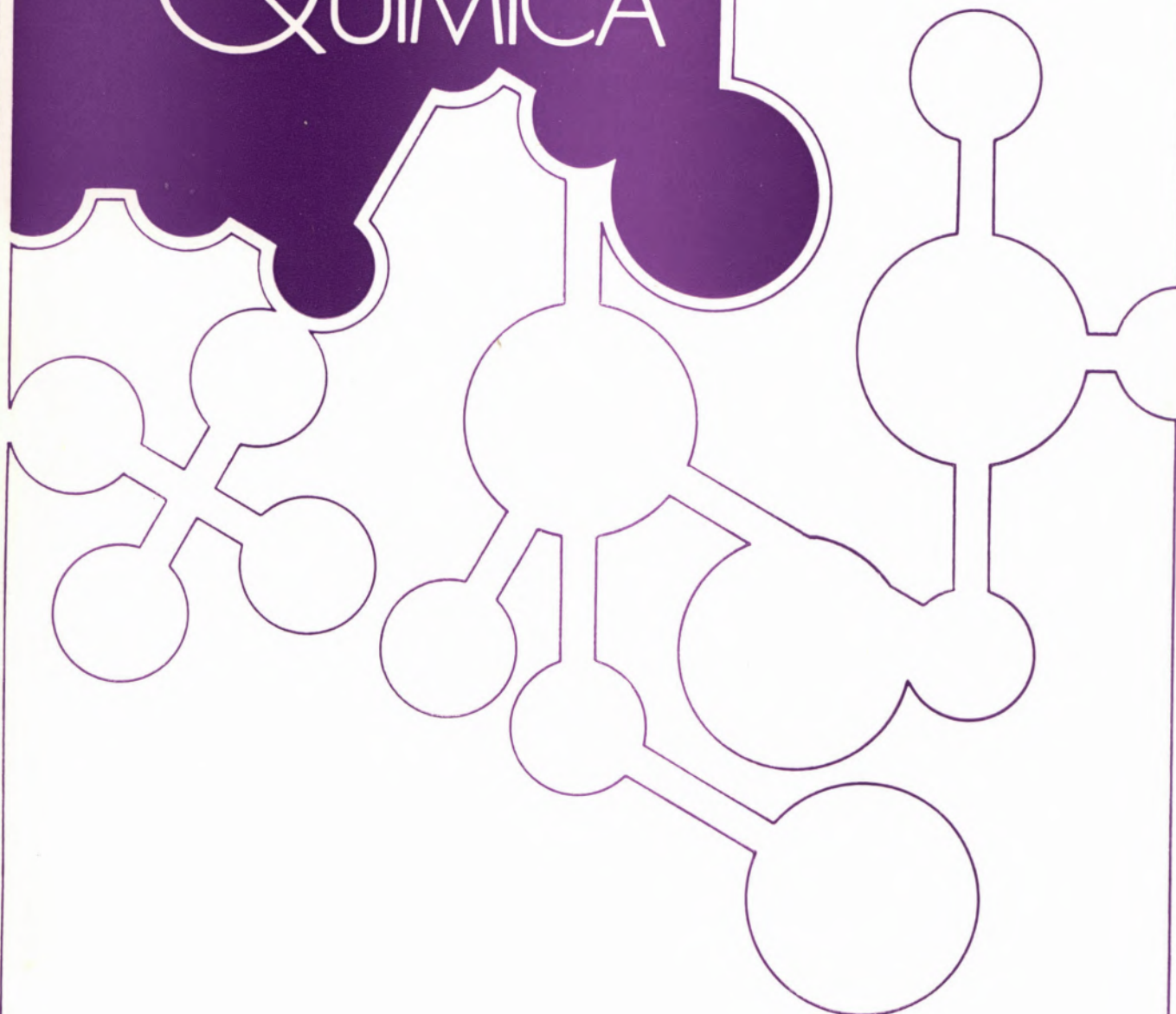


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 26(3/4) 129-229 (1984)
ISSN 0035-0419



Rev. Port. Quím., Vol. 26, N.º 3, 4
Pp. 129-229 — Porto, 1984

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

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
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
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 300\$00. Assinatura (quatro números), Portugal 1000\$00,
outros países: U.S. \$8 por número, \$25 por assinatura

