matéria e dos corpos sólidos, líquidos, gasosos e imponderáveis); 2.ª parte (Química Inorgânica). Segundo Ano — 2.ª Cadeira — 1.ª parte (Continuação da Química Inorgânica, Filosofia Química — 2.ª parte de Física (Leis Gerais de Mecânica e suas aplicações ao equilíbrio e movimento dos corpos sólidos, gasosos e imponderáveis). Terceiro Ano (Química Orgânica, Análise Química e Tecnologia). Quarto Ano — 4.ª Cadeira (Anatomia e Fisiologia Comparadas, Zoologia); 5.ª Cadeira (Anatomia e Fisiologia Vegetais, Botânica). Quinto Ano — 6.ª Cadeira (Mineralogia, Geologia, Arte de Minas); 7.ª Cadeira (Agricultura, Economia Rural e Veterinária).

1901 (Decreto de 24 de Dezembro)
Curso Geral da Faculdade de Filosofia: Primeiro Ano — 1.^a Cadeira (Química Inorgânica); 2.^a Cadeira (Álgebra Superior, Geometria Analítica a duas e a três dimensões, Trigonometria Esférica); Cadeira Subsidiária (Desenho). Segundo Ano — 3.^a Cadeira (Química Orgânica); 4.^a Cadeira (Física 1.^a parte); Cadeira Subsidiária (Desenho). Terceiro Ano — 5.^a Cadeira (Física, 2.^a parte); 6.^a Cadeira (Botânica); Cadeira Prática (Análise Química no Laboratório). Quarto Ano — 7.^a Cadeira (Zoologia); 8.^a Cadeira (Mineralogia e Petrologia); Cadeira Prática (Análise Química no Laboratório). Quinto Ano — 9.^a Cadeira (Geologia e Física do Globo); 10.^a Cadeira (Antropologia).

1911 (Diário do Governo n.º 112 de 15 de Maio)
O quadro de disciplinas da 2.^a Secção (Ciência Físico-Químicas) da Faculdade de Ciências é o seguinte: 1.º Grupo (Física) — Física (curso geral); Física dos Sólidos e dos Fluídos; Acústica, Óptica e Calor; Electricidade; Física Biológica. 2.º Grupo (Química) — Química (curso geral); Química Inorgânica; Química Orgânica; Química Física; Química Biológica; Análise Química (qualitativa e quantitativa).

O grau de bacharel em ciências físico-químicas era obtido no tempo mínimo de oito semestres e após a aprovação nas disciplinas da 2.^a Secção e em Álgebra Superior, Geometria Analítica, Trigonometria Esférica; Cálculo Diferencial, Integral e das Variações; Cristalografia, Geografia Física; Mineralogia e Geologia (curso geral); Botânica (curso geral) e Zoologia (curso geral). Não havia qualquer dependência legal e obrigatória entre as disciplinas professadas nas Faculdades de Ciências, ficando a cargo destas aconselhar o plano de estudos "mais harmónico com a solidariedade e sucessão lógica das diferentes disciplinas".

Por determinação do decreto n.º 4647 de 13 de Julho de 1918, os cursos das Faculdades de Ciências passaram a dar direito ao grau de licenciado.

1926 (Decreto n.º 12 678 de 17 de Novembro)
Primeiro Ano — Álgebra Superior, Geometria Analítica e Trigonometria Esférica; Curso Geral de Física; Curso Geral de Química; Desenho de Máquinas. Segundo Ano — Cálculo Infinitesimal; Física dos Sólidos e Fluídos; Química Inorgânica. Terceiro Ano — Cálculo das probabilidades; Acústica, Óptica e Calor; Análise Química Pura e Aplicada; Curso Geral de Mineralogia e Geologia. Quarto Ano — Electricidade; Química Orgânica; Química Física; Curso de Cristalografia.

1930 (Decreto n.º 18 477 de 17 de Junho)
Primeiro Ano — Álgebra Superior, Geometria Analítica e Trigonometria Esférica; Química Inorgânica; Curso Geral de Mineralogia e Geologia; Cristalografia (sem.); Desenho de Máquinas. Segundo Ano — Cálculo Infinitesimal; Física dos Sólidos e Fluídos; Química Orgânica; Análise Química (1.^a parte). Terceiro Ano — Cálculo das probabilidades; Mecânica Racional; Acústica, Óptica e Calor; Análise Química (2.^a parte). Quarto Ano — Termodinâmica (sem.); Electricidade; Química-Física; Geografia física e física do Globo.

[5] A. J. FERREIRA DA SILVA, *Rev. Chim. Pura e Ap.*, **6**, 397 (1910).

[6] Relatório do director do Laboratório Químico, Dr. Miguel Leite Ferreira Leão, de 5 de Maio de 1870, em "Memória Histórica da Faculdade de Filosofia", de J. A. Simões de Carvalho, Imprensa da Universidade de Coimbra 1872.

Relatório do director interino do Laboratório Químico, Dr. Francisco Augusto Corrêa Barata, de 30 de Julho de 1879 (manuscrito existente na Biblioteca do Departamento de Química).

[7] As matérias a estudar pelo Dr. Mathias de Carvalho e Vasconcellos no estrangeiro foram propostas pelo Conselho da Faculdade em 11 de Outubro de 1857 e aprovadas por portaria de 10 de Dezembro do mesmo ano. A parte de química continha os seguintes tópicos: Química analítica-análise dos corpos inorgânicos (qualitativa e quantitativa); análise dos corpos orgânicos (imediate e elementar); análises especiais (de misturas gasosas, de águas potáveis, de águas minerais, toxicológicas). Ensaio ao maçarico — química mineralógicas (análise das rochas, determinação da espécie mineral, ensaios metalúrgicos — docimasia); química agrícola (análise das terras, análise dos correctivos dos estrumes). Aplicação da química à indústria e às artes.

HISTORICAL EVOLUTION OF CHEMISTRY IN THE UNIVERSITY OF COIMBRA

ABSTRACT

The general lines in the development of chemistry in the University of Coimbra since the beginning of its teaching (1772) until the middle of this century are presented. In the life of the Chemistry Laboratory, which during this time was the only centre of chemical science in Coimbra, four periods are considered. These are related to events in Portuguese history and to progress in chemistry.



ASPECTOS DA EVOLUÇÃO DA QUÍMICA NAS ÚLTIMAS DÉCADAS

Referem-se alguns aspectos da evolução da Química nos últimos quarenta anos, como a Química de Coordenação e seus ramos (Química dos Compostos Macrocíclicos, Química dos Compostos Organometálicos, Química Bioinorgânica, este nitidamente interdisciplinar), a Química Analítica (casos da Cromatografia, da Complexometria, da Potenciometria, com eléctrodos selectivos de iões, e das numerosas técnicas novas da Voltametria) e a Química dos Gases Nobres.

Seguidamente, faz-se uma breve resenha histórica da influência desses progressos na Faculdade de Ciências do Porto. Para isso, consideram-se quatro períodos: 1.º Período, de 1945 a 1949, ou do início da recuperação do atraso, particularmente no ensino; 2.º Período, de 1949 a 1964, ou período Mendonça Monteiro, que caracterizou o planeamento a longo prazo; 3.º Período, de 1964 a 1974, ou do estabelecimento da investigação; 4.º Período, de 1974 até ao presente, ou de consolidação da investigação.

No decurso da Segunda Guerra Mundial, os governos dos países mais directamente envolvidos no conflito sentiram necessidade de recorrer aos conhecimentos de cientistas e investigadores, envolvendo-os nos esforços de guerra.

Terminado o conflito, trabalhos realizados permitiram uma rápida aplicação a fins pacíficos, tanto no aspecto genérico de benefício para a humanidade como no aspecto particular de progresso em Química. Alguns exemplos ilustrarão esta afirmação.

Como subproduto, se assim se lhe pode chamar, do projecto de produção de bombas atómicas, obtiveram-se inúmeros isótopos radioactivos, que encontraram aplicações em Medicina, e na utilização de átomos marcados, em estudos de certas transformações naturais e laboratoriais.

A necessidade de efectuar o controlo analítico de substâncias fortemente radioactivas, que tinha de ser feito a distância por questões de segurança pessoal, esteve, em grande parte, na origem da automatização de processos, com predomínio das técnicas electroquímicas. A dificuldade de acesso às fontes tradicionais de látex, matéria-prima para o fabrico de artigos de borracha, e a necessidade de empreender acções militares em regiões, como as árticas, climatericamente muito rigorosas, em que as substâncias usuais não eram utilizáveis, deram um grande impulso à química de polímeros, quer na produção de borrachas sintéticas orgânicas, quer na de óleos e borrachas de silicone, quer na de fibras artificiais. Embora por via indirecta, aquele conflito mundial veio mostrar aos governos o valor da investigação científica, independentemente de fins bélicos, bem como o convencimento generalizado de que os países que melhor se defendiam e mais progrediam eram os que decididamente acarinhavam essa investigação.

Tenha, ou não, sido esta a causa do progresso espectacular da Química nas últimas quatro décadas, pelo menos deu-lhe um certo impulso, podendo, mesmo, apresentar-se exemplos de causa-efeito. Sem dúvida que a

relativa vulgarização de reactores nucleares esteve na base de métodos radioquímicos de análise, bastante selectivos e sensíveis, como a análise por activação com neutrões.

São tantos os casos em que esse progresso se verificou que teve que se seleccionar, mais ou menos arbitrariamente, alguns deles.

A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO só começou a ter, verdadeiramente, o carácter de um ramo razoavelmente diferenciado da QUÍMICA INORGÂNICA em 1950, ano em que o Professor J. Chatt organizou a Primeira Conferência Internacional de Química de Coordenação, com a presença de umas escassas dezenas de participantes. Em 1986, realizou-se a 24.^a Conferência, com umas largas centenas de participantes e, nas que se seguirão, é natural que se atinja o milhar.

Subjacente a este crescente aumento de interesse sobre o assunto está, sem sombra de dúvida, o extraordinário incremento da investigação sobre compostos de coordenação. Tal incremento acompanhou e foi acompanhado por progressos de ordem experimental de diversas naturezas, desde métodos de síntese até instrumentais.

O desenvolvimento da Química de Coordenação foi tal que esteve na origem de surgirem outros ramos, mais ou menos diferenciados, em que se esbatem fronteiras tradicionais da Química, como Química Inorgânica, Química Orgânica e Bioquímica.

Cite-se, em primeiro lugar, a QUÍMICA DOS COMPOSTOS MACROCÍCLICOS, isto é, compostos cíclicos, quase exclusivamente orgânicos, que definem uma cavidade onde se podem acomodar quer catiões metálicos quer outras espécies iónicas e não iónicas. Esses compostos cíclicos actuam como ligandos e designam-se por macrocíclicos quando a cavidade é delimitada por um polígono, côncavo ou convexo, plano ou empenado, com o mínimo de 9 lados. A síntese desses ligandos macrocíclicos e seus compostos de coordenação originou métodos novos, como a síntese assistida e a transmetalção, tendo-se atingido o aperfeiçoamento de ser possível, em certos casos, planejar a síntese para um objec-

tivo bem definido. A sua relativa independência pode caracterizar-se pela existência de conferências internacionais autónomas, a primeira das quais se realizou em 1977 e a décima primeira em 1986.

Outro dos ramos é a QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS. Embora alguns desses compostos já fossem conhecidos há mais de 150 anos, caso do sal de Zeise, $K [Pt Cl_3 (C_2H_4)]$, descoberto em 1830, o grande progresso neste campo foi devida à descoberta acidental do ferroceno $[Fe(C_2H_5)_2]$, em 1951 [1]. Desde essa data, não deixou de crescer o número de compostos organometálicos sintetizados e bem caracterizados, assim como as suas aplicações.

Finalmente, é digna de menção a nóvel QUÍMICA BIOINORGÂNICA, de natureza tipicamente interdisciplinar, que só há pouco mais de uma dezena de anos adquiriu uma certa autonomia. Este jovem ramo de Química de Coordenação e da Bioquímica dedica-se a esclarecer o papel fundamental que muitos elementos metálicos e não metálicos exercem nos sistemas biológicos. Os estudos de Química Bioinorgânica abrangem numerosos aspectos, desde as funções que exercem certos elementos nos organismos vivos até tentativas para obter modelos sintéticos, satisfatórios, mais simples do que os sistemas naturais, muito mais complexos. É um campo que está em expansão vertiginosa, já tem o seu lugar próprio em revistas científicas e conferências internacionais de âmbito mais amplo, e deu origem a publicações e conferências autónomas. Assim, neste ano de 1987 realizar-se-á a 3.^a Conferência Internacional de Química Bioinorgânica.

A QUÍMICA ANALÍTICA, no sentido lato do termo, foi, é e continuará a ser um dos mais importantes esteios de toda a Química Experimental, quer pura quer aplicada, em que se fundamentam as teorias da Química.

Há, porém, quem a subalternize, embora não possa passar sem ela, o que pode levar a tornar despercebidos os seus extraordinários progressos nestas últimas dezenas de anos.

Alguns exemplos esclarecerão este ponto de vista.

Começando pela CROMATOGRAFIA, poderoso método de separação mais do que vulgarizado, não deixa de ter interesse recordar que Cromatografia em Papel foi introduzida por Martin e Synge, em 1943 [2] e 1944, cientistas que receberam o Prémio Nobel em 1952. A simplicidade com que se pode executar uma cromatografia em papel torna-a extremamente útil e atractiva. As separações podem ser tão boas ou melhores do que por muitos outros métodos e o subsequente doseamento de espécies separadas fica muito simplificado.

A Cromatografia em Fase Gasosa, devida a James e Martin, teve o seu início em 1952. A comercialização de instrumentos, cada vez mais aperfeiçoados e de custo relativamente baixo, tornou a cromatografia em fase gasosa um método de rotina em muitos laboratórios, académicos e industriais.

Técnicas de permuta iónica já tinham sido utilizadas, no decurso da 2.^a Guerra Mundial, para a separação eficaz de produtos de cisões nucleares, embora os primeiros trabalhos só tivessem sido publicados em 1947 [3]. A permuta iónica permitia a separação, quase perfeita, de metais das terras raras, pelo que rapidamente foi adoptada em escala industrial, tornando o uso de metais das terras raras muito mais acessível, quer em pureza quer em custo.

No campo da ANÁLISE VOLUMÉTRICA, sobressai a introdução das chamadas "complexonas", por Schwarzenbach, em 1952 [4]. Trata-se de um método novo, notável, que veio simplificar certos problemas analíticos, como, por exemplo, o doseamento do cálcio e do magnésio em águas de abastecimento populacional e industrial. A utilização do método veio, por sua vez, levantar questões de natureza mais teórica, como a determinação de constantes de equilíbrio e a relevância fundamental das chamadas "reações laterais".

Em MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE ANÁLISE, pouco se ia além de algumas electrogravimetrias, algumas polarografias e

algumas potenciometrias, em particular o caso do eléctrodo de vidro para a medição operacional do pH.

Em 1966, Frant e Ross [5] surgiram com o primeiro eléctrodo novo de membrana cristalina, o eléctrodo de fluoreto, com que se resolveu, de uma maneira simples, um problema difícil: o doseamento do fluor, se necessário após prévia transformação em anião fluoreto. Nasceram, então, os chamados "eléctrodos selectivos de iões", dos mais diversos tipos, com as mais variadas aplicações analíticas e não analíticas, contando-se já por milhares os trabalhos desde então publicados sobre eléctrodos selectivos de iões. Continua, porém, o eléctrodo de fluoreto a ser um dos melhores, se não o melhor, dos eléctrodos selectivos, com excepção, talvez, dos eléctrodos para medição de pH.