Índice

	129	NOTA EDITORIAL
V.M. JARDIM-BARRETO J.J.C. TEIXEIRA-DIAS P.R. CARREY A.C. STORER	131	NORMAL COORDINATE CALCULATIONS ON ROTATIONAL ISOMERS OF ETHYL DITHIOACETATE, METHYL DITHIOPROPIONATE AND N-ACETYLGLYCINE ETHYL DITHIOESTERS
CARLOS F.G.C. GERALDES	143	ON THE NATURE OF CONFORMATIONS OF FLEXIBLE MOLECULES. AN INTEGRATED NMR STUDY OF THE CONFORMATION OF MONONUCLEOTIDES IN SOLUTION
A.M. AMORIM DA COSTA EDUARDA B.H. SANTOS	154	RAMAN SPECTRA AND STRUCTURE OF PERFLUORODECANOIC ACID AND PERFLUORODECANOATES
MANUEL A.V. RIBEIRO DA SILVA M. ^a DORES M.C. RIBEIRO DA SILVA GEOFFREY PILCHER	163	THE CONSTRUCTION, CALIBRATION AND USE OF A NEW HIGH-PRECISION STATIC-BOMB CALORIMETER
J.C.G. CALADO J.M.N.A. FARELEIRA C.A. NIETO DE CASTRO W.A. WAKEHAM	173	REFERENCE STATE IN TRANSIENT THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS
DEREK H.R. BARTON WILLIAM B. MOTHERWELL M. TERESA BARROS DA SILVA	177	OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS POR REAGENTES ORGÂNICOS DE BISMUTO PENTAVALENTE
H.J. CHAVES DAS NEVES J.S. MARQUES VITAL	183	ISOMERIZAÇÃO HIDRATAÇÃO DO α -PINENO CATALISADA POR RESINAS CATIONICAS DE PERMUTA IÓNICA. I. INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DO SOLVENTE NA VELOCIDADE DE REACÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS
M. CONCEIÇÃO B.S.M. MONTENEGRO JOSÉ L.F.C. LIMA ADÉLIO A.S.C. MACHADO	197	ELÉCTRODOS SENSÍVEIS A ANIÕES CLOROACETATOS COM SENSOR DISPERSO EM MEMBRANA DE PVC APLICADA SOBRE RESINA CONDUTORA
F. RAMÔA RIBEIRO	212	OS ZEÓLITOS NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA
C. ALVAREZ HERRERO M. ^a I. DIAZ GÜEMES PEREZ M. ^a A. GARCIA CIUDAD M. ^a A. MARTIN RAMOS	221	ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS METODOS ANALITICOS DE ESPECTROANALISIS DE EMISION Y DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA APLICADOS A LA DETERMINACION DE ELEMENTOS TRAZA EN PLANTAS PRATENSES
ALBERTO R. DIAS MARGARIDA S. SALEMA JOSÉ A. MARTINHO SIMÕES	227	ENTHALPY OF FORMATION OF $Ti(\gamma^5-C_5H_9)_2(OCOCl_2)_2$

NOTA EDITORIAL

Ao iniciar as suas funções, a nova equipa editorial acha oportuno dirigir algumas palavras aos autores e leitores da Revista Portuguesa de Química. Aos autores, deseja exprimir todo o seu empenho no sentido de que a Rev. Port. Quím. possa oferecer uma publicação expedita dos artigos aceites e uma saída regular dos vários números de cada volume. Para atingir tais objectivos, os autores são convidados a seguir estritamente as normas de publicação que encontram no final de cada número. Almejando uma maior projecção para a Rev. Port. Quím., parece conveniente aos editores que os artigos sejam, na medida do possível, publicados na língua científica comumente aceite, o inglês. Isto permitirá não apenas alargar o número de leitores bem como facilitar, sempre que oportuno, a avaliação científica, por parte de especialistas estrangeiros, do conteúdo dos artigos submetidos para publicação. Aos leitores, pede-se uma análise crítica construtiva a fim de que com o empenho expresso dos editores e, certamente, da Comissão Redatorial, se possa assegurar um nível que garanta a utilidade da Rev. Port. Quím. para a comunidade Química Nacional e Internacional.

Os Editores

V. M. JARDIM-BARRETO
J. J. C. TEIXEIRA-DIAS

Chemical Laboratory,
University of Coimbra,
3000 Coimbra, Portugal

P. R. CARREY
A. C. STORER

Division of Biological Sciences,
National Research Council,
Ottawa, Canada K1A 0R6



NORMAL COORDINATE CALCULATIONS ON ROTATIONAL ISOMERS OF ETHYL DITHIOACETATE, METHYL DITHIOPROPIONATE AND N-ACETYLGLYCINE ETHYL DITHIOESTERS

Normal coordinate calculations have been carried out for different rotamers of ethyl dithioacetate, methyl dithiopropionate and N-acetylglycine ethyl dithioester and a number of their isotopically substituted analogs. The results of the calculations are compared to existing experimental data. In addition, CNDO/2 calculations were performed on $\text{CH}_3\text{C}(=\text{X})\text{YCH}_3$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}$) and $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$ in its A and B conformational states. The differences in overlap populations in the ground and first excited states offer an explanation for the extensive number of intense peaks in the RR spectra of these molecules. The calculations for the B form of $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$ provide evidence that the contact between the N and S (thiol) atoms, characteristic of conformer B, is of an attractive kind.