Os Métodos Polarográficos ou, em termos mais genéricos, Voltamétricos pouco tinham progredido desde os tempos de Heyrovsky (Prémio Nobel em 1959) e só se começaram a vulgarizar com a publicação do livro de Kolthoff e Lingane, em 1941. Após um período estacionário, houve um repentino surto de progresso, devido, principalmente, "à comercialização de instrumentos de baixo custo e à introdução de algumas variantes modernas do método polarográfico — polarografia por impulsos, análise por redissolução, etc.... As variantes mais recentes do método podem permitir a análise selectiva de partes por bilião de uma grande variedade de espécies orgânicas e inorgânicas. Os campos de aplicação incluem estudos toxicológicos e ambientais, bioquímica, farmácia e o controlo de rotina da qualidade, na indústria" [6].

Para terminar este breve resenha, falar-se-á no caso dos chamados GASES RAROS ou GASES INERTES. A primeira designação é incorrecta, pois o árgon é um dos gases mais abundantes na natureza, constituindo quase 1% do ar; a segunda, sofreu o golpe de misericórdia em 1962, quanto Bartlett [7] conseguiu, por um planeamento lógico, sintetizar o primeiro composto de xénon. Logo após a divulgação deste resultado, muitos outros se

lhe seguiram, conhecendo-se, actualmente, umas larguíssimas dezenas de compostos de gases nobres. No entanto, o entusiasmo inicial tem-se vindo a desvanecer, não só porque se tornou cada vez mais ingrato sintetizar compostos novos de gases nobres mas também porque eventuais aplicações desses compostos não oferecem grandes perspectivas.

Grande parte dos progressos verificados em Química fica-se a dever aos realizados noutros ramos da Ciência, com particular relevo para a electrónica e, mais recentemente, a microelectrónica.

Pode-se dizer que os primeiros computadores surgiram em 1944, em Harvard, e em 1946, na Universidade da Pennsylvania [8]. Usavam válvulas electrónicas, tinham grandes dimensões e custos pouco acessíveis. Com o advento das pastilhas e micropastilhas, as dimensões reduziram-se a pouco mais do que as de uma máquina de escrever portátil e, graças à concorrência, os custos tornaram-se acessíveis, até para uso pessoal. As aplicações de computadores e microcomputadores em Química são numerosíssimos, sendo de realçar o rápido progresso que permitiram nos estudos da Química Teórica.

O laser, realizado por Maiman em 1960 [9], encontrou uma quase imediata utilização na espectroscopia de Raman, ampliando, imenso, as suas possibilidades.

O início da ressonância paramagnética electrónica deve-se a Zavoiski, em 1944 [10]. Os instrumentos actuais, embora ainda relativamente dispendiosos, não têm a menor comparação em custo, dimensões e sensibilidade com os instrumentos primitivos.

Em 1946, Bloch e colaboradores [11] construíram o primeiro espectrómetro de ressonância magnética nuclear. O que inicialmente era um privilégio de algumas instituições, passou a ser, actualmente, um instrumento de rotina, com uma utilidade inegável.

Logo após o fim da 2.^a Guerra Mundial, os instrumentos utilizados em espectrofotometria eram relativamente grosseiros e incómodos. A situação mudou, radicalmente, com a introdução no mercado do espectrofotómetro

Beckman DU, instrumento com uma óptica de qualidade quase insuperável, podendo-se dizer que esteve para a espectrofotometria como o Ford T para o automóvel. Continua a ser, pela sua óptica, um dos melhores espectrofotómetros existentes, embora não o mais cómodo de usar.

Há uns quarenta anos, os instrumentos para medição de pH e milivolts funcionavam só pelo método de compensação, exigiam eléctrodos separados e uma pilha padrão de Weston. Os instrumentos actuais são muito mais simples e rigorosos, mas não menos exigentes quanto aos conhecimentos de quem os use.

Finalmente, relembre-se o que se passou com as balanças. As balanças de dois pratos, morosas e com todos os problemas de calibração de caixas de massas, foram substituídas por balanças mecânicas com um só prato, rápidas e robustas, e, depois, por balanças electrónicas de um só prato, rápidas, programáveis, mas talvez não tão robustas. A própria utilização de micro e ultramicrobalanças, em linguagem de laboratório, tornou-se muito mais simples, quase só carecendo de protecção contra vibrações.

Enquanto se ia verificando este surto extraordinário de progresso, que sucedia na Faculdade de Ciências do Porto?

Para se poder dar uma breve panorâmica [12], ir-se-ão considerar quatro períodos:

- 1.^o Período, de 1945 a 1949, ou do início da recuperação;
- 2.^o Período, de 1949 a 1964, ou período Mendonça Monteiro;
- 3.^o Período, de 1964 a 1974, ou período do estabelecimento da investigação;
- 4.^o Período, de 1974 até ao presente, ou período de consolidação da investigação.

1.^o PERÍODO — DE 1945 A 1949

Em 1945, a situação da Química na Faculdade de Ciências do Porto estava muito longe de ser brilhante, chegando a dar impressão

que nada se tinha passado desde o tempo de Ferreira da Silva.

O ensino estava desactualizado, ainda se continuavam a usar os livros de Ferreira da Silva no ensino da Química Analítica, livros que tinham sido excelentes no início deste século mas que, em 1945, já estavam completamente ultrapassados.

A investigação era inexistente, pois não se pode chamar investigação a umas análises esporádicas, mais ou menos rotineiras, de águas minero-medicinais.

Na biblioteca, pouco mais havia para além do valiosíssimo acervo que Ferreira da Silva tinha deixado.

Esta situação não podia continuar. Assim, talvez por uma questão de tradição, ou por ser mais gritante o atraso em Química Analítica, foi por aí que começou a recuperação.

A melhoria no ensino da Química Analítica foi grandemente influenciada pela utilização crescente de livros norte-americanas, primeiro em traduções espanholas, pois o inglês ainda não era reconhecido como a língua franca da Química, seguida de textos na língua original e de alguns autores franceses, como Charlot. Entre outros autores mundial e merecidamente famosos, sobressaiem Furman, Willard e Kolthoff, considerados os "três grandes" norte-americanos da Química Analítica.

Paralelamente, à custa de muito esforço e trabalho, a melhoria no ensino teórico pôde ser acompanhada por uma certa actualização no ensino prático, apesar das difíceis condições de trabalho.

A biblioteca começou, também, a ser enriquecida pela aquisição de livros e assinatura de revistas científicas, muitas vezes a título individual.

A Química Orgânica também já começava a dar sinais de progresso, embora muito menos acentuados, mas os outros ramos tradicionais da Química continuavam como estavam.

Assim, em cerca de quatro anos já se tinha conseguido recuperar parte do atraso em Química Analítica e iniciado a recuperação em Química Orgânica.

2.º PERÍODO — DE 1949 A 1964

Pode-se chamar a este período, com toda a justiça, o "PERÍODO MENDONÇA MONTEIRO". De facto, em 1949, "a Direcção do Laboratório de Química foi assumida pelo Professor Mendonça Monteiro e foi a partir dessa altura que a Química teve um grande e poderoso surto de progresso".

Avaliar a obra de um professor universitário pelo número de trabalhos científicos publicados é fácil, basta contá-los, mas está muito longe de ser o único e o melhor critério. A obra deve avaliar-se não só dessa maneira mas, principalmente, pelo que o professor fez em prol da instituição a que pertencia, aquilo por que lutou e pelo que conseguiu, não em benefício próprio, mas em benefício de quem se lhe seguisse, quer nos aspectos de ensino quer nos de investigação. A personalidade e a obra do Professor Mendonça Monteiro enquadram-no perfeitamente nesta óptica.

O Professor Mendonça Monteiro era excepcionalmente inteligente, com réplica pronta e incisiva, incapaz de falhar com o seu conselho avisado, o seu apoio e o seu estímulo a quem lho solicitasse. Lembre-se, por exemplo, que, quando em 1957 o Professor Herculano de Carvalho meteu ombros à tarefa de fazer reviver a Sociedade Portuguesa de Química, então de "Química e Física", e iniciou a publicação da "Revista Portuguesa de Química", procurou e encontrou, como seria de esperar, o apoio do Professor Mendonça Monteiro.

Ainda não se prestou, lamentavelmente, a homenagem mais do que devida à figura e à obra do Professor Mendonça Monteiro, ainda não se passou da instituição de um prémio com o seu nome, cuja criação, aliás, não foi isenta de dificuldades e escolhos.

Sobre os problemas que era imprescindível resolver, tinha o Professor Mendonça Monteiro uma larga visão, o que raramente sucede.

É óbvio que não se pode melhorar o ensino e impulsionar a investigação sem se dispôr de meios humanos e materiais, sendo os primeiros mais importantes do que os segundos, e tem que se cuidar de ambos, em paralelo.

A situação que em 1949 se deparava ao Professor Mendonça Monteiro levou-o a tomar certas opções: concentrar esforços na melhoria do ensino, obter o máximo possível de meios materiais e não descurar a formação de meios humanos, com o duplo objectivo de actualização do ensino e implementação da investigação.

Esta política de longo prazo deu, sem dúvida, os frutos desejados, actualmente robustos e vigorosos.

O Professor Mendonça Monteiro apercebeu-se, sem dificuldade, de que não era possível progredir-se sem espaço para expansão. Para esse efeito, realizaram-se obras no Laboratório de Química, primeiro com a quase duplicação do espaço útil do Laboratório Ferreira da Silva, depois com a remodelação de todo o lado nascente do Laboratório de Química e, em seguida, com a construção de uma nova sobreloja, na fachada sul-nascente, destinada a um Laboratório de Química Física, esgotando-se as disponibilidades de espaço no edifício da Faculdade de Ciências.

A transferência da Faculdade de Medicina para o Hospital Escolar de S. João deixou devoluto um edifício muito próximo do da Faculdade de Ciências. Sem a menor perda de tempo, o Professor Mendonça Monteiro não deixou escapar essa oportunidade, conseguiu autorização para ocupar a parte central do rés-do-chão daquele edifício e providenciou no sentido de se realizarem obras e adquirir o mobiliário indispensável a uma boa utilização do novo espaço do Laboratório de Química.

Conseguiu-se, assim, o primeiro laboratório independente de Química Inorgânica; mudou-se o Laboratório de Química Física para instalações mais amplas, libertando espaço no edifício da Faculdade de Ciências; transferiu-se a Biblioteca, que ficou a dispor de instalações e espaço que nunca tinha tido. Isso, aliás, era uma necessidade imperiosa, pois se tinha adquirido um número muito apreciável de livros e aumentado imenso o número de revistas científicas assinadas, entre as quais já se incluía o *Chemical Abstracts*.

Sensivelmente a meio deste período foi criada a Comissão de Repetechamento. Novamente, sem a menor perda de tempo, o Professor Mendonça Monteiro mobilizou os seus colaboradores, elaboraram-se e submeteram-se planos para aquisição de material, fundamentalmente didáctico, e, pouco mais de um ano depois, começou-se a receber equipamento novo.

Criaram-se, assim, meios materiais que permitiram avançar, decisivamente, no âmbito do ensino e da investigação.

Os primeiros efeitos sentiram-se na Química Analítica, como já era de tradição. O aumento de espaço e o material recebido permitiram reformular o ensino prático da Análise Quantitativa, introduzindo, já, alguns métodos instrumentais.

Em 1957/58, reformulou-se a Análise Qualitativa Inorgânica, tanto nas suas perspectivas como na escala de trabalho, tendo-se passado da macro para a mesoanálise.

Seja permitido abrir, aqui, um parêntesis, para abordar a seguinte questão: A nível universitário, terá cabimento ensinar Análise Qualitativa Inorgânica? Muito embora se tenha generalizado uma resposta negativa a esta pergunta, no Porto tem-se persistido em ensiná-la. Estar-se-ia a navegar contra a maré? Pelo que se passou em Atenas, o ano passado, adquiriu-se a convicção de que se estava dentro da razão.

Por acção do Professor Fernando Serrão, após o seu regresso do Reino Unido, a Química Orgânica sofreu um grande impulso e caminhou a passos largos para uma notável actualização nos métodos e conteúdos do ensino teórico e prático. Conseguiu o Professor Fernando Serrão que a Fundação Calouste Gulbenkian concedesse um subsídio para se instalar um laboratório de investigação em Química Orgânica, começando, assim, a esboçar a investigação em Química Peptídica.

Desta forma, a situação do ensino, em 1963, podia sintetizar-se da seguinte: os problemas da Química Analítica quase tinham desaparecido, os da Química Orgânica estavam bem encaminhados, mas faltava quase tudo no

que dizia respeito a Química Física, Química Inorgânica e Química Teórica.

O primeiro a ser atacado foi o da Química Inorgânica, com o envio de um docente para o Reino Unido, a fim de realizar trabalhos de pós-doutoramento em Química de Coordenação.

Quando, em 1964, o Professor Mendonça Monteiro abandonou a Direcção do Laboratório de Química para assumir o cargo de Reitor dos Estudos Gerais Universitários de Angola, deixou uma obra consolidada, criou alicerces firmes para se poder progredir no ensino e na investigação, desde que não se perdesse a embalagem adquirida, o que, felizmente, não sucedeu.

3.º PERÍODO — DE 1964 A 1974

O início deste período foi caracterizado pelo impacto da Reforma de 1964, que estabeleceu a separação entre a Química e a Física, ampliou o curso para 5 anos, mais do que duplicou o número de cadeiras de Química e introduziu dois conceitos novos: opções e seminários.

Surgiram, assim, novas responsabilidades e desafios. Com o que já existia, facilmente se resistiu ao primeiro impacto e, com a aquisição de mais equipamento, conseguiu-se melhorar o ensino e iniciar nova investigação. A melhoria do ensino teórico e prático foi assinalável, particularmente nos três domínios em 1963 mais carenciados: a Química Inorgânica, a Química Física e a Química Teórica.

A política de enviar assistentes para se especializarem no Reino Unido foi prosseguida e, em consequência, doutoraram-se: em 1966, dois assistentes em domínios de Química Orgânica; em 1968, o primeiro em Química Teórica; em 1969 e 1971, dois em Química Inorgânica; em 1973, um em Química Física:

Verificou-se, assim, um grande progresso no ensino, uma actualização notável e, em pou-

cos anos, o atraso reduziu-se a proporções insignificantes.

Restava, porém, o problema da investigação, pois não se podia nem devia desperdiçar o investimento em meios humanos nem coartar o entusiasmo dos jovens docentes que tão boa figura tinham feito no estrangeiro.

Foram coroados de êxito quase todos os esforços realizados nesse sentido e pode considerar-se este 3.º Período como o do "estabelecimento da investigação".

Em 1964, o Instituto de Alta Cultura criou o Núcleo de Investigação em Química Orgânica, cujas actividades foram diminutas até 1968, ano em que o Professor Fernando Serrão, mais uma vez ele, lhe deu um impulso decisivo.

Tendo-se conseguido obter equipamento indispensável, em 1966 iniciou-se a investigação em Química de Coordenação e, assim, já em 1968 se publicou o primeiro artigo científico neste domínio.

Em 1970, estas actividades de investigação foram absorvidas num "Projecto de Edital", que igualmente contemplou o início da investigação em Química Teórica.

Ainda nem estava bem consolidada a Reforma de 1964 quando, em 1971, foi decretada uma nova reforma dos estudos nas Faculdades de Ciências, instituindo um regime integralmente semestral, criando o Bacharelato em Química e subdividindo a Licenciatura em dois ramos, o científico e o educacional. Independentemente de quaisquer outras considerações, a criação do ramo científico veio dar, directa e indirectamente, um certo impulso à investigação.

A redução da escolaridade em cadeiras de Química Analítica permitiu concentrar, num só laboratório de ensino, a Análise Qualitativa e Quantitativa, libertando espaço para Métodos Instrumentais de Análise e para investigação.

Em 1972, foi extinto o Núcleo de Investigação em Química Orgânica, dele resultando os projectos PQ/1 e PQ/2, e criado o projecto PQ/3, onde se concentraram todos os restantes domínios e actividades de investigação.

Os anos de 1972 e 1973 foram, em certos aspectos, anos áureos quanto a dotações orçamentais. As verbas de capital permitiram adquirir uma apreciável quantidade de equipamento, tendo-se podido iniciar, em 1973, a investigação em Termoquímica. A verba destinada a bibliografia teve um substancial aumento, possibilitando a aquisição de numerosos livros e a assinatura de um número muito maior de revistas científicas.

Em resumo, no fim do ano de 1973 tinha-se praticamente anulado o atraso a nível de ensino e estabelecido, em bases sólidas, a investigação científica, apta a prosseguir para níveis internacionalmente aceitáveis.

4.º PERÍODO

— DE 1974 ATÉ AO PRESENTE

O ano de 1974 caracterizou-se por perturbações de natureza exógena e endógena, que se propagaram por 1975 e grande parte de 1976.

Inicialmente, o nível de ensino sofreu um decréscimo mas conseguiu-se lutar e obter um apreciável grau de autonomia, em virtude do que, em dois ou três anos, não só se recuperou o nível anterior como até se pôde melhorá-lo.

A investigação científica também sofreu, inicialmente, uma certa estagnação, mas retomou e aumentou o seu ritmo de crescimento, a partir de 1975, com a extinção dos Projectos PQ/1, PQ/2 e PQ/3 e a criação do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto. Com essa criação, os Projectos PQ/1 e PQ/2 deram origem às Linhas de Acção 1 e 2, respectivamente, e o Projecto PQ/3 desdobrou-se, com toda a naturalidade, em quatro Linhas de Acção: 3, 4, 5 e 6.

A investigação científica expandiu-se enormemente, tanto em quantidade como em qualidade, tendo atingido um nível plenamente satisfatório. Os domínios de investigação alargaram-se, passando a abranger, em especial, a Electroquímica, a Química Ambiental e a

Química Bioinorgânica, e fez-se renascer a investigação em Química Analítica.

Dos dez Centros de Química portugueses, o Centro de Investigação em Química situa-se, actualmente, entre os três primeiros lugares, subida espectacular relativamente ao sétimo ou oitavo lugar que ocupava há uma meia dúzia de anos.

De 1974 até à data, houve quatro doutoramentos em Química no estrangeiro, estando um quinto em vias de conclusão, e onze doutoramentos (ou provas análogas) locais, o primeiro, em 1976, na especialidade de Química Inorgânica, e o penúltimo, em 1986, na especialidade de Química Analítica, estando bastantes outros em preparação.

Trabalhos científicos realizados no Porto começaram a surgir e a ser favoravelmente apreciados em conferências internacionais, realizadas quer no País quer no estrangeiro. A investigação portuense internacionalizou-se, por colaboração com entidades e instituições estrangeiras, perdendo características de subalternização e passando para um pé de igualdade.

A Sociedade Portuguesa de Química ganhou vida nova, especialmente através dos seus Encontros que, quanto mais não seja, permitiram que os químicos portugueses se conhecessem e dessem a conhecer, mesmo através dos cientistas estrangeiros convidados para proferirem conferências plenárias.

Novas sociedades científicas surgiram, como a Sociedade Portuguesa de Electroquímica, que igualmente têm mostrado uma vitalidade digna de realce.

São estes, entre outros, dois exemplos de actividades científicas em que os químicos da Faculdade de Ciências do Porto têm estado fortemente empenhados.

É indispensável, porém, não haver o mínimo abrandamento de esforços, evitar quezílias escusadas, não adormecer sobre pretensos louros adquiridos, pois há o estrito dever de legar aos vindouros uma herança melhor do que a recebida.

(Recebido, 1 Outubro 1987)

REFERÊNCIAS

- [1] S. A. MILLER, J. A. TEBOTH e J. F. TREMAINE, *J. Chem. Soc.*, 632 (1951).
- [2] A. J. P. MARTIN e R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, **37**, 313 (1943).
- [3] E. R. TOMPKINS *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2679 (1947).
- [4] G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2344 (1952).
- [5] M. S. FRANT e J. W. ROSS, *Science N.Y.*, **154**, 1553 (1966).
- [6] Tradução de: M. H. BAUER e J. E. O'REILLY, em H. H. BAUER, G. D. CHRISTIAN e J. E. O'REILLY, "Instrumental Analysis", Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1978, pág. 49.
- [7] N. BARTLETT, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 218 (1962).
- [8] *Enciclopédia Verbo*, vol. 5, pág. 1163.
- [9] *Enciclopédia Verbo*, vol. 11, pág. 1498.
- [10] Ref. 6, pág. 366.
- [11] F. BLOCH, W. W. HANSEN e M. PACKARD. *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
- [12] J. O. CABRAL, "A Química na Faculdade de Ciências do Porto (Esboço Histórico da Evolução do Ensino, das Instalações e da Investigação)", Faculdade de Ciências do Porto, em publicação.

ABSTRACT

ASPECTS OF THE EVOLUTION OF CHEMISTRY IN THE LAST DECADES

Some aspects of the evolution of Chemistry during the last forty years are briefly reviewed. Among them mention is made of Coordination Chemistry and related subjects (Chemistry of Macrocyclic and of Organometallic Compounds, Bioinorganic Chemistry, a typically interdisciplinary subject), Analytical Chemistry (Chromatography, use of complexones and ion-selective electrodes, new voltammetric methods), and the Chemistry of noble gases.

Next, their influence on the Faculty of Science of Porto is briefly described from a historical perspective. Four periods are considered: 1st Period, from 1945 to 1949, or the beginning of recovery from obsolescence, particularly in teaching; 2nd Period, from 1949 to 1964, or period Mendonça Monteiro, which characterized a long term planning; 3rd Period, from 1964 to 1974, or of the establishment of research; 4th Period, from 1974 until now, or of the consolidation of research.



UMA PERSPECTIVA HEURÍSTICA PARA O ENSINO DA QUÍMICA

Com base numa leitura histórica e sociológica da criação e evolução da ciência, apresenta-se um conjunto de metodologias para um ensino da Química perspectivado na inovação e na flexibilidade mental, necessárias para preparar os estudantes numa sociedade em rápida mutação.

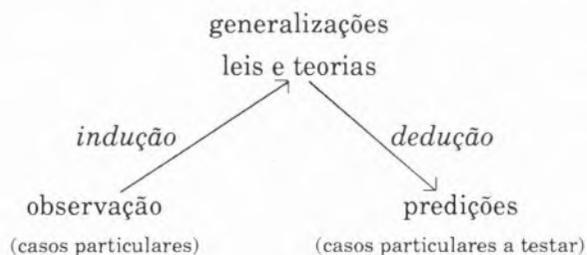
A Química é uma das ciências fundamentais do mundo de hoje, ao proporcionar um conhecimento indispensável para satisfazer as necessidades da sociedade na saúde, no ambiente, na agricultura, na alimentação, nos materiais, etc.. Mas é muito mais do que isto. É uma forma de cultura e um meio de satisfazer os anseios intelectuais do homem, dando respostas a muitas das suas interrogações.

A Química é hoje a ciência de maior progresso. O seu índice de trabalhos científicos e tecnológicos — o Chemical Abstracts — é o maior índice do mundo, segundo o Livro de Records de Guinness [1]. Talvez, como nos diz Sir George Porter [2], num aparente paradoxo, esta ciência vai-se tornando cada vez mais fácil de ensinar, porque vamos descobrindo mais dos seus princípios unificadores. Porém, o desafio que os educadores do nosso tempo defrontam, não é menor do que no passado. Perante a velocidade vertiginosa do progresso que cada vez nos deixa antever menos do caminho à nossa frente, perante a falta de correspondência entre os objectivos de um sistema educativo moldado à nossa geração daqui a 10 ou 15 anos, perante a obsolescência veloz do conhecimento, como educar e formar os jovens, preparando-os para um futuro que nos é desconhecido? Este é, em minha opinião, o grande desafio que se coloca aos professores de ciências, muito em especial, aos professores de química.

O ensino das ciências fornece uma melhor compreensão do mundo, motivação eterna do homem, uma formação metodológica nos "valores" do método científico — honestidade, rigor de pensamento, espírito crítico e objectivo — e uma visão do contexto social, cultural e económico das ciências. Todavia, uma formação para o futuro exige ainda uma melhor preparação na maneira de pensar e de reflectir perante situações novas, motivando os estudantes para o valor dos métodos da ciência no enfrentar e no resolver de tais situações, e o fomentar da imaginação e da criatividade. Como será isto possível?

Julgo que a resposta está na própria ciência, processo *in fieri* que se tem mantido na senda

do progresso há alguns séculos. A proposta heurística que faço aos professores é a de criação de metodologias com base no modo como os cientistas praticam realmente a ciência. Não através da imagem tradicional do que é a ciência,



mas uma imagem que nos seja transmitida por uma leitura histórica, sociológica e até psicológica dos cientistas e da ciência que criam. Estas explorações podem fornecer estratégias para o ensino da química. Temo-las seguido no projecto do ensino de química do Departamento de Química da Universidade de Coimbra — “Química para Ti” — e algumas das ilustrações que irei apresentar decorrem de tais estudos, mas é minha intenção que esta leitura da ciência motive os professores para desenvolverem estratégias de ensino alternativas, com o mesmo objectivo, de “um ensino para o futuro”.

LEITURA HISTÓRICA

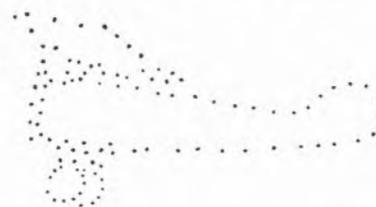
A observação e o valor do conhecimento científico

A ciência é um sistema lógico que se foi construindo ao longo da história e que se define pelo método que usa para explicar a realidade circundante, na convicção de que a mesma é humanamente compreensível. O método é a arte de interrogar a natureza, ordenando os factos em relações lógicas, coerentes e objectivas que explicam e reproduzem os factos experimentais [3,4].

O homem da ciência foi aprendendo que a natureza é demasiado complexa e variada para ser explorada ao acaso [5]. Daí que, em

ordem a poder colocar uma interrogação clara é necessário ter previamente uma ideia sobre as respostas possíveis ou seja, é preciso possuir, como hipótese, alguma explicação teórica dos fenómenos a indagar. Como nos diz Bachelard [6], os próprios instrumentos são como que teorias materializadas. Donde todo o conhecimento dos fenómenos traz sempre uma marca teórica.

Esta perspectiva da natureza de observação científica [7] poderá parecer pouco familiar. Atentemos porém na figura seguinte



Para nós esta figura representa um avião. Para alguém mais conhecedor da matéria, poderá representar mesmo um dado modelo de avião. Mas para alguém que não saiba o que é um avião, a figura poderá representar uma ave ou apenas uma colecção de pontos. Este exemplo ilustra o facto de o nosso conhecimento depender do conhecimento prévio que possuímos. De uma forma um pouco mais sofisticada, o conhecimento científico que nos é transmitido pelas observações experimentais, depende também do nosso conhecimento teórico.

Examinemos alguns casos históricos que nos ilustram de forma clara este facto. Em várias ocasiões diferentes astrónomos eminentes entre 1690 e 1781 viram uma “estrela” na posição que se julga ser a do planeta Urano. Quando em 1781 Herschel observou o astro pela primeira vez, com um telescópio melhor, viu uma imagem de um disco, não característico das estrelas, e disse que tinha descoberto um *cometa*. Todavia Lexell, após várias tentativas infrutíferas para ajustar as observações experimentais à órbita de um tal cometa, sugeriu que o astro observado devia ser um *planeta*. Claramente a teoria alterou o conhe-

cimento dos astrónomos nesta observação experimental [8].

A mudança de perspectiva de um universo aberto e dinâmico, que Copérnico e Galileu vieram trazer, também alterou o conhecimento do firmamento. Não foi por acidente que onde anteriormente se via um firmamento imutável, se passou a ver e a registar o aparecimento de novas estrelas. Os chineses cujos conhecimentos cosmológicos não impediam as mudanças no firmamento, tinham registos sistemáticos de manchas solares, muitos séculos antes de Galileu as observar [8]. Qualquer observação tem de ser expressa numa linguagem teórica ou conceptual, pelo que a qualidade das observações depende da qualidade da teoria utilizada.

Um conhecimento aparentemente tão objectivo como “o sulfato de cobre anidro tem uma solubilidade de 205 g dm^{-3} a 20° C , em água”, só pode ser feito tendo como pressuposto noções de dissolução, temperatura, hidratação e volume [7]. Este exemplo ressalta mais claro, se remontarmos ao séc. XVIII e à teoria das afinidades químicas — todas as espécies químicas eram corpúsculos mantidos unidos devido a forças de afinidade mútua. Guiados por esta teoria, os químicos viram a dissolução de um sal em água ou do oxigénio em azoto como exemplos de combinações químicas, porque as misturas obtidas eram homogéneas. Vindo do campo da meteorologia, com uma aprendizagem diferente da dos químicos, Dalton via a mistura de gases como um processo de natureza física, onde as “forças de afinidade química” não desempenhavam qualquer papel. E a partir desta nova perspectiva, veio a desenvolver a teoria atómica, que não só veio a racionalizar conhecimentos antigos, como os trabalhos de Ritcher sobre equivalentes e a lei das combinações de Proust, como veio a sugerir experiências novas, como as de Gay-Lussac. Os químicos deixaram de escrever óxidos como contendo, por exemplo, 56% de carbono e 72% de oxigénio em peso; passaram a escrever que nesse óxido 1 peso de carbono se combinava com 1.3 pesos de oxigénio [8].

Os cientistas aprenderam com a experiência, mas esta aprendizagem foi evoluindo. Primitivamente como Francis Bacon procura realçar, o método científico consistia essencialmente em registar o que acontecia no mundo circundante. Daí a importância que tiveram as técnicas e as artes em fornecer o conhecimento empírico primitivo donde arrancou a ciência. Porém, com o evoluir dos conhecimentos e a sede de maior saber, os cientistas compreenderam que não bastava observar passivamente a natureza, havia necessidade de a interrogar [9].

As *teorias* são criações do homem para explicar a realidade e, em muitos casos, nem são *sugeridas*, pelo menos de uma forma directa, pela observação dos factos. Basta reparar no princípio da inércia, enunciado por Galileu, e que está em nítido contraste com as observações directas da experiência. Mas se assim é, qual a objectividade e o valor do conhecimento científico?

Poincaré [10] ilustra muito bem esse aspecto com um exemplo do domínio da mecânica. Qual das seguintes hipóteses tem maior lógica: na ausência de qualquer força, um corpo não altera a sua *velocidade*, a sua *posição* ou a sua *aceleração*? Têm todas igual lógica. Decidir entre diferentes hipóteses ou teorias, como diz Hooykaas [11], “não é uma questão de lógica, mas de acordo com a experiência”. Aqui reside a objectividade da ciência e é este diálogo da *teoria* com a *experiência* que dá valor ao conhecimento científico. O valor do conhecimento científico não resulta do consenso dos cientistas, mas do acordo das ilações teóricas com os factos experimentais.