INTRODUCTION

The normal coordinate analyses reported in this paper were undertaken as part of an effort to understand the vibrational properties of dithioesters. In turn, these studies are motivated by our use of dithioesters as resonance Raman (RR) probes of enzyme mechanism; the RR spectrum of a dithioester, created between a substrate and an enzyme in the active site, enables us to monitor the vibrational spectrum of the group undergoing catalytic transformation [1, 2]. In an earlier publication [3], we reported a vibrational analysis of methyl and ethyl dithioacetate, with the heavy atom skeleton in the latter compound in its planar zig-zag conformation. The resultant force field was able to reproduce the IR and Raman (and RR) spectra of various D and ^{13}C substituted analogs. A major aspect of the present work is to use this force field in the vibrational analyses of more complex dithioesters. There are two reasons for this approach; it can be used as a test of the validity of the original force field and, in addition, it can be used in an attempt to explain the experimental results for more complex dithioesters. The analysis of the spectra of complex dithioesters is concerned in large part with the characteristic vibrational spectra of different rotamers [4-8]. In the calculations detailed here we have made certain approximations concerning these rotamers *e.g.*, we have considered that rotation about a given bond occurs within the rigid rotor approximation and, moreover, that different rotamers have the same force constants. Further approximations, in common with the earlier work [3], are that a general valence harmonic force field is used and, thus, non-bonding interactions are not taken into account explicitly. In spite of these approximations it will be seen that the calculations are capable of accounting for some of the experimental features of the complex dithioester spectra and to provide useful insight into their normal mode behaviour. No attempt was made to refine the

force field for the complex molecules because, although better agreement may be reached between theory and experiment, for example by adding numerous substantial off-diagonal force constants, it was felt that this would be achieved by artificially over parameterising the problem and would not provide further insight into the physical nature of the molecular vibrations.

Additionally, we have performed CNDO/2 calculations for $\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{SCH}_3$ and $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ with a view to comparing the electron distribution of these molecules in the ground and first excited state and thereby gaining insight into the RR intensity enhancement associated with dithioesters. CNDO/2 calculations were also performed on the two preferred conformational forms, designated conformers A and B [5, 7], of $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$.

METHODS

The computer programs used to perform the normal coordinate analysis were adapted to a Univac Sigma 5 computer from FUHRER *et al.* [9] and are the same as in reference [3]. The conformations chosen for ethyl dithioacetate and methyl dithiopropionate (figs. 1 and 2) were based on previously considered structural parameters of methyl dithioacetate (Table 2 of ref. [3]). Methyl and methylene groups were assumed to have tetrahedral angles. Apart from the usual changes in bond lengths and bond angles, we have included four torsion coordinates around the C-C, C-S and S-C bonds and an out-of-plane wagging coordinate for C=S in the set of internal coordinates. In order to eliminate any redundant coordinates, local symmetry coordinates were considered [10].

The majority of force constants were simply transferred from a previously optimized force field for methyl dithioacetate [3] while those associated with a methyl or methylene group not directly bound to a sulphur atom were assumed to be the same as those derived

for alkanes [11]. The same force constants were used in all the rotational isomers of a given compound.

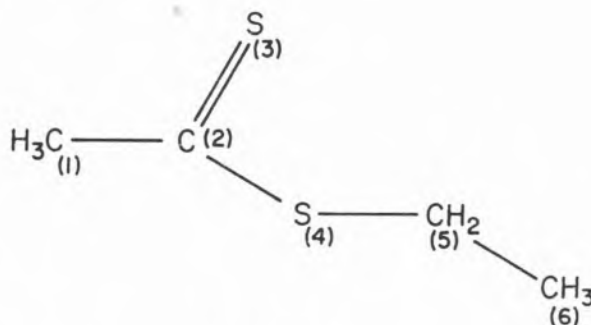


Fig. 1

Numbering of skeleton atoms for ethyl dithioacetate.

The geometry of conformer B was taken from the X-ray crystallographic analysis of *N*-acetylglycine ethyl dithioester [7] and the geometry of conformer A from the X-ray crystallographic results for *N*-(*p*-nitrobenzoyl)glycine ethyl dithioester [7], replacing the *p*-nitrophenyl ring of the latter by a methyl group. The same force constants, taken from [3] and [12] without further refinement, were used in both conformations. Regarding the force field for the amide group, we also tested a set of force constants taken from [13], though without significantly different results.

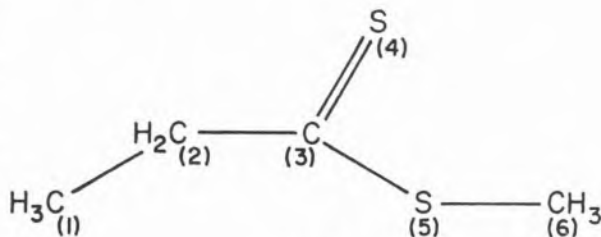


Fig. 2

Numbering of skeleton atoms for methyl dithiopropionate.

The computer program used to perform the CNDO/2 calculation was from reference [14] and the basis set of atomic orbitals included

the *d*-orbitals of the sulphur atoms. The «1st excited state» results mentioned in this paper refer to the electronic density obtained by promoting an electron from the highest occupied molecular orbital to the lowest unoccupied molecular orbital. These were obtained from the CNDO/2 calculation for the ground state molecule.

The electron population analyses were based in the following expressions:

$$P(\vec{r}) = \sum_i q_i d_i + \sum_{i<j} q_{ij} d_{ij},$$

where $q_i = P_{ii}$ is the *i*th orbital population, d_i is the *i*th orbital density, $q_{ij} = 2S_{ij} P_{ij}$ ($i < j$) is the *i-j* overlap population and d_{ij} stands for the *i-j* normalized overlap density, and

$$\int P(\vec{r}) dv = \sum_i q_i + \sum_{i<j} q_{ij} = n$$

where *n* is the total number of electrons and the integration is carried out over all the space.