Estádios de desenvolvimento no conhecimento científico

O desenvolvimento do conhecimento científico, como Piaget nos procura distinguir nos seus estudos de epistemologia genética, “não é revelado apenas por estádios iniciais ou terminais, mas pelo próprio processo das

suas transformações". Essas transformações seguem de muito perto os estádios de evolução cognitiva da criança: sensório-motor ou prático, pré-operatório ou intuitivo, das operações-concretas e das operações formais. No primeiro estágio, o mais elementar, as construções cognitivas efectuam-se com base em percepções e movimentos; no segundo estágio a irrupção da representação simbólica liberta o pensamento do contexto imediato das acções; no terceiro estágio a criança é capaz de realizar operações ditas concretas, na medida em que incidem directamente sobre os objectos e a operação é uma acção mental reversível que se integra numa estrutura de conjunto. Só no último estágio surge a capacidade de raciocinar a partir de hipóteses abstractas [12].

Piaget estudou em detalhe a noção de velocidade de um corpo móvel nas crianças [13]. Dois automóveis de cores diferentes moviam-se com movimento uniforme em linha recta, em diferentes situações: percorrendo a mesma distância em diferentes intervalos de tempo, o mesmo tempo para distâncias diferentes ou ainda, em certos casos, nem a distância nem os tempos eram os mesmos. As crianças reconheciam como mais "rápido" o automóvel que chegava primeiro à meta, ou que ia à frente a maior parte do percurso. Por exemplo, o azul partiu primeiro, mas o vermelho alcançou-o junto à meta. As crianças indicavam o automóvel azul como mais "rápido". Era um "critério ordinal" diferente do que os adultos chamam *velocidade* (critério métrico), mas era consistente. Outras experiências revelavam que as crianças podiam usar um segundo critério; o automóvel vermelho partia muito depois do azul e tinha de ser muito rápido para alcançar o azul. Nesta situação as crianças indicavam o carro vermelho como o mais rápido, porque diziam que "se via". Usavam agora um critério de velocidade a que nós chamamos *velocidade instantânea*.

Consideremos agora um exemplo histórico, do domínio da mecânica, como Kuhn apresenta [14]. Na "Física" de Aristóteles há dois critérios diferentes de velocidade. Na maioria das situações Aristóteles vê o movimento como

uma mudança de posição: a velocidade é igual quando a mesma mudança ocorre no mesmo tempo. A noção implícita é a de *velocidade média*, mas a noção é basicamente ordinal, tal como o critério da criança, da rapidez avaliada pela posição do móvel. Também Aristóteles, como as crianças, refere o critério de velocidade instantânea quando ele se torna evidente pela simples observação. O conceito de velocidade média de Aristóteles e das crianças era adequado para os movimentos suaves, diríamos "quasi-uniformes" e daí não decorriam contradições. Só para movimentos fortemente acelerados o conceito falhava.

Mais através de "experiências imaginadas" do que de experiências reais, e por considerações teóricas sugeridas pela teoria do *impetus* da Idade Média, Galileu veio a eliminar contradições de pensamento que existiam em Aristóteles. As noções mecânicas de Aristóteles correspondiam a um estágio de operações-concretas, intuído de uma forma passiva, de senso comum, das observações correntes. Só numa fase de maior abstracção foi possível a Galileu alcançar o "princípio da inércia". Este princípio não foi intuído da experiência, foi inventado. Também não se pode dizer que tenha sido provado pela experiência; são as consequências do princípio da inércia que são verificadas experimentalmente. Não obstante Aristóteles ser um homem brilhante no pensamento lógico-formal e abstracto, como aliás em muitas outras matérias, perante uma situação nova (a explicação do movimento dos corpos) retrocedeu a um estágio de operações-concretas.

A partir do momento em que a criança pode designar um objecto pelo seu nome, deixa de ser obrigada a vê-lo para ter a impressão de o possuir. O poder da palavra permite-lhe libertar-se do imediato e ter associações muito mais rápidas e representações de conjunto simultâneas. À medida que for acumulando experiências poderá, graças à linguagem, compará-las, combiná-las e multiplicá-las até onde quiser. A linguagem não se limita a enriquecer e a ordenar as novas experiências, exerce também uma influência sobre a percepção do mundo exterior [15].

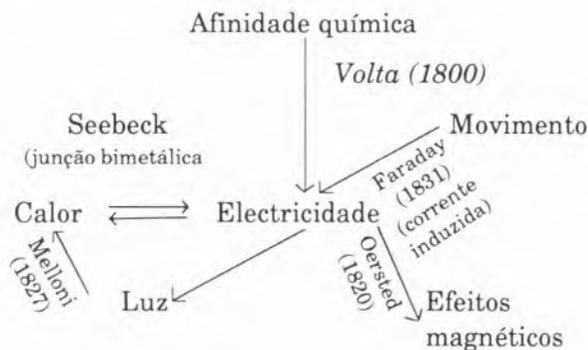
Com alguma liberdade podemos comparar os efeitos cognitivos da criança, com o da aplicação da matemática à ciência. Foi esta a grande revolução de Galileu, que levou ao abandono do empirismo aristotélico. Ao associar a matemática à experiência, “criou um método que utiliza a linguagem matemática para interrogar a natureza e para interpretar as suas respostas”. Substituiu um universo de conhecimento empírico, por um universo racional e quantitativo onde “a medida” é um princípio fundamental e o mais importante [16]. Como Boaventura de Sousa Santos [17] sintetiza de uma maneira clara: “Em primeiro lugar conhecer significa quantificar. Em segundo lugar, o método científico assenta na redução da complexidade. O mundo é complicado e a mente humana não o pode compreender completamente. Conhecer significa dividir e classificar, para depois poder determinar relações sistemáticas entre o que separou”.

Os estudos de Piaget sobre a noção de “conservação da quantidade” na criança [12] são também bastante elucidativos sobre a evolução do conhecimento científico, para um caso histórico já muito posterior à revolução científica de Galileu. Se pedirmos a uma criança para modelar um pedaço de plasticina como uma salsicha ou como um rolo, podemos verificar que a noção de conservação da matéria e das formas evolui com a idade. A criança dos 5-6 anos julga que a salsicha tem mais matéria do que o rolo, porque é mais comprida; dos 6-7 anos admite que a quantidade de plasticina é a mesma nas duas formas, mas julga o peso e o volume diferentes; cerca dos 10 anos reconhece que a quantidade de matéria e o peso são os mesmos, mas o volume é diferente; a conservação do volume só é alcançada por volta dos 11-12 anos.

O conceito de energia é uma aquisição bastante recente da ciência. A invenção deste conceito foi um processo lento de 1800 até meados do século, podendo ser considerada uma “descoberta múltipla”, onde estão nomes como Mayer, Joule, Colding, Helmholtz, Mohr, Groce, Faraday, Liebig e mesmo Carnot, Séguin, Holtzmann, entre outros [18].

A controvérsia filosófica sobre a conservação da “força viva” no séc. XVIII com nomes como Leibniz, Jean e Daniel Bernoulli, Hermann e Châtelet, parece ter pouco a ver com a invenção do conceito de energia [18]. Claro que havia uma predisposição para um princípio unificador da natureza que seria uma “força” indestrutível que estaria na raiz de todos os fenómenos, mas era quando muito uma sensação indefinida.

Tudo terá começado com Volta que em 1800, com a invenção da pilha, produz electricidade através de “forças de afinidade química”. Rapidamente se começaram a estabelecer *relações* sobre factos aparentemente independentes, como se ilustra



Em 1854 Faraday concluía uma série de cinco lições sobre as novas descobertas da química e dos fenómenos galvânicos, afirmando: “não podemos dizer que qualquer destes fenómenos é causa de outros, mas somente que estão todos relacionados entre si e que devem ter uma causa comum”. Mohr em 1839 também afirmava: “para além dos 54 elementos químicos, há um outro agente, chamado “força”, que pode aparecer em várias circunstâncias como movimento, afinidade química, coesão, electricidade, luz, calor e magnetismo, e a partir de um qualquer deste tipo de fenómenos todos os outros se podem alcançar” [18].

Será que estes cientistas já tinham uma ideia intuitiva do que é energia? Estas frases são claras, porque conhecemos o princípio da conservação da energia, mas elas só reflectem a conversão dos fenómenos uns nos outros. Foi

esta a base concreta necessária para a formação do conceito de energia.

Como cada fenómeno pode ser causa de outro e produzido por ele, a igualdade de *causa* e *efeito* requer uma *equivalência uniforme* entre todos os fenómenos; se não houvesse tal equivalência haveria movimento perpétuo.

A impossibilidade do movimento perpétuo veio com a máquina a vapor e a procura de uma maior eficiência dos motores. A necessidade de quantificação vêmo-la se perguntarmos, para um certo trabalho qual o combustível necessário? Novas associações, agora com o conceito de *trabalho*, levam à procura de uma quantificação. Só quando, com Joule, se conseguiu medir em relação a um padrão, se deram realmente os passos finais para a noção da *conservação da energia*.

Atente-se como ainda num livro de texto de 1900 se definia energia: “*energia* de um corpo é a faculdade que este corpo possui de produzir *trabalho*; é o valor do trabalho produzido que mede a própria energia” [19]. Aliás, ainda me recordo de ser ensinado a exprimir sempre o trabalho em *ergs* e o calor em *calorias*; havia uma distinção nas suas medidas, não obstante se conhecer o seu factor de conversão. O que se pressupunha era uma diferença na “qualidade da energia”, um modo de ver muito mais ligado ao conceito de *entropia*.

A noção de conversão da energia, que define a própria energia, foi um processo lento que passou por fases de operações concretas, e que não foi deduzido da “conservação da força viva”, já na época numa fase de operação formal,

conservação da força viva	interconversão de “força” #	→	equivalência uniforme de causa e efeito entre fenómenos	→
	fenómenos de diferente natureza			

→ impossibilidade de movimento perpétuo	→	quantificação da “força”	→	conservação da energia
---	---	--------------------------	---	------------------------

Estas fases são, afinal, diferentes modos de avaliar a conservação da energia. Tal como na

criança, também todos estes entendimentos não foram conhecidos de uma só vez, evoluindo do mais concreto para o mais abstracto. De facto era psicologicamente impossível ao cientista do início do séc. XVIII alcançar de imediato o conceito de energia⁽¹⁾, com a naturalidade com que o viram por meados do século.

Estruturas Cognitivas

Nos tempos em que Gutenberg ainda não tinha inventado a imprensa de caracteres móveis, a memória era essencial para transmitir informações na vida corrente. Diz-se que foi o poeta grego Simónides que inventou a arte da mnemónica, ao recordar as coisas difíceis através das que são fáceis de fixar. A arte consistia em escolher locais, em geral monumentos, formar imagens mentais do que se pretendia fixar e armazenar estas imagens em diferentes lugares do monumento. As ideias ancoravam-se às imagens das coisas e a ordem dos lugares preservava a ordem das coisas [20]. Esta técnica de mnemónica já contém, como iremos ver, elementos de teorias modernas da geração do conhecimento.

“O que é importante em ciência é o revelar das relações entre os fenómenos” [21]. Por vezes caminhos errados têm conduzido ao estabelecimento de relações importantes e que permanecem como conhecimento correcto. Carnot estabeleceu o que hoje chamamos a 2.^a lei da Termodinâmica e a noção de entropia a partir da ideia de que o calor é conservado.

Esta perspectiva perdeu-se, mas as primeiras mantêm-se como válidas. O mesmo acontece na Matemática, onde também os padrões de rigor têm variado. Bell mostrou isso, ao notar que os matemáticos do séc. XVIII foram afor-

(¹) Thomas Young tinha já mostrado a confusão resultante do uso da “força” por força viva, por vários investigadores. O termo *energia* com o significado preciso foi devido a William Thomson e William Rankine. Aliás foi Thomson que chamou a atenção para os trabalhos de Joule, que já tinha visto dois artigos com os seus trabalhos sobre “energia” rejeitados pela Royal Society.

tunados em não terem cometido mais erros do que aqueles que cometeram: “como é que mestres da análise do séc. XVIII — os Bernouilli, Euler, Lagrange, Laplace — foram capazes de consistentemente obter resultados correctos na maior parte dos seus trabalhos, tanto em Matemática pura como aplicada? O que esses grandes matemáticos tomaram por raciocínios válidos no começo do cálculo, é hoje universalmente considerado como inválido” [22].

Segundo Ausubel [23] o conhecimento evolui se os conhecimentos novos puderem ser ligados ou relacionados (ancorados) com ideias e conceitos claros e estáveis na estrutura cognitiva do indivíduo, isto é, na sua rede de ideias, conceitos e relações mentais. Os conhecimentos que permanecem desligados da estrutura cognitiva são apenas memorizados, mas não interaccionam com os conhecimentos existentes. A evolução do conhecimento depende não só do conhecimento e da situação nova, mas também dos conhecimentos e ideias já assentes.

Reparemos como a noção de energia exigiu pontos de ancoragem que tiveram de ser procurados num estágio de operações-concretas. A noção de conservação da energia não surgiu por ligação à noção conservativa da “força viva”, conceito numa hierarquia de abstracção idêntica à da energia. O regresso a uma fase de operações-concretas parece ter sido necessário para criar as ideias e os conceitos que, do concreto para o abstracto, se vieram posteriormente a ligar à noção de conservação da força-viva que passava, assim, a ser integrada numa nova estrutura cognitiva.

Dogma Científico e Ensino

O valor objectivo do conhecimento científico assenta na sua relação com a realidade experimental. Uma teoria num dado domínio científico, para ser relacionada com a experiência, necessita sempre de ir buscar conceitos, ideias e leis a outras teorias já bem verificadas e mesmo factos experimentais a outros domínios, que constituem as *proposições auxiliares*

da teoria. Os modos como uma teoria se pode relacionar com a experiência podem ser assim classificados [24]:

I — Teoria	II — Teoria	III — Teoria
Proposições auxiliares aceites	??	Proposições auxiliares
Previsão → factos experimentais	Factos experimentais	??

Só numa relação de tipo —I uma teoria pode fazer previsões a respeito de factos experimentais e estas previsões podem ser “verdadeiras”, se estão de acordo com os factos experimentais, ou *falsas* se assim não sucede. Este é o campo de interesse da filosofia das ciências e que permite testar a *validade* de uma teoria.

Os problemas do tipo —II, onde se procuram encontrar proposições auxiliares que expliquem factos experimentais, constituem a maioria dos problemas com que a ciência se defronta. Se uma teoria passou testes do tipo —I e for capaz de resolver muitos “puzzle” do tipo —II, ganha credibilidade e aceitação, podendo ser então utilizada para avaliar das consequências de certas proposições auxiliares em problemas de tipo —III. Se bem que tais problemas sejam de pura índole matemática, são uma fonte de sugestões explicativas e de novas ideias.

Numa comunidade científica os investigadores lêem os mesmos textos e as mesmas revistas científicas, trocam ideias uns com os outros e, em consequência, manifestam um razoável acordo sobre os problemas a investigar, os métodos e as teorias a utilizar. Como em qualquer grupo institucionalizado, a função de uma comunidade é a de transmitir os conhecimentos julgados de valor às gerações vindouras, por uma selecção e depuração de ideias, conceitos, métodos e problemas, que constituem os *paradigmas* da comunidade [5]. Segundo Kuhn [5] os cientistas formam comunidades muito fechadas, disciplinadas e con-

troladas, cuja tarefa normal é descobrir exemplos e soluções novas com os esquemas teóricos já aceites. Os problemas a resolver são os problemas compreensíveis dentro do âmbito dos paradigmas. Igualmente o que é ensinado são os mesmos paradigmas, e os seus problemas e explicações. “Fora de tais esquemas, não há lugar para uma problemática científica ou para um conhecimento científico” [25].

A transmissão dos paradigmas faz-se através de um ensino que é necessariamente *autoritário* e *dogmático*, o que o torna eficaz. É também a existência de paradigmas científicos que assegura a eficiência à investigação e o enorme progresso que a ciência dos nossos dias bem patenteia. Um paradigma diz aos cientistas o que procurar e onde procurar, e assim conseguem ser muito eficientes.

Um paradigma não é apenas um produto da razão e da metodologia da investigação. É também uma construção de uma comunidade científica que o gera e o transmite. A credibilidade dessa transmissão não reside essencialmente na natureza da matéria exposta e na sua racionalidade, mas na autoridade dos textos e no poder do professor, enfim no carácter institucional que a acompanha [26,27]. Quão ineficiente seria a aprendizagem se os estudantes tivessem de aprender dos trabalhos originais de Newton, Einstein, Lavoisier, Dalton, Schrödinger e tantos outros?

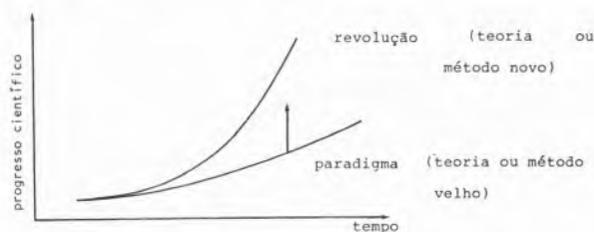
Claro que há um onus nesta eficiência — a resistência dos cientistas à inovação científica [28]. Os cientistas têm um espírito bastante aberto para situações novas, mas são extraordinariamente resistentes a ideias contrárias às bases da sua cultura científica, isto é, aos seus paradigmas. Imensos exemplos se podiam citar, como a recepção dos trabalhos de Kepler por Galileu, a rejeição dos trabalhos de Gay-Lussac por Dalton, de Maxwell por Kelvin, a explicação do efeito fotoeléctrico de Einstein por Planck, de Mendel por Nageli, etc.. Contudo uma tal intransigência é necessária. Tal como numa fábrica, só se mudam os meios de produção se houver fortes razões económicas para o fazer, pois também em ciência só se aceitam novas ideias, se a teoria velha deixar por explicar muitos problemas, tiver previsões

erradas, e se a nova teoria se mostrar capaz de um progresso muito maior. A ciência estabelecida é um obstáculo epistemológico à sua própria evolução, mas também contém em si o germe da sua destruição, que é fonte de inovação e de maior progresso.

Inovação e Revolução

A actividade de pesquisa de um cientista não pode ser dissociada do ambiente cultural e científico e da tradição de investigação da sua época. A ligação do indivíduo à sua época não permite, em geral, que o cientista quebre muitos dos laços sociais, e as *inovações* são mais o descobrir de novas relações entre fenómenos, ideias e conceitos, do que o quebrar com todas as amarras racionais do conhecimento da época. Essas novas relações podem conduzir a novas perspectivas para o conhecimento científico e vir a substituir algum paradigma vigente.

Quando uma comunidade científica muda os seus paradigmas, muitas vezes através de um processo lento e de conflito, dá-se uma *revolução científica*, porque a perspectiva que uma teoria ou uma técnica nova dá do mundo, é diferente do conhecimento anterior. A revolução corresponde também a um maior progresso científico, porque só assim há motivação para a mudança,



Em muitas revoluções científicas não há invenção de conceitos. Há apenas relações novas entre conceitos velhos que, através dessa nova relação, ganham uma perspectiva diferente. Por exemplo, a famosa relação de Einstein,

$$E = mc^2$$

estabelece uma relação entre massa e energia, que era desconhecida. Einstein não teve, porém, de inventar os conceitos de massa e energia. Contudo estes mesmos conceitos ganharam um significado diferente com a teoria da relatividade.

Como foi enorme a revolução que Lavoisier introduziu na Química ao interpretar a combustão como uma reacção de combinação com o oxigénio. Lavoisier não descobriu a combustão, nem o conceito de reacção de combinação, nem mesmo o gás desflogisticado. “Apenas” relacionou factos e ideias de um modo diferente. Aqui reside a maior fonte de inovação no nosso mundo.

Mesmo em domínios que são um desprender do pensar de uma época, como foi a revolução quântica, se encontram elementos de forte ligação à cultura da época por alguns dos seus inovadores. Planck considerava a descontinuidade da energia apenas como um método expedito de explicar a radiação dos corpos negros. Por isso entendia que Einstein tinha ido longe de mais, na explicação do efeito fotoeléctrico, ao atribuir realidade material (fotões) aos quanta de energia. Porém, Einstein também se manteve um físico determinístico e nunca aceitou as interpretações da escola de Copenhague.

Método das Hipóteses Múltiplas

Julgo que hoje se reconhece que a ciência não é toda igual. Há ramos do saber onde quase todos os dias há uma descoberta importante e noutros o progresso é muito mais lento. Platt [29] procurou fornecer uma explicação para este facto e encontrou-a na aplicação sistemática do “método das hipóteses múltiplas” ou, como Platt o designa “método de inferência forte”.

Em 1897, um geólogo, T. C. Chamberlin, que veio a ser conhecido por uma hipótese para a origem do sistema solar (hipótese de Chamberlin — Moulton), publicava um artigo para os seus estudantes intitulado “The Method of Multiple Working Hypotheses” [30]. Neste tra-

balho o autor começava por criticar o método corrente de explicação científica, onde se trabalha como uma única hipótese que se procura confirmar:

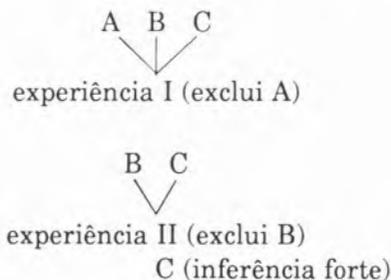
“Há uma pressão sobre a teoria para se ajustar aos factos e uma pressão sobre os factos para se ajustarem à teoria. Quando se formam estes pré-juízos, o processo mental rapidamente degenera em paternalismo...”. “A teoria rapidamente assume uma posição de controlo nos processos mentais e na observação”; “primeiro uma tentativa de teoria, depois uma teoria que se adopta, por fim uma teoria dominante”.

“Se, conscientemente, se adoptar um método de hipóteses múltiplas, em vez de uma única hipótese; o esforço, as honras e a afeição são distribuídas por essas várias hipóteses”.

“Assim se neutraliza ao máximo a parcialidade dos ajuizamentos emocionais e se procede com uma certa verticalidade mental”.

Era o método de hipóteses múltiplas que Chamberlin propunha aos seus estudantes.

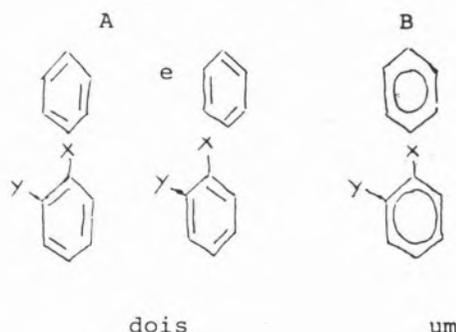
Em que consistia este método? Consideremos um problema a resolver e coloquemos várias hipóteses alternativas de solução. Designemo-las, por exemplo, por A, B, C. Planeia-se uma experiência que permita, o melhor possível, excluir uma ou mais hipóteses. Repete-se o procedimento com as hipóteses remanescentes e assim sucessivamente,



A hipótese seleccionada tem um valor muito forte. Por isso o método é designado por “inferência forte”. Este método talvez não seja apropriado para alguns domínios científicos, mas Platt refere que “desde a sua origem a química orgânica foi a morada espiritual da inferência forte”.

Exemplifiquemos como, utilizando esta metodologia, os químicos orgânicos alcançaram a noção correcta de que no benzeno as ligações carbono-carbono são todas equivalentes, muito antes do advento das técnicas de espectroscopia e raios-X. O quadro seguinte ilustra-o

Hipóteses:
Experiência crucial de derivados disubstituídos
Número de isómeros
em cada hipótese:



Conclusão: a experiência elimina a hipótese A.

No tocante à maleabilidade de espírito, posso confirmar pessoalmente este facto. Vários artigos de aplicação de uma teoria (Modelo de Intersecção de Estados) que recentemente desenvolvi em colaboração com Prof. António Varandas, têm sido rejeitados para publicação em revistas de química-física, por entrarem em conflito com um paradigma corrente da cinética química. Todavia têm sido aceites em revistas de química orgânica. O efeito do “método das hipóteses múltiplas” no progresso das ciências é assunto que trataremos de seguida”.

O progresso das Ciências

Como referimos anteriormente, o “Guinness Book of World Records” dá como a maior índice do mundo o “Chemical Abstracts” o que atesta bem da importância da Química no mundo de hoje [1]. O progresso é tão evidente que se pode julgar dispensável qualquer análise quantitativa. Todavia algumas conclusões interessantes decorrem desta análise.

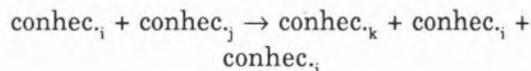
Nos tempos (1750-1950) em que não havia uma política de restrições à criação de revistas

científicas, o seu crescimento foi exponencial, isto é, seguiu uma lei cinética de 1.^a ordem [31]. Esta é a “lei normal” do progresso. Por exemplo, o aumento dos custos e portanto da capacidade, dos espectrómetros de ressonância magnética nuclear segue também uma lei de

1.^a ordem, durante mais de três tempos de vida (Figura 1).

A ciência da informática parece-nos a actividade científica de mais progresso nos últimos tempos, que tudo está a revolucionar. O seu progresso pode ser medido, por exemplo, pelo número de bits por cm² ou de bits por chip. Ambos estes crescimentos são exponenciais desde 1965 até ao presente [32], com um ligeiro decréscimo do último parâmetro a partir de 1979. Todavia o impacto da informática na indústria nos Estados Unidos é ainda mais significativo. Durante cerca de 10 tempos de vida, de 1955 até 1982, o progresso da informática variou de lei cinética, como a figura 2 ilustra até 1965 o progresso do impacto industrial seguiu uma lei de 1.^a ordem e a partir de 1976 segue uma lei de 2.^a ordem.

As estruturas cognitivas não são fixas. Vão crescendo por aumento do número de ideias, conceitos, métodos e técnicas e por aumento das relações entre eles. É este último facto que, quando predomina, pode explicar uma lei de 2.^a ordem. Como se fosse uma colisão entre conhecimentos a produzir conhecimento



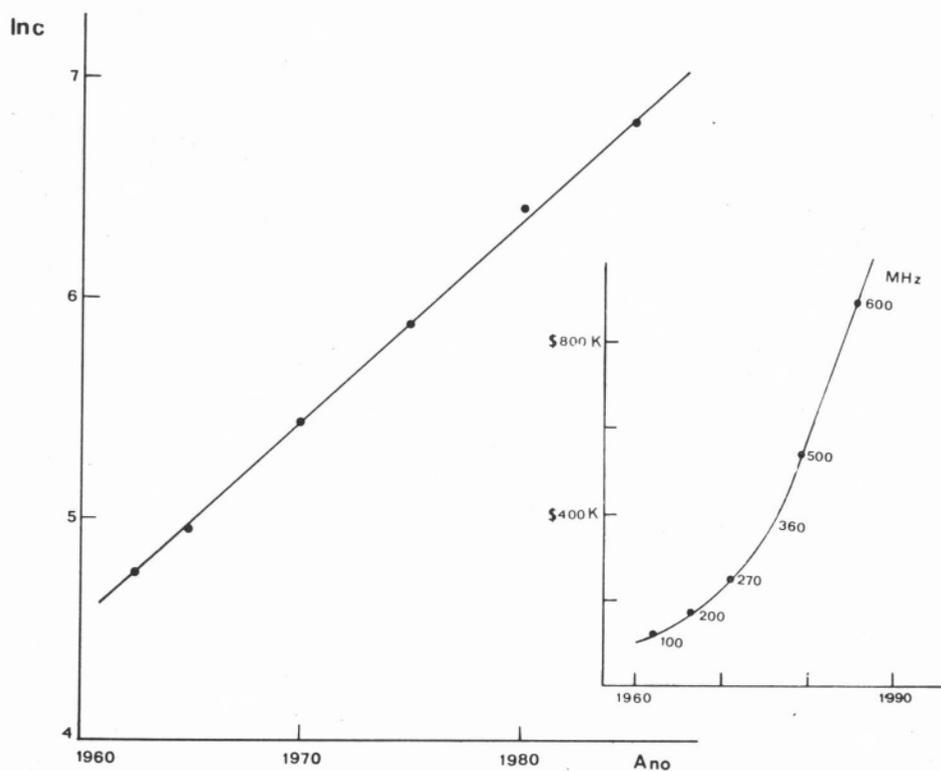


Figura 1

Os custos dos espectrômetros de RMN seguem uma lei de crescimento de 1.^a ordem (dados da ref. 1)

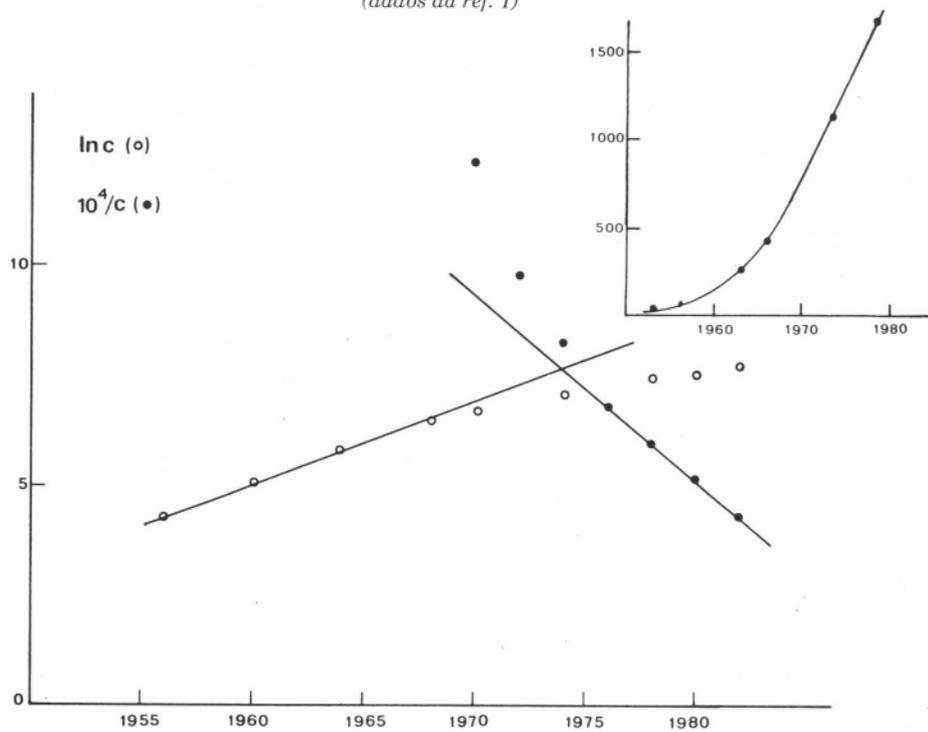


Figura 2

Leis da evolução para a instalação de computadores pesados na indústria dos Estados Unidos

Analisemos, agora, o progresso da química orgânica, através do número de compostos conhecidos. Como a figura 3 mostra durante mais de três tempos de vida, de 1930-1980, o progresso da síntese orgânica segue uma lei de 2.^a ordem!

De há muito que a Química Orgânica atingiu a eficiência máxima na interação dos conhecimentos, não obstante as sínteses mais fáceis já terem sido realizadas há muito. Nesta

nas. A não ser que o homem vá criar uma forte relação entre a sua natalidade e esse mesmo conhecimento [33].