For the ground state closed shell configuration the one-electron density matrix is given by

$$P = 2 T_0 \tilde{T}_0^*$$

where T_0 is the eigenvector matrix, whereas for the excited state the corresponding one-electron density matrix is given by

$$P' = T_0 \tilde{T}_0^* + T_1 \tilde{T}_1^*$$

where T_1 is the eigenvector matrix obtained by replacing the last eigenvector of T_0 that corresponds to the HOMO with the LUMO eigenvector.

In the discussion of the CNDO/2 results, the atomic charges are approximately defined as the sum, over the atomic orbitals of each atom, of the orbital populations. The overlap populations of a particular pair of interacting atoms A and B are calculated by summing the *i-j* overlap populations previously defined over all the *i-j* pairs of orbitals of atoms A and B.

RESULTS AND DISCUSSION

NORMAL COORDINATE CALCULATIONS

CH₃CSSC₂H₅

The normal coordinate calculations for CH₃CSSCH₂CH₃, CD₃CSSCH₂CH₃ and CH₃-CSSCD₂CH₃ are compared with the experimental results, taken from TEIXEIRA-DIAS *et al.* [3], in Table 1. In Table 1 the molecules are taken to be in the *s-cis*, planar zig-zag conformation, *i. e.*, with the C(2)S(4)C(5)C(6) torsional angle = 180°. Although little significance is attached to small frequency shifts, the comparison indicates that the force field developed for CH₃CSSCH₃ adequately reproduces the experimental results and trends for the three analogues of CH₃CSSC₂H₅. The most intense features in the RR spectra [3] are accounted for thus; the intense peak near 1190 cm⁻¹ is due to a mode made up of contributions from $\nu_{C=S}$ (~43 % PED) and ν_{C-C} (~31 % PED), the peak near 1100 cm⁻¹ has important contributions from ν_{C-S} and C₍₁₎-C₍₂₎ stretching, the 870 cm⁻¹ mode has a high degree of C₍₁₎H₃ rocking character, the peak near 680 cm⁻¹ is a fairly pure ν_{S-C} (~71 % PED) and the peak near 580 cm⁻¹ largely consists of equal contributions from $\nu_{C=S}$, ν_{C-S} and $\nu_{C(1)-C(2)}$.

Since we are interested in the way in which the vibrational signatures, especially the RR peaks, vary with conformation we investigated the effect of varying the C(2)S(4)C(5)C(6) torsional angle. X-ray crystallographic data on more complex dithioesters show that preferred values for this angle lie in the regions near 180° and 90° [8]. The results of the normal coordinate calculations are summarised in Table 2 for those modes which are known to be prominent in the RR spectrum. A major conclusion from Table 2 is that the character of the normal modes, defined on the basis of the PEDs, is little changed among the rotamers. We can now compare the experimental results for different

Table 1

Observed and calculated frequencies (cm^{-1}) and approximate assignments for $\text{CH}_3\text{CSSCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CD}_3\text{CSSCH}_2\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CSSCD}_2\text{CH}_3$. The calculated values are for the *s-cis*, planar zig-zag conformation.

$\text{CH}_3\text{CSSCH}_2\text{CH}_3$		$\text{CD}_3\text{CSSCH}_2\text{CH}_3$		$\text{CH}_3\text{CSSCD}_2\text{CH}_3$		Approximate assignments
ν_{obs}	ν_{calc}	ν_{obs}	ν_{calc}	ν_{obs}	ν_{calc}	
	2991		2991	2228	2234	as CH_2
	2975	2169	2221		2975	as CH_3 -
	2973	2100	2217		2973	as CH_3 -
	2960	2962	2960	2965	2960	as $-\text{CH}_3$
	2960		2960	2927	2960	as $-\text{CH}_3$
	2916	2924	2916	2123	2132	ss CH_2
	2911	2039	2095	2907	2911	ss CH_3 -
	2882	2872	2882	2867	2882	ss $-\text{CH}_3$
	1495		1494		1495	ad $-\text{CH}_3$
1449	1467	1452	1467	1448	1465	ad $-\text{CH}_3$
1426	1433	1038	1037	1448	1433	ad CH_3 -
1403	1409	1403	1409	990	962	s CH_2
	1400		1010		1400	ad CH_3 -
1374	1377		1377		1373	sd $-\text{CH}_3$
1360	1345		1017	1357	1345	sd CH_3 -
1271	1276		1275	840	845	w CH_2
	1210		1210		850	t CH_2
1188	1183	1192	1178	1195	1192	C = S + C_1 - C_2
1102	1093	1085	1084	1105	1093	C - S + C_1 - C_2
	1048		1048		1055	r $-\text{CH}_3$
	1028	971	1028		1091	r $-\text{CH}_3$
1052	1006	1051	1006	1077	1138	C_5 - C_6 (ethyl)
922	916			908	916	r CH_3 -
866	864	738	679	863	864	r CH_3 -
753	819	834	820	632	668	r CH_2
682	720	680	718	665,676	686	S-C
583	599	567	575	568	598	C_1 - C_2 + C = S + C-S

plus skeleton def.^a, out-of-plane wag = S, and torsions.