PISTAS METODOLÓGICAS

Evolução histórica de conceitos

A história das ciências mostra-nos que, em todas as épocas, a aprendizagem da humani-

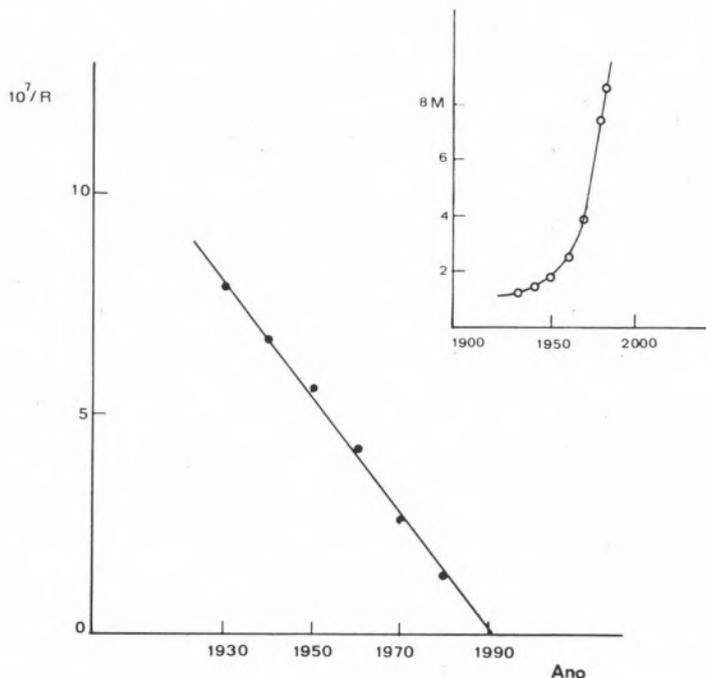


Figura 3

O número de compostos conhecidos segue uma lei de crescimento de 2.^a ordem, desde 1930 (dados da ref. 1 em milhões)

perspectiva de “ordem cinética”, julgo ser o ramo de maior capacidade de progresso da ciência (¹)

A possibilidade que a mente humana oferece de ter um crescimento de conhecimentos não-linear de ordem superior ao da natalidade, que é linear, oferece perspectivas promissoras aos que têm sérias preocupações malthusian-

dade dependeu das suas ideias e conceitos e não somente dos fenómenos novos que surgiam. Também o ensino não deve ignorar a estrutura cognitiva do estudante, as suas ideias antes do início da aprendizagem, pois a própria observação depende dos conhecimentos do estudante no início da aprendizagem [34].

Uma acentuada discrepância entre as ideias e os conceitos que o professor pretende ministrar e as ideias do estudante, implica um processo de *revolução* de conhecimentos no estudante [34,35]. As revoluções científicas,

(¹) Note-se que não estou a medir o progresso em termos de constantes cinéticas, mas em termos de ordens de reação. As constantes cinéticas dependem de condições exteriores ao domínio científico, como são as oportunidades proporcionais em cada contexto social.

no estudante ou no cientista, são processos lentos e de conflito. Este carácter revolucionário do ensino talvez se possa atenuar, se o professor aproximar as suas ideias às do estudante e com ele caminhar até às novas ideias, num processo evolutivo onde os conhecimentos velhos são mais modificados do que arrancados à força para serem esquecidos.

Hoje já se vão conhecendo algumas dessas ideias primitivas, mais perceptuais que conceptuais, mais baseadas em propriedades que em relações ou interacções, de um raciocínio linear de causas apenas numa direcção preferida, dum indiferenciação de conceitos, etc. [34,36]. Porém em muitas áreas estes pré-conceitos ainda são desconhecidos. Acresce ainda que mesmo perante este conhecimento, pouco se sabe ainda das metodologias para ensinar de acordo com eles [34,35]. Um ensino baseado na perspectiva histórica da evolução das ideias e conceitos parece-me, assim, uma estratégia metodológica a explorar, não só porque tem em conta as ideias velhas como a sua evolução.

Num estudo recente sobre a noção que as crianças têm do processo de solubilização, algumas diziam que quando se mexe (dissolve) açúcar em água, o açúcar torna-se "água". Para eles "água" significa um líquido transparente. Esta ideia não está longe da noção dos quatro elementos de Empédocles (água, ar, terra, fogo). A diferença surge quando a ideia foi teorizada pelos antigos e elevada ao conceito de "elemento metafísico".

Há estudantes que vêem o *peso* como uma propriedade dos corpos e não como o resultado da interacção entre o corpo e a terra. Também muitos associam "força" constante a movimento constante, uma noção adequada a um universo de atritos, mas onde a noção de "força" é diferente do conceito newtoniano. Perante esta noção os estudantes podem ter dificuldade numa visão cinética dos gases, porque não entendem bem o movimento das moléculas. O que é que as mantém em movimento e o que as coloca em movimento, em

primeiro lugar? Estas noções de "peso" e "força" eram correntes na antiguidade [36].

Um estágio de operações-concretas leva estudantes a atribuir aos átomos e moléculas as propriedades dos metais. Para eles os átomos aquecem, expandem-se, fundem, etc.. Também entendem que a "energia" desaparece quando um objecto em movimento pára. Confundem a energia com a "força viva", numa simples percepção que ignora o calor que não se vê. Da mesma maneira julgam que numa combustão a matéria desaparece, por não verem ou sentirem os gases que se libertam [36]. Não foram estas muitas das dificuldades na evolução das ciências?

Do Concreto para o Abstracto

A influência dos estudos de Piaget na psicopedagogia e na didáctica das ciências torna esta recomendação metodológica quase desnecessária. Nomeadamente, tem sido produzida evidência metodológica que um ensino da química que se inicia num estágio de operações-concretas permite sucesso a um maior número de estudantes, do que se adoptar uma abordagem de operações formais [37]. Aliás o retrocesso que um estudante faz a um estágio de operações concretas, quando se encontra perante uma matéria que lhe não é familiar, mais realça a necessidade desta estratégia.

Todo o ensino é uma tarefa de hipóteses múltiplas e há que prestar cuidado ao modo como o estudante observa. Tem de ser conduzido na sua observação e nas inferências que delas extraie, não vá reforçar as suas próprias ideias que são diferentes dos conceitos que se pretendem transmitir [38]. O conceito Copernicano de a Terra se mover à volta do Sol já tinha sido a florado várias vezes na astronomia grega, mas era tão contrário à percepção sensorial. Recordemos ainda o princípio da inércia, também contrário ao senso comum. Estes aspectos realçam a necessidade de um *diálogo* entre a teoria e a experiência que per-

mite o desenvolvimento do conhecimento num esquema do tipo [35]



O papel da observação

No ensino primário e preparatório a criança é ensinada a observar a natureza e os seres que a habitam. Aprende a distingui-los e classificá-los. Contudo este tipo de observação, adequado para algumas ciências sem um alto desenvolvimento teórico e abstracto, não é a observação científica das ciências físicas e químicas. Neste campo a observação está carregada de teoria e é uma visão global (gestalt) que é necessária. Teoria e observação experimental devem seguir a par e passo, estabelecendo um diálogo entre si, que vai enriquecendo uma e outra. Uma teoria física ou química divorciada dos factos é uma mera especulação abstracta, pois os factos só ganham toda a sua riqueza de entendimento através das teorias. Por isso a observação científica em química requer alguma *planificação* e um *propósito*. Daí que o aluno tenha de ser encaminhado na sua própria observação [7,39].

Quantas vezes um professor diz que “uma experiência não dá”. Esta afirmação só tem sentido dentro de um contexto teórico. A um nível de observação passiva e estritamente empírica, a experiência nunca falha. Enquanto a este nível todos os factos colecionados são igualmente importantes, a um nível superior de conhecimentos há factos mais importantes que outros e essa importância é conferida pelas teorias. Aliás todos os conceitos estão ancorados a uma teoria e modificam-se quando se modifica a teoria. O mesmo sucede,

em certa medida, com as observações experimentais de um nível mais elevado do conhecimento, dada a sua forte carga teórica. Porém esta realidade não faz com que as ciências experimentais percam a sua objectividade, pois dentro da mesma teoria diferentes observadores podem observar e interpretar a realidade experimental da mesma maneira.

Fomento das relações entre ideias

Num processo de aprendizagem, as novas ideias e conceitos, têm de se ligar às ideias claras e relevantes existentes na estrutura cognitiva do aluno. Algumas dessas ideias de ancoragem podem ser fornecidas através de imagens atractivas, motivadoras e de fácil percepção pelo estudante, com o objectivo de lhes vir a associar posteriormente as ideias e os conceitos da ciência química em estudo. As estruturas cognitivas não são estáticas, mas evolutivas; no consciente e no subconsciente vão-se criando novas relações entre conceitos. Este processo é essencial à evolução do conhecimento, à elasticidade mental do estudante, e à sua capacidade de descoberta e de imaginação. Todo este processo pode ser fomentado através de uma interacção da química com outros domínios do saber. Este processo da “fertilização cruzada” é um meio de geração de ideias novas. Repito, a inovação é fundamentalmente o encontrar de relações entre factos, ideias e conceitos que parecem ser independentes [40].

Fomento da Tolerância Mental

O ensino da ciência, não obstante todas as cautelas que se possam ter, tem uma perspectiva autoritária e dogmática. Esta metodologia, em minha opinião, deve ser mantida, por ser necessária à eficiência do ensino e da própria ciência. Contudo ela pode ser atenuada eficazmente com uma metodologia de hipóteses múltiplas que promove a tolerância mental dos alunos. Se tantas outras razões não o

justificassem, esta bastava para a inclusão do ensino da química orgânica nos currícula do ensino secundário.

Enquanto, correntemente, um facto que não se ajusta a uma teoria é um enigma ou uma anomalia que se desejaria esquecer, para quem utiliza frequentemente o método das hipóteses múltiplas é apenas um fenómeno para o qual não se encontraram ainda as hipóteses explicativas adequadas. A Química orgânica tem os seus paradigmas, como "relações lineares de energia livre", as regras de Woodward-Hoffmann, etc., mas com que naturalidade são apresentadas relações não-lineares de energia livre e reacções que não obedecem às regras referidas. Tratam-se estes factos à maneira de verbos irregulares. Existem e são mais difíceis de aprender, mas não os ignoramos, ou lhe movemos uma guerra.

EXEMPLOS ILUSTRATIVOS

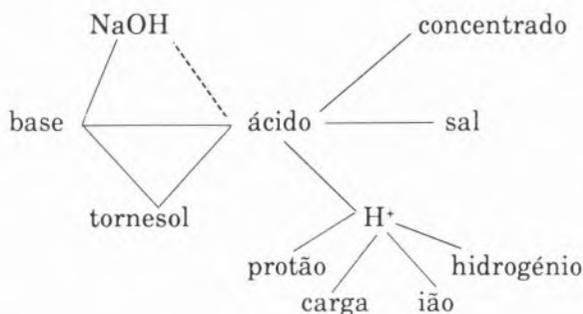
Evolução histórica de conceitos em química

Uma perspectiva histórica na abordagem de conceitos em química, não é o estudo da história da química, que, aliás, me parece, em muitos casos, inapropriado para quem se inicia no estudo desta ciência. É apenas o seguir as etapas de como os diferentes conceitos se foram desenvolvendo, enriquecendo e ganhando maior precisão. Por exemplo, o ensino do conceito de ácido e base, segue geralmente esta perspectiva:

Boyle	→	Arrhenius	Brönsted e Lowry
definição operacional		dador H^+	dador de H^+
com indicadores	→	dador OH^-	aceitador de H^+
(concentração)	→	(pH)	(efeito tampão e de ião comum)

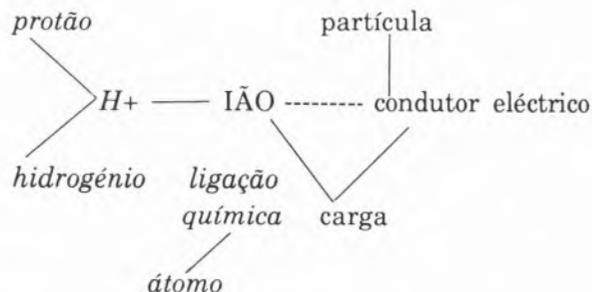
Cada um destes conceitos necessita o seu tempo de amadurecimento (assimilação e acomodação pelo que são apresentados geralmente em anos diferentes do estudo da Química. Cada um destes conceitos fornece perspectivas diferentes para o conhecimento,

na quantificação (pH) ou na interpretação de certos factos experimentais (efeito tampão). O mapa cognitivo que Kempa (41) nos apresenta para o ácido, pode assim desenvolver-se progressivamente.



O desenvolvimento inicial do conceito de ácido-base através de um diálogo de experiência e teoria encontra-se bem ilustrado no capítulo 11 de "Química para Ti" do 8.º ano e cap. 6 do 9.º ano [42,43].

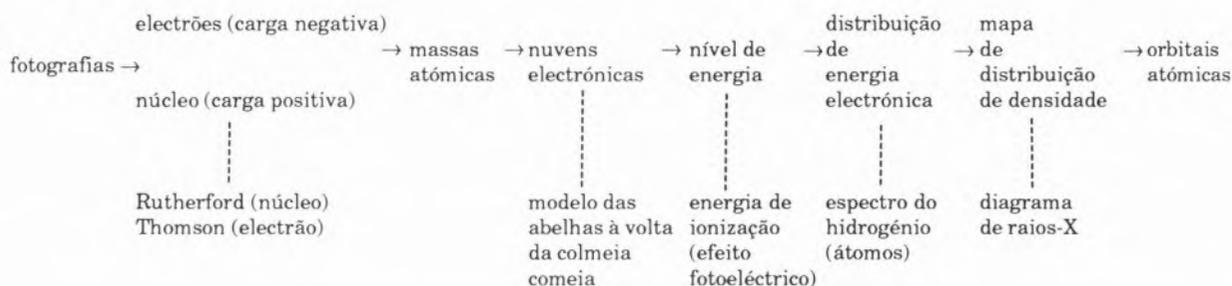
Consideremos agora o conceito de *ião*. Uma abordagem utilizada com uma certa frequência é apresentar esta noção, após conhecidos alguns aspectos da estrutura atómica. É o caminhar do mais abstracto para o mais concreto. Seguindo a evolução histórica, a noção de ião surge, com Arrhenius, muito antes dos conhecimentos sobre a constituição do átomo. Tal como Arrhenius inferiu esta noção a partir de dados sobre a condutividade de soluções de electrólitos, também ao estudante pode ser apresentado este conceito pela mesma via. Ou melhor ainda através de estudos de electroforese, quando se observa a migração de iões corados. O mapa cognitivo [41] começa assim a ser desenvolvido pela estrutura abaixo indicada.



Do Concreto para o Abstracto

Nem sempre a evolução histórica dos conceitos é aconselhável numa perspectiva metodológica ou porque os conceitos se situam sempre a um nível muito abstracto, ou por demasiado embuída de pistas falsas, ou porque as inferências extraídas da observação experimental são complicadas. Este aspecto pode ser ilustrado com a estrutura do átomo, onde a abordagem histórica não deve ser seguida, porque não permite a linha de rumo do conceito para o abstracto de uma forma simples.

Hoje as fotografias de microscopia electrónica de alta resolução e depois os diagramas de raios-X, permitem “ver” os átomos, o que fornece uma excelente base concreta para os primeiros passos no ensino deste tema. Uma linha de ensino possível, a decorrer em vários anos, é a seguinte,



Trata-se de um tema onde a abordagem histórica não é simples, por se embrulhar em várias tentativas falhadas de elevado grau de abstracção. A apresentação de modelos do átomo, como o do “pudim de passas” ou o “modelo de Bohr” não é conveniente. São modelos de abstracção idêntica às dos modelos mais correctos cujo objectivo se pretende alcançar e foram tentativas falhadas. O seu carácter iónico pode ser substituído por um modelo mais apropriado (Figura 4).

Note-se, na linha de rumo traçado, o ensino de mapas de distribuição da densidade electrónica a preceder o das orbitais atómicas, porque o primeiro tem uma base concreta, que

são as “fotografias de átomos”, enquanto as segundas só têm a base teórica da mecânica quântica.

Dir-se-á, e bem, que com esta abordagem o estudante fica ignorante de como os químicos do século passado puderam alcançar a estrutura atómica da matéria. Esta perspectiva pode ser fornecida, de uma forma breve, através das noções de divisibilidade da matéria que o aluno já conhece e, depois, através de alguma evidência experimental, como a hipótese de Avogadro e a interpretação de Gay-Lussac dos volumes de combinação de gases (ver refs. 42,44).

A observação experimental procura fornecer a base concreta para o início da abordagem de qualquer situação nova. Para além deste aspecto fundamental, a realização de expe-

riências é essencial para se estabelecer um diálogo teoria-experiência. Ilustramos este aspecto com a criação da noção de *ligação dupla* (cap. 4, 9.º ano) [43].

Conceito de ligação química → necessidade de compreender mais sobre este conceito através de reacções do etileno →
 → preparação do etileno → reacção do etileno com bromo → por analogia reacção com hidrogénio

comparação das formas geométricas de etileno e etano → capacidade de ligação do carbono → quanto vale cada ligação no etileno → ligação dupla

Para imaginarmos os electrões a girarem a velocidades elevadíssimas em redor do núcleo pensa nas abelhas a voarem com grande velocidade à volta da colmeia. Se fotografássemos o enxame não conseguiríamos imagens nítidas mas desfocadas, porque, devido à velocidade com que voam, cada abelha originaria diversos pontos durante o tempo de exposição do filme fotográfico



Nestas condições, a fotografia do enxame apareceria como uma mancha, *mais escura* nas zonas onde voam *mais abelhas*, isto é, junto à colmeia, e *mais clara* para maiores distâncias da colmeia onde é *menos provável* encontrarmos abelhas.

A imagem dos electrões a girarem a velocidades elevadíssimas à volta do núcleo é parecida com esta fotografia das abelhas à volta da colmeia. Tudo se passa como se os electrões originassem um "nevoeiro" de forma esférica, *mais escuro* onde é *maior a possibilidade* de encontrar os electrões, isto é, junto ao núcleo e *mais claro* onde é *menor a possibilidade* de os encontrar, em zonas mais afastadas do núcleo

Figura 4

O modelo das abelhas à volta da colmeia (ref. 43)

4 Substâncias simples e substâncias compostas

Como sabes dos teus estudos de Ciências da Natureza, os vulcões são manifestações da energia do interior da Terra. Durante uma erupção vulcânica são projectadas no exterior grandes massas de lava cuja temperatura pode atingir 1200°C. Em Agosto de 1883, numa pequena ilha deserta da Indonésia chamada Krakatoa, houve a maior catástrofe vulcânica registada até hoje (Fig. 4.1). Logo no início da erupção, a cratera abriu e o mar precipitou-se no interior do vulcão. Passado pouco tempo houve uma enorme explosão, muito superior à de qualquer bomba atómica. O som da explosão ouviu-se a mais de 5000 km de distância, a ilha que tinha cerca de 10 km² de superfície ficou reduzida a 3 km²; as poeiras resultantes da explosão subiram a mais de 25 km de altura e criaram efeitos no pôr do Sol em toda a Terra, durante 2 anos. A explosão originou ondas altíssimas que causaram a morte a cerca de 36 000 pessoas que viviam nas ilhas vizinhas, especialmente na ilha de Java.

O Fomento da Relação entre Ideias

A Figura 5 reproduz o início de um capítulo referente a um texto (ref. 41 p. 38) que inicia o estudo das substâncias simples e substâncias compostas. É fornecido ao estudante, através de uma história motivadora — vulcões e a explosão do Krakatoa — uma estrutura mental onde o estudante pode ancorar os conhecimentos que lhe vão ser ministrados sobre a decomposição da água por acção do calor. Outro exemplo é uma outra estrutura mental sobre a escrita e o desenvolvimento do alfabeto, como introdução aos símbolos químicos. Nestes dois exemplos, e outros poderiam ser dados, não só o estudante tem uma estrutura mental atractiva para ancorar os conhecimentos que vai adquirir e assim lembrá-los melhor, como vai associar ideias e conceitos de química às ideias e conceitos de outros domínios, nos casos apresentados à Geologia e à História. Fomenta-se-lhe assim uma *visão*

6 Os símbolos e as fórmulas químicas

Desde há muito que os homens comunicam as suas ideias e pensamentos através da escrita. Esta tomou, inicialmente, a forma de figuras de objectos e de animais, a chamada escrita figurativa, como os hieróglifos dos egípcios. Depois, surgiu a escrita ideográfica, onde as figuras de objectos e animais foram simplificadas e adquiriram valor simbólico. É um exemplo deste tipo de escrita a escrita chinesa. Mas todos estes tipos de escrita têm um número elevado de símbolos, o que as torna difíceis e pouco práticas. A grande evolução na escrita veio com a invenção do alfabeto. Em qualquer alfabeto, há um número fixo e restrito de símbolos que representam os sons da linguagem. Estes símbolos são as letras. O nosso alfabeto é o alfabeto romano e tem 23 letras.

Os químicos também sentiram a necessidade de ter uma escrita própria que permitisse, de forma simples e prática, representar todos os elementos existentes e a infinidade de compostos já conhecidos ou que porventura se venham a conhecer. A escrita dos químicos também passou por uma fase ideográfica (Fig. 6.1), mas presentemente baseia-se num alfabeto cujos símbolos representam os elementos químicos. Este alfabeto e a escrita que origina são universais (Fig. 6.2). Nota que a palavra "água" ou a palavra "oxigénio" se dizem e escrevem de muitas maneiras nas várias línguas. Mas em todas essas línguas, a representação química é a mesma: H₂O no primeiro caso e O₂ no segundo.

Figura 5

Estruturas mentais de ancoragem de novos conhecimentos (ref. 42)

dupla, uma associação entre ideias que normalmente ele não relacionaria entre si.

Não é possível fazer justiça aos múltiplos exemplos de relações entre ideias e conceitos de diferentes domínios que os textos de “Química para Ti” contêm e que são uma fonte de inúmeras sugestões, quer em experiências quer nos exemplos ilustrativos e no desenvolvimento da matéria. O Quadro I ilustra este facto no domínio das Actividades que o estudante é solicitado a resolver. A íntima associação entre a Química e a Física torna desnecessária a referência a este tipo de associação e os exemplos no domínio da Matemática referem-se a situações não contempladas nos cálculos em química.

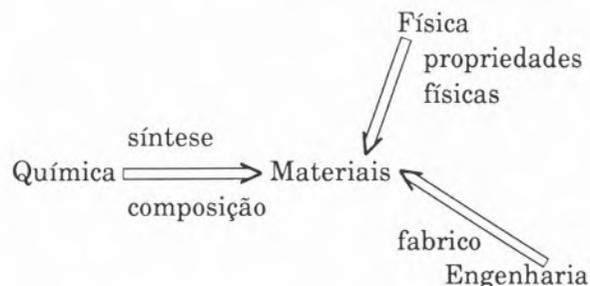
Outras associações se podem estabelecer como, por exemplo, com a Agricultura. Solicitado a escrever uma redacção sobre o papel da Química na Agricultura a nível de 8.º e 9.º anos, um aluno poderá encontrar no projecto “Química para Ti” temas sobre o papel do azoto na produção dos alimentos, adubos, fixação de azoto, ciclo do azoto, proteínas, síntese do amoníaco, sais de amónio como fertilizantes, pH de solos e influência na agricultura, medida de pH dos solos, o ajusto de pH dos solos, acção das chuvas nos adubos, solubilidade de sais em água, etc..

Um outro tipo de relação que se pode estabelecer é entre diferentes domínios da própria

química. Por exemplo, a grafite, composto de carbono é, sob este ponto de vista, um composto *orgânico*, mas tem características metálicas e, nesta outra perspectiva, é um material *inorgânico*. Presentemente os químicos estão a procurar novos materiais orgânico-inorgânicos.

Qual é o mínimo de agrupamento (“cluster”) de átomos de metais que têm propriedades metálicas? Nestas perspectivas surgem sínteses de grandes “clusters” metálicos como um de 38 átomos recentemente sintetizado [45]. Com objectivos afins no que respeita à natureza paramagnética/diamagnética se sintetizam grandes “clusters” de carbono, como o *futeboleno* (C_{60}) Figura 6 [46]. Este tipo de compostos que ainda se encontram em estudo, podem abrir novas perspectivas na ciência e tecnologia dos materiais.

A ciência dos materiais é hoje uma aventura conjunta de químicos, físicos e engenheiros,



Quadro I

Relações da Química com outros domínios em Actividades do Projecto “Química para Ti”

	Hist.	Mat.	Biol.	Geol.	Indústria	Saúde	Ambiente	Materiais	Alimentos
8.º ano	8.7	2.1		11.2	3.1		1.4	2.1	2.7
	13.8			11.10	3.6	2.2	8.7		10.8
						12.8	10.8		10.10
9.º ano			8.5		1.4			5.6	
				5.2	5.8	8.5	7.4	5.13	8.4
					7.10			7.4	8.6
					8.3				
10.º ano	1.7	2.5	1.2				3.8	6.3	
			2.6	6.3		5.1	6.4		
			8.1						
			8.8						

A evolução no domínio dos materiais orgânicos começou em 1920 com Herman Staudinger que foi o iniciador da química de polímeros, e que por estes seus trabalhos veio a receber o prémio Nobel da Química em 1953. A noção de polímero, apesar de já ter tido precursores como o químico português Agostinho Lourenço em 1859 [47], recebeu forte oposição em 1921 quando um cientista afirmava para Staundinger “meu caro colega, abandone o conceito de moléculas grandes, porque não pode haver



Figura 6

Estrutura da molécula de futeboleno (ref. 46)

isso que diz ser uma macromolécula”. Porém, nos nossos dias a produção industrial de macromoléculas suplantou em muito a produção industrial de cobre e do alumínio e alcançou a do aço. Hoje já se produzem polímeros como polietileno e poli-p-fenileno tereftalamida (kevlar) cuja resistência é idêntica à do aço, mas muito mais leve. Tais plásticos já se usam no fabrico de aviões e até de coletes antibala.

Havendo sérias preocupações no esgotar de muitas reservas exploráveis de metais, especialmente do cobre que é o melhor condutor eléctrico que se conhece, é com júbilo que se vêem os polímeros substituir os metais no campo de condutividade eléctrica. Como a Figura 7 ilustra, conseguem-se hoje produzir polímeros orgânicos com condutividades eléctricas idênticas às do mercúrio e recentemente igual à do cobre, cobrindo toda uma gama desde os isoladores e semi-condutores até aos bons condutores.

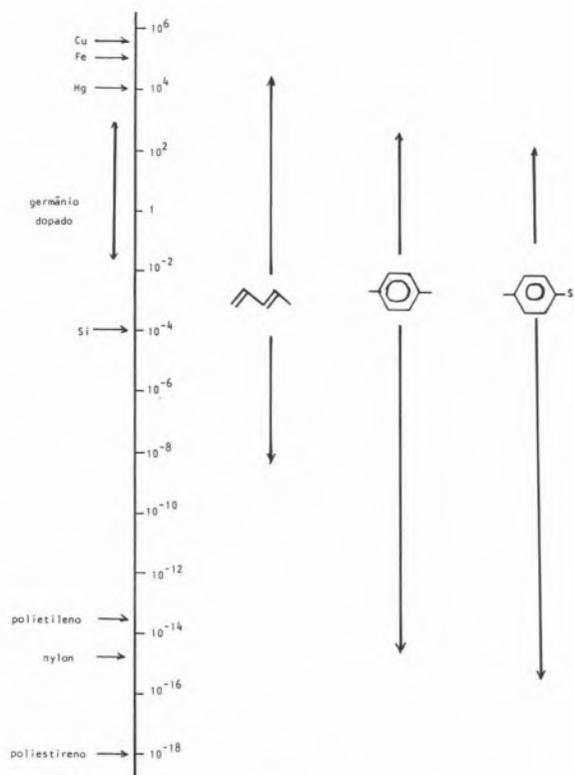


Figura 7

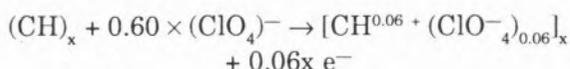
Condutividade de polímeros dopados com AgF_5

O primeiro grande passo para a preparação de polímeros condutores, ocorreu em 1973 quando se descobriu que o polinitreto de enxofre $(SN)_x$ tinha carácter metálico. Isto deve-se à presença de um electrão desemparelhado por cada unidade SN. Este polímero, dado o seu carácter explosivo, não tem aplicações comerciais, mas a sua condutividade pode ser aumentada cerca de 10 vezes se ele for oxidado com bromo e outros reagentes semelhantes. O polímero deixa de ser neutro mas catiónico, contendo na sua rede o anião Br_3^- . A mesma técnica foi aplicada ao poliactileno que é isolador, e a condutividade aumentou de mais de 1 milhão de vezes. Designa-se esta técnica por *dopagem*, à semelhança do que se passa em física do estado sólido. Realmente é um processo de oxidação-redução. Os electrões de muitos polímeros orgânicos com ligações duplas, podem ser facilmente removidos. A forma catiónica tem uma geometria diferente da forma neutra e é menor a separação entre

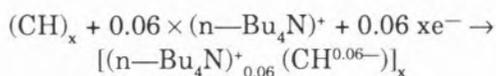
as orbitais ligantes e não-ligantes do monómero e, portanto, entre a banda de valência e de condução do polímero [48].

Também hoje, por uma técnica de dopagem de oxidação e de redução, se conseguem obter pilhas muito leves e de grande qualidade. MacDiarmid e Huger [49] obtiveram uma bateria de 4 mg usando 1 cm² de poliacetileno e produzindo 2,5V e 22mA com perclorato de tetrabutílamónio a 6% de dopagem.

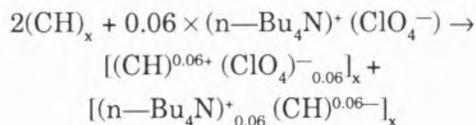
No processo de carga de bateria o ânodo é oxidado e dopado com o agente aceitador de electrões.



e no cátodo o poliacetileno é reduzido e dopado com o dador



A reacção global é



Ao referir baterias, não é possível omitir a contribuição da electroquímica no esforço de produção de baterias de longa duração para aplicações médicas. As baterias de lítio-iodo têm duração de 10 anos e são uma benção para os doentes que usam "pacemakers". Todos estes exemplos concretizam esta estratégia de relações de ideias e dos sucessos que têm sido alcançados em domínios de grande interesse industrial.

Fomento da tolerância mental no contexto de um ensino dogmático

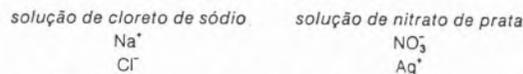
O "método das hipóteses múltiplas", que pode fomentar a tolerância intelectual dos estudan-

tes, não deve ser confundido com as perguntas de respostas múltiplas, que têm o objectivo de avaliar da precisão dos conceitos dos estudantes, e que colocam várias hipóteses de respostas, algumas bem semelhantes.

Ilustremos o método das hipóteses múltiplas com mais um exemplo concreto, do domínio de química orgânica. Temos um composto de fórmula molecular C₂H₆O; qual a sua fórmula de

Quando deitaste a primeira gota de solução de nitrato de prata sobre a solução de cloreto de sódio observaste a formação de uma nuvem branca, no sítio onde caiu a gota. A nuvem espalhou-se originando apenas uma ligeira turvação que desapareceu inicialmente. Por adição de outras gotas de solução, a turvação tem tendência a permanecer até originar um sólido que se deposita no fundo do tubo, isto é, precipita. Que sólido se terá formado?