* as, ss = antisymmetric, symmetric stretching; ad, sd = antisymmetric, symmetric deformation, s = scissoring; w = wagging; t = twisting; r = rocking. Notation on molecular groups refers to molecule as viewed in Fig. 1 from left to right. Examples: CH_3 - refers to CH_3 (-C = S); $-\text{CH}_3$ refers to $(\text{CH}_2)\text{CH}_3$.

rotamers with those calculated in Table 2. The Raman spectrum of $\text{CH}_3\text{CSSC}_2\text{H}_5$ shows clear evidence for the presence of more than one rotamer; at room temperature there are peaks at 697, 681 cm^{-1} and at 589, 579 cm^{-1} whereas at -132°C only the peaks at 682 and 583 cm^{-1} remain [4, 6]. The X-ray crystallographic results for two *N*-benzoylglycine ethyl dithioesters [reference 8; and listed in Table 4] show that the ethyl group has two conformational preferences with the CH_3 in

the plane (crystalline *N*-benzoylglycine ethyl dithioester), or orthogonal to (crystalline *N*-(*p*-Clbenzoyl)glycine ethyl dithioester), the plane of the C(=S)-S-C skeleton. In the 550-700 cm^{-1} region the planar analog has peaks at 599 and 698 cm^{-1} while the other form has bands at 587 and 681 cm^{-1} (Table 4). The trend seen in the crystalline dithioesters for the mode near 700 cm^{-1} is reproduced in the calculations. For ethyl dithioacetate in the planar form (C(2)S(4)C(5)C(6) = 180°)

Table 2

Calculated normal modes of ethyl dithioacetate known to be prominent in the RR spectrum. β is the $C_{(2)}S_{(4)}-C_{(5)}C_{(6)}$ torsional angle

s-cis, $\beta = 180^\circ$	
ν_{calc}	PED
1183	C = S(43) + C_1-C_2 (31)
1093	C - S(53) + C_1-C_2 (28)
720	S - C(71)
599	C = S(31) + C_1-C_2 (26) + C - S(22)
s-cis, $\beta = 90^\circ$	
ν_{calc}	PED
1200	C = S(32) + C_1-C_2 (23)
1165	C = S(13) + C_1-C_2 (12)
1092	C - S(52) + C_1-C_2 (28)
706	S - C(74)
600	C = S(27) + C_1-C_2 (18) + C - S(18)
s-cis, $\beta = 60^\circ$	
ν_{calc}	PED
1190	C = S(44) + C_1-C_2 (33)
1093	C - S(52) + C_1-C_2 (29)
692	S - C(72)
578	C = S(26) + C - S(25) + C_1-C_2 (24)
s-cis, $\beta = 0^\circ$	
calc	PED
1190	C = S(45) + C_1-C_2 (33)
1095	C - S(51) + C_1-C_2 (27)
686	S - C(72)
581	C = S(27) + C - S(25) + C_1-C_2 (20)
s-trans	
ν_{calc}	PED
1208	C = S(42) + C_1-C_2 (29)
1090	C - S(55) + C_1-C_2 (25)
708	S - C(66) + C_1-C_2 (15)
615	C = S(24) + C_1-C_2 (30) + C - S(19)

ν_{S-C} is found at 720 cm^{-1} , while when this torsional angle = 90° , ν_{S-C} is found at 706 cm^{-1} . Returning to $\text{CH}_3\text{CSSC}_2\text{H}_5$ in the liquid state, it is seen that the calculations also account for the differences in frequencies of the bands near 680 cm^{-1} in terms of the different

rotamer populations. In this case, however, there is a problem associated with assignment. In the paper by VERMA *et al.* [6] the low frequency band in the $697, 681\text{ cm}^{-1}$ pair was associated with the planar form on the basis of depolarisation measurements. This is in the reverse order suggested by the calculations. Since neither the assignment based on depolarisation measurements, nor the calculations provide a definitive solution, we are unable to decide between the two. However, the X-ray results on the complex dithioesters cannot be in question and the agreement of the calculation with the Raman results on the complex dithioester crystals gives strong support to the trends seen in the calculations.

In order to interpret the RR spectra of complex species it is necessary to investigate the effect on the vibrational spectrum of going to a *s-trans* conformation. Therefore, calculations were performed on ethyl dithioacetate in its *s-trans* form (with the $\text{H}_3\text{CC-SCH}_2$ torsional angle equal to 0°) and the results are given in Table 2. There are marked frequency differences between the *s-cis* and *s-trans* forms but it is apparent that a major reorganisation of the normal mode structure does not occur.



The results from the normal coordinate calculations for four rotamers of methyl dithiopropionate are summarized in Table 3. The Table includes only those modes containing a significant contribution from a stretching motion involving the CSSC group since these are the modes which are expected to be prominent in the RR spectrum. The rotamers chosen are the planar forms 'A' and 'B', which are analogous to the geometries found for *N*-acylglycine dithioesters [7], and two forms with a non-planar heavy atom skeleton with the torsional angle C-C-C (=S) 60° and 120° . There are considerable changes in the normal mode pattern compared to $\text{CH}_3\text{CSSCH}_3$ [3] or $\text{CH}_3\text{CSSC}_2\text{H}_5$. In the

Table 3

Calculated normal modes of methyl dithiopropionate known to be prominent in the RR spectrum. β is the $C_{(1)}S_{(2)}-C_{(3)}C_{(5)}$ torsional angle

$\beta = 0^\circ$ (form "A")	
ν_{calc}	PED
1211	C = S(40) + C_2C_3 (29)
1090	C - S(51) + C_2C_3 (14) + C = S(10)
728	S - C(88)
604	C = S(27) + C_2C_3 (23) + C - S(10)
$\beta = 180^\circ$ (form "B")	
ν_{calc}	PED
1175	C = S(28) + C_2C_3 (28)
1115	C - S(46) + C_2C_3 (13) + C = S(25)
729	S - C(88)
586	C = S(16) + C_2C_3 (22) + C - S(28)
$\beta = 60^\circ$	
ν_{calc}	PED
1184	C = S(17) + C_2C_3 (27) + others
1105	C - S(26) + C_2C_3 (10) + others
728	S - C(86)
633	C = S(14) + C_2C_3 (14) + ...
524	C = S(16) + C_2C_3 (9) + C - S(19) + ...
$\beta = 120^\circ$	
ν_{calc}	PED
1174	C = S(17) + C_2C_3 (31) + others
1104	C - S(29) + C = S(12) + others
730	S - C(86)
621	C_2C_3 (12) + C - S(16) + ...
524	C = S(23) + C_2C_3 (10) + C - S(12) + ...

1000 cm^{-1} region significant C=S stretching character is shared among two or more modes. However, S-C stretch remains a highly localised mode with a PED of $\sim 88\%$ for $\nu_{\text{S-C}}$ at 730 cm^{-1} . Interestingly, the mode seen for both the planar forms near 590 cm^{-1} , containing $\nu_{C_1C_2}$, $\nu_{C=S}$, and ν_{C-S} , appears to 'split' in the non-planar rotamers to give two features near 625 and 524 cm^{-1} . This provides a possible explanation for the intense RR band at 539 cm^{-1} , seen in room temperature but not low temperature spectra, of

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CSSCH}_3$ [4, 6]. Thus, the calculations suggest that the 539 cm^{-1} feature originates from a non-planar rotamer.



Several studies have been carried out on the vibrational properties of *N*-acylglycine dithioesters [5, 7, 8, 15]. These dithioesters are treated as model compounds which provide a basis for understanding and interpreting the RR spectra of enzyme intermediates containing the dithioester group [16, 17]. The model work includes Raman, RR and FTIR [18] analysis of *N*-acylglycine dithioesters in solution and, importantly, combined Raman and X-ray crystallographic analyses of single crystals [7, 8]. The latter approach is used to set up precise Raman spectra-structure correlations. In addition, a body of vibrational data is available in which D, ^{15}N and ^{13}C replacements have been made in *N*-acylglycine dithioesters in solution and in the crystalline phase [15]. The normal coordinate calculations were carried out on the simplest glycine dithioester *N*-acetylglycine ethyl dithioester. For comparison, X-ray and Raman analyses of *N*-acetylglycine ethyl dithioester single crystals have been carried out [7, 5]. This molecule crystallises in a geometry known as conformer B shown in fig. 3. The other important preferred conformer for *N*-acylglycine dithioesters is known as conformer A. It differs from B by an $\sim 150^\circ$ rotation about the $\text{NHC-C}(=\text{S})$ bond and it is shown also in fig. 3. The geometry of form A was derived from crystals of *N*(*p*- NO_2 benzoyl)glycine ethyl dithioester and the calculations were carried out by replacing the *p*- NO_2 phenyl ring by a methyl group. Most of the isotopic replacements were carried out on *N*-benzoyl or *N*-phenylpropional glycine ethyl dithioesters [15] but our experience with *N*-acylglycine ethyl dithioesters in general is sufficiently extensive that we feel confident in correlating the results for the former compounds with the calculations on the *N*-acetyl derivative.