A solução de cloreto de sódio, NaCl, contém os iões Na⁺ e Cl⁻ e a solução de nitrato de prata, AgNO₃, contém os iões Ag⁺ e NO₃⁻. Portanto, as duas soluções contêm os seguintes iões:



O sólido formado a seguir à mistura das duas soluções resulta da associação de iões positivos de uma com iões negativos da outra. As possibilidades são:

- 1.ª hipótese: Na⁺ NO₃⁻
- 2.ª hipótese: Ag⁺ Cl⁻

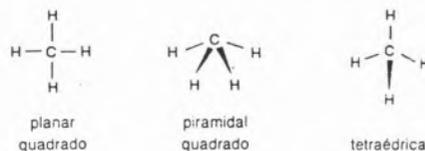
Actividade 12.1

Que sais se formariam nas hipóteses acima consideradas?

Para examinares estas hipóteses tens de averiguar a solubilidade dos sais: NaNO₃ e AgCl. Que experiência precisas de efectuar para te responder à pergunta de cima?

Actividade 8.9

Considera possíveis as seguintes estruturas para a molécula de metano



Conta o número de isómeros possíveis para um derivado disubstituído (CH₂XY) do metano. Repara, por exemplo, que para a primeira estrutura são possíveis dois isómeros



Qual das estruturas está de acordo com a observação experimental de que só há um isómero para CH₂XY?

Figura 8

Exemplos ilustrativos da aplicação do método das hipóteses múltiplas no projecto "Química para Ti"

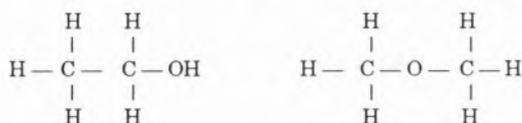
Quadro II

Previsão da existência de compostos dos gases nobres, por exame do Quadro Periódico

PF ₅	SF ₄	ClF ₃	(ArF ₂)	PO ₃ ³⁻	SO ₃ ²⁻	ClO ₃ ⁻	(ArO ₃)
	SF ₆	ClF ₅	(ArF ₄)				
AsF ₅	SeF ₄	BrF ₃	KrF ₂	AsO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	BrO ₃ ⁻	(KrO ₃)
	SeF ₆	BrF ₅	(KrF ₄)				
SbF ₅	TeF ₄	IF ₃	XeF ₂	SbO ₃ ²⁻	TeO ₃ ²⁻	IO ₃ ⁻	XeO ₃
	TeF ₆	IF ₅	XeF ₄	SbO ₄ ³⁻	TeO ₄ ²⁻	IO ₄ ⁻	XeO ₄
		IF ₇	XeF ₆				

Compostos ainda não sintetizados entre parêntesis; ref. 50.

estrutura? O estudante podia considerar as fórmulas de estrutura de um álcool e do éter



Que dado precisava de obter ou que experiência precisava de realizar para excluir uma destas duas hipóteses? Esta resposta depende do contexto do ensino ministrado, mas um dado físico como o ponto de ebulição era esclarecedor, isto é, o estado físico à temperatura ambiente.

A figura 8 ilustra dois outros exemplos retirados do projecto "Química para Ti" [42,44].

Ainda com o objectivo de fomentar a tolerância e o espírito de abertura dos estudantes, há que evitar o dogmatismo desnecessário. Por exemplo, um aluno que se inicia no estudo da química, em nossa opinião, não deve ser penalizado por escrever OH₂ em vez de H₂O. A riqueza de informações que ele transmite com a fórmula OH₂ é muito superior à falta de atenção que revela à convenção actual. Por vezes até é legítima a escrita de OH₂, como na fórmula de um ião complexo como Fe(OH₂)₆³⁺, em que se pretende realçar a ligação do metal ao oxigénio. Aniões como SCN que podem ter dois locais de ligação, Me-SCN ou Me-NCS, são escritos de modos diferentes consoante se pretende indicar uma ou outra das ligações químicas. No mesmo contexto se deveria considerar correcto, por exemplo 1-butanol ou butanol-1, etc..

Muitos dos conceitos em química, sofreram uma evolução histórica sempre enriquecedora e inovadora. A percepção desta realidade, em geral torna pernicioso o uso dogmático de uma *definição*. Ou o cientista é um génio que consegue produzir uma definição que abarca todos os significados possíveis agora e no futuro, ou a definição é um entrave ao desenvolvimento da própria ciência e da formação de uma mentalidade científica. O mesmo se pode dizer de muitas regras ou de proposições que se assumem como "leis", mas que têm pouco disso. Lembremo-nos de "lei das oitavas", a de "lei de Dulong e Petit", etc..

Em 1933 Pauling previu a existência de compostos de gases raros com base na periodicidade dos elementos como o Quadro II ilustra. Contudo os químicos estavam tão mentalizados pela regra do octeto, que muito poucas tentativas foram feitas para sintetizar tais compostos. Só 29 anos depois das previsões de Pauling foi preparado o primeiro composto de xénon por Neil Bartlett, um químico de uma nova geração, muito menos condicionado pelo espírito que se criou quando a regra do octeto apareceu [50].

Assim é preferível falar de *regularidades* e não de regras, exactamente para não conferir qualquer carácter dogmático a estas ilações teóricas [43]. Pelas mesmas razões preferimos *descrições* de conceitos, que são estruturas mais plásticas e abertas e não *definições* que são formas mais rígidas e limitativas do pensamento.

(Recebido, 7 de Setembro de 1987)

BIBLIOGRAFIA

- [1] "Opportunities in Chemistry", G. Pimentel (ed.) National Academy Press, Washington, 1985.
- [2] G. PORTER, "Growing up with Science", S.S.R., 1985, June, 617.
- [3] A. F. CHALMERS, "What is this Thing Called Science?", Open University Press, Milton Keynes, 1978.
- [4] A. AMORIM DA COSTA, "Introdução à História e Filosofia das Ciências", Europa América (Col. Saber), Lisboa 1986, cap. 6; L. GEYMONAT, "Elementos de Filosofia da Ciência", Gradiva (col. Trajectos), Lisboa, cap. 3.
- [5] T. S. KUHN, "The Structure of the Scientific Revolutions", The University Chicago Press, Chicago, 2.^a ed., 1970, p. 109.
- [6] G. BACHELARD, "O Novo Espírito Científico", Edições 70 (col. O Saber da Filosofia), Lisboa, 1982, p. 16.
- [7] D. HODSON, "The Nature of Scientific Observation", S.S.R., 1986, **68**, n.º 242, 17.
- [8] KUHN, *ibid.*, cap. 10.
- [9] L. GEYMONAT, "Elementos de Filosofia da Ciência", Gradiva, Col. Trajectos, Lisboa, p. 28.
- [10] H. POINCARÉ, "Science et l'Hypothèse", Flammarion, Paris, 1909, p. 112-119.
- [11] R. HOOYKAAS, "L'histoire des sciences, ses problemes, sa method, sob but" em "Selected Studies in History of Sciences" de Hooykaas, Acta. Univ. Conimbrig., Universidade de Coimbra, 1983, p. 9.
- [12] J. PIAGET e B. INHELDER "La Psychologie de l'Enfant", Presses Univ. France (Col. Que Sais-je?), Paris, 1975.
- [13] J. PIAGET, "Les motions de mouvement et de vitesse chez l'enfant", Paris, 1946, cap. 6 e 7.
- [14] T. S. KUHN, "A function for Thought Experiments", em "Scientific Revolutions", ed. I. Hacking, Oxford, Univ. Press, Oxford, 1985, 1-6.
- [15] K. DIEETRICH, "A Inteligência Aprende-se", Pub. Europa América (Biblioteca dos Pais e Educadores), Lisboa, 1977, p. 59.
- [16] A. KOYRÉ, "Études de l'histoire de la Pensée Scientifique", Gallimard, Paris, 1973, p. 83.
- [17] B. DE SOUSA SANTOS, "Discurso sobre as Ciências", Anuário Univ. Coimbra, 1986, p. 27.
- [18] T. S. KUHN, "Energy Conservation as an Example of Simultaneous Discovery" em "Critical Problems in the Philosophy of Science", M. Clagett, Univ. Wisconsin Press, Madison, 1959, 321.
- [19] CH. DRION e E. FERNET, "Traité de Physique Élémentaire", Masson, Paris, 1900, p. 27.
- [20] D. J. BOORSTIN, "The Discoverers", Penguin Book, Middlesex, 1983, p. 480.
- [21] H. POINCARÉ, *ibid.*, p. 4.
- [22] E. T. BELL, "The Development of Mathematics", McGraw-Hill, 2.^a ed., 1945; citado por W. O. HOGSTROM "O Control Social dos Cientistas" em "A Crítica da Ciência", J. DIAS DE DEUS, ed., Zohar, Rio de Janeiro, 1974.
- [23] D. AUSUBEL, "Educational Psychology: a Cognitive View", Rinehard e Winston, Nova Iorque, 1968.
- [24] H. PUMAN, "The Corroboration of Theories", obra cit. ref. 14, p. 60.
- [25] Citado por J. DIAS DE DEUS na Introdução à obra da ref. 22, p. 17.
- [26] B. BARNES, "T. S. Kuhn and Social Change", MacMillan Press, Londres, 1982, p. 21.
- [27] J. FORMOSINHO, "As Bases do Poder do Professor", Rev. Port. Pedagogia, 1980, **14**, 301.
- [28] B. BARBER, "Resistance by Scientist to Scientific Discovery", Science, 1961, **134**, 596.
- [29] J. R. PLATT, "Strong Inference", Science, 1964, **164**, 347.
- [30] T. C. CHAMBERLIN, "The Method of Multiple Working Hypotheses", J. Geol. 1897, **5**, 837.
- [31] J. ZIMAN, "The Force of Knowledge. The Scientific Dimension of Society", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1982, p. 106.
- [32] H. GEROLA e R. E. GOMOVY, "Computers in Science and Technology: Early Indication", Science, 1984, **225**, 11.
- [33] Ver o "Diálogo entre Ordem e Desordem", Boletim Soc. Port. Química, **20**, 11, 15, 19 (1985).
- [34] A. B. CHAMPAGNE, R. F. GUNSTONE e L. E. KLOPPER "Effective changes in Cognitive Structures Among Students", p. 163; J. D. NOVAK "Metaknowledge Strategies to Help Students Learning", p. 189; K. A. STRIKE e G. J. POSNER "A Conceptual Change View of Learning and Understanding" p. 211 em "Cognitive Structure and Conceptual Change", ed. L. H. T. WEST e A. L. PINES, Academic Press, 1985.
- [35] P. J. FENSHAM, "Conceptions, Misconceptions and Alternative Frameworks in Chemical Education", Chem. Soc. Rev., 1984, **13**, 199.
- [36] R. DRIVER, "Restructuring the Physics Curriculum: Some Implications of studies on learning for curriculum development" em "Proceedings of the International Conference on Trends in Physics Education", Tóquio, 1986.
- [37] J. D. HERON, "Piaget for Chemistry", J. Chem. Educ., 1975, **52**, 146.
- [38] J. A. ROWELL and C. J. DOWSON, "Laboratory Counter Examples and the Growth of Understanding in Science", Eur. J. Science Educ., 1983, **5**, 203.
- [39] L. P. JONES, "Observations in science and science teaching", S.S.R., 1986, **68** (n.º 242), 151.
- [40] S. RICHARDS, "Philosophy and Sociology of Science", Blackwell, Oxford, 1983, p. 108.
- [41] R. F. KEMPA, "Education Theories and Chemical Education: Issues and Problems", Cadernos Educ. Química (Coimbra), 1983, **3/4**, 17.
- [42] S. J. FORMOSINHO, V. M. S. GIL, J. J. C. TEIXEIRA DIAS, A. CORREIA CARDOSO, "Química para Ti — 8.º ano", Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 1984.

- [43] J. J. C. TEIXEIRA DIAS, A. CORREIA CARDOSO, S. J. FORMOSINHO E V. M. S. GIL, "Química para Ti — 9.º ano", Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 1984.
- [44] J. J. C. TEIXEIRA DIAS, S. J. FORMOSINHO A. CORREIA CARDOSO E V. M. S. GIL, "Química para Ti — 10.º ano", Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 1984.
- [45] "New Large Bimetallic Cluster Synthesized, Characterized", *Chem & Eng. News*, 1987, Janeiro 12, 21.
- [46] "Ring-current effects in C60", *Nature*, 1987, **325**, 760.
- [47] K. JACOBSON, "Um precursor da Química Macromolecular na Escola Politécnica", *Rev. Port. Química*, 1963, **5**, 101; B. J. HEROLD, "Bernardino Gomes (Pai) e Agostinho Lourenço precursores da Química dos alcalóides e dos polímeros sintéticos" em "História e desenvolvimento da Ciência em Portugal", *Mem. Acad. Ciências de Lisboa*, vol. I, 1986, p. 417.
- [48] J. L. BRÉDAS e G. B. STRELT, "Polarons, Bioparons and Solitons in Conducting Polymers". *Acc. Chem. Res.*, 1985, **18**, 309.
- [49] J. M. ANDRE, "Recent Aspects of the Electronic Structure of Polymers", *Studies Phys. Theor. Chem.*, 1981, **21**, 273.
- [50] R. J. GILLESPIE, "Chemistry — Fact or Fiction? Some Reflections on the Teaching of Chemistry". *Chemistry in Canada*, 1976, **23**, 23.

ABSTRACT

An heuristic perspective for the teaching of chemistry

Methodological strategies for the teaching of chemistry for a rapidly changing world are presented on the basis of historical and sociological analysis of that which we call science.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. The **Revista Portuguesa de Química** accepts for publication original papers, research notes and review articles.

2. All manuscripts will be sent to referees for assessment.

3. Manuscripts should be written either in Portuguese or English

4. Three complete copies of the manuscript should be submitted to one of the Editors. The manuscript should be typed on only one side of the paper with double spacing throughout the text, tables, figure legends, footnotes, and list of references, and with a margin of not less than 4 cm on the left-hand side of each page. The title page should carry the title of the paper, the authors' names, the name and address of the laboratory where the work was done, the name and address of the person to whom proofs should be sent, and a short resuming title for printing at the head of each right-and printed page. An abstract, both in Portuguese and English, in not more than about 300 words should be included; it should be typed on a separate page. A list of figure legends, beginning on a new page, should be included. Finally, a list of references in numerical sequence, also beginning on a new page, should be included. References should be given in the *current* style of *Chemical Abstracts*, particular care being taken always to give authors' initials.

Research notes should be brief, no more than five typed pages, and need no abstract.

5. Authors are strongly advised to adhere to international conventions in the choice of symbols, units and notation.

A few non-SI units are acceptable without definition; these include Å, cm^{-1} , eV and u (unified atomic mass unit). Atomic units are also acceptable provided they are stated explicitly as in the IUPAC recommendations (*Pure and Applied Chemistry*, 1978, **50**, 75). In general, however, non-SI units should be avoided, but in the rare cases where this is particularly inconvenient the non-SI units should be defined once in each paper.

When numerical values of a physical quantity are tabulated, the expression placed at the head of the column should be a pure number. For example, a table of entropies could have as a heading $S/(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$. Similarly, the axis labels for graphs should also be pure numbers, such as the quotient of the symbols for the physical quantity and the symbol for the unit used. Manuscripts which do not conform to these conventions will be edited appropriately and in some cases may be returned to the authors for editing, after they have been accepted.

6. There are no page charges for the journal. Offprints may be ordered from the editors at the proof stage.