Table 4

Experimental and theoretical results for conformer B

Com- pound *	Spectrum, solvent	$\tilde{\nu}_{\text{obs}} / \text{cm}^{-1}$				Band type	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} / \text{cm}^{-1}$				PED for non-isot.
		non-isot.	^{13}C	^{15}N	ND		non-isot.	^{13}C	^{15}N	ND	
3	R (crystal)	1141				II					
1	RR, CH_3CN	1124	1100	1123	1128	II	1227	1203	1224	1222	C=S(28)+C-C(27)+N-C(14)
1	R (crystal)	1120	1103	1119		II					
5	RR, CH_3CN	1132	1115/1079	1131	1132	II					
3	R (crystal)	1088				III	1121	1105	1118	1116	C-S(28)+C=S(13)+N-C(13)
5	RR, CH_3CN	1085	1068	1082	1097	III					
1	R (crystal)	1052				?	1044	1028	1038	1033	C-S(24)+C-C(12)+others
1	RR, CH_3CN	1038	1035	1037	1038	?					
5	RR, CH_3CN	1040	1037	1041	1042	?					
3	R (crystal)	698				ν (S-C)	737	736	734	735	S-C(27)+NCC(22)+others
1	R (crystal)	698	696	696		ν (S-C)					
5	R (crystal)	697				ν (S-C)					
7	R (crystal)	681				ν (S-C)					
3	R (crystal)	617 584 502					532	531	529	526	skel.def.(35)+C=S(12)+others
1	R (crystal)	599 538	596 548	597 533							
5	R (crystal)	613 574 532									
7	R (crystal)	587 549					434	433	433	432	skel.def.(19)+C=S(17)+others

* 1 = $\text{PhC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$; 3 = $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$; 5 = $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$; 7 = $p\text{ClPhC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$.

The results of the calculations are compared with the experimental data for forms B and A in Tables 4 and 5, respectively. For conformer B the calculated mode at 1227 cm^{-1} with contributions from $\nu_{\text{C=S}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ and $\nu_{\text{N-C}}$, likely corresponds to the experimental RR peak in the 1135 cm^{-1} region designated as Band II [16]. The mode at 1121 cm^{-1} , with $\nu_{\text{C-S}}$, $\nu_{\text{C=S}}$ and $\nu_{\text{N-C}}$ components, probably corresponds to the experimental peak near 1085 cm^{-1} , designated Band III [16]. The agreement in the shifts of Band II and III upon ^{13}C substitution in $\text{C}=\text{S}$

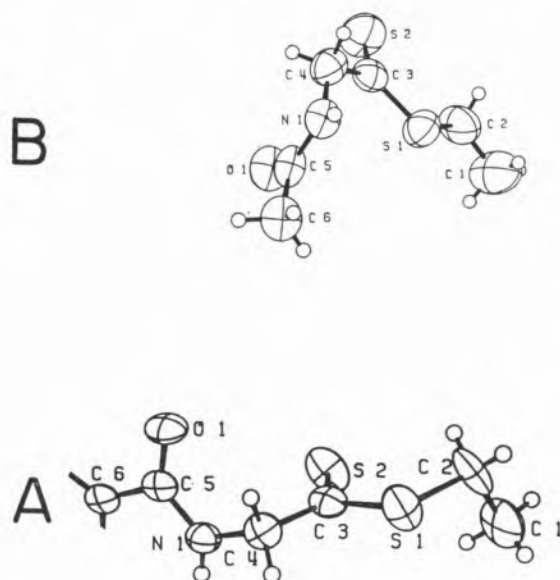


Fig. 3

Geometries of conformers A and B.

is particularly good. The agreement in shifts of the band near 1050 cm^{-1} on ^{13}C replacement is less satisfactory, the experimental peak shows a very small shift of $\approx 3\text{ cm}^{-1}$ in the ^{13}C compound whereas the calculation indicates a 16 cm^{-1} change. As in the case of the dialkyl dithioesters the calculation indicates that the S-C stretching motion makes a substantial contribution to modes in the 700 cm^{-1} region. However, for the conformer B *N*-acetyl analog there are two features with substantial $\nu_{\text{S-C}}$ in the PED, compared to one in the dialkyl calcula-

tions. In the experimental data, e. g. for $\text{PhC(=O)NHCH}_2\text{C(=S)SC}_2\text{H}_5$ in fig. 5 of reference [8], there is evidence for more than one peak in the 700 cm^{-1} region. In all likelihood the most intense peak in this range should be associated with the calculated mode having the highest $\nu_{\text{S-C}}$ PED contribution. Although some of the RR signatures in the $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ region for conformer B have been established empirically [15] the agreement between experiment and calculations in Table 4 is poor.

The calculations for conformer A summarised in Table 5 make an interesting comparison to those for conformer B. The intense RR feature near 1165 cm^{-1} , designated Band I [5], probably corresponds to the calculated mode at 1251 cm^{-1} . There are two trends seen for the calculations which agree with experiment; Band I for conformer A is found at a higher frequency than Band II, the corresponding peak for conformer B, and the shift in Band I upon ^{13}C substitution is greater than for Band II. Also, while there is a suitable candidate for Band III in the conformer B calculations, an analogous mode is not found for conformer A, again in agreement with experiment.

For conformer A the contribution from $\nu_{\text{S-C}}$ is more localised than in conformer B with the calculated mode at 672 cm^{-1} containing a 60% contribution from $\nu_{\text{S-C}}$ according to the PED. The results on Band I and the $\nu_{\text{S-C}}$ mode suggest that the modes for conformer A are, in some cases, more localised compared to those of the B conformer. As in the case of conformer B there is poor agreement between experiment and calculations regarding the $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ region for conformer A.

At this point it is worth noting that the correlations between theory and experiment discussed above were obtained without any attempt to refine the force field beyond that used for the simple dialkyl dithioesters and *N*-methyl acetamide. The approximations accompanying this approach were outlined in the Introduction. Doubtless better agreement between calculations and experimental spec-

Table 5

Experimental and theoretical results for conformer A

Com- pound *	Spectrum, solvent	$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$				Band type	$\nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$				PED for non-isot.
		non-isot.	^{13}C	^{15}N	ND		non-isot.	^{13}C	^{15}N	ND	
1	RR, CH_3CN	1165	1134	1162	1163	I	1251	1222	1250	1249	C = S(36) + C-C(30)
5	RR, CH_3CN	1165	1136	1165	1165	I					
8	R (crystal)	1170				I					
1	RR, CH_3CN	~685 ~660	—	—	—	—	672	672	671	672	S-C(60)
5	RR, CH_3CN	~685 ~665	—	—	—	—					
8	R (crystal)	~680 ~660	—	—	—	—					

* 1 = $\text{PhC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$; 5 = $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$; 8 = $p\text{NO}_2\text{PhC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CSC}_2\text{H}_5$.

tra would be achieved by, for example, introducing more off-diagonal force constants. However, given the paucity of the experimental data base, we feel that a refinement of the force field along these lines is physically unrealistic and could do nothing to improve our insight into the molecular vibrations. A more fruitful approach might be to develop a force field from molecular mechanics methods — the so-called consistent force field approach.

MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS

 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{X})\text{YCH}_3$ (X, Y = S, O)

The π -overlap populations for simple dimethyl dithioesters, thionoesters, thioesters and dioxygen esters are compared in fig. 4. Sulfur d orbitals were included in the calculations since it has been shown that the $3d\pi$ orbitals contribute significantly to local molecular properties such as charge distri-

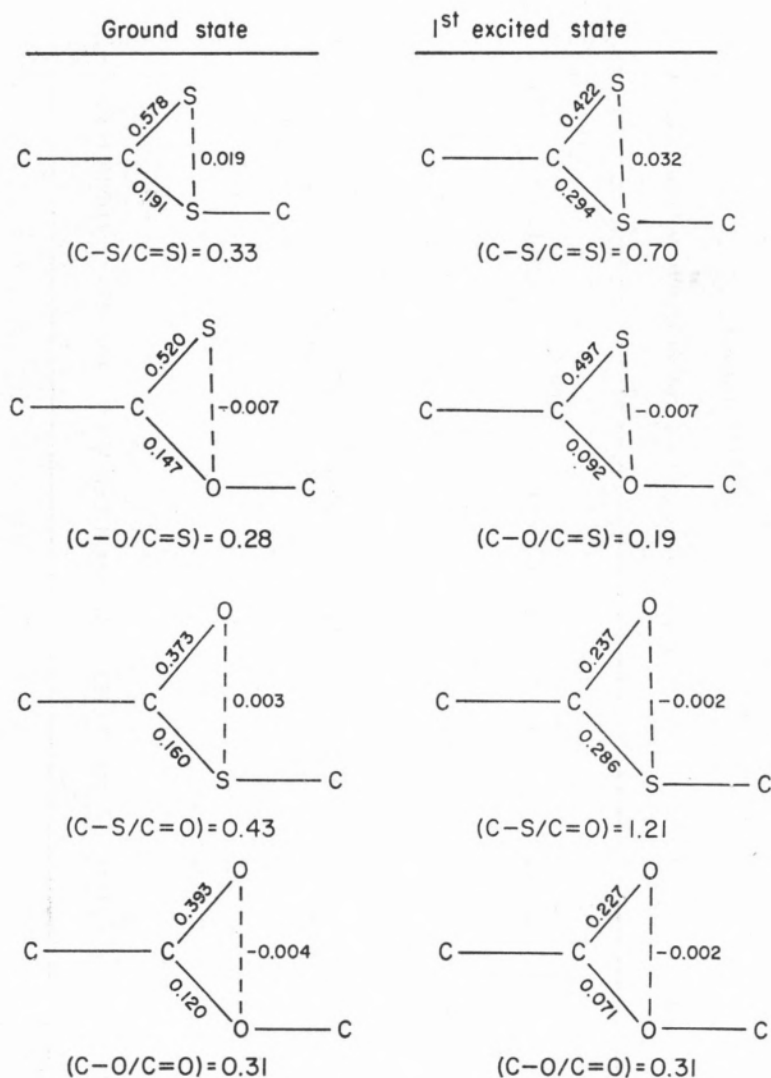


Fig. 4

Total π -overlap population ($q_{ij} = q_{ij}^{p\pi} + q_{ij}^{d\pi}$) for $\text{CH}_3\text{C}(=\text{X})\text{YCH}_3$, (X, Y = O, S).

bution [19]. The CNDO/2 calculations for the dithioesters show that there is significant π -overlap in both the formal C=S and C-S linkages and that the overlap changes markedly upon going from the ground to the first excited state. These results explain why

state, and when suitable excitation sources become available in the UV (thiol esters have an intense $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the 230 nm range) it will be worthwhile to compare the RR spectra of dithio and thiol esters. For the dithioesters it is noteworthy that there is

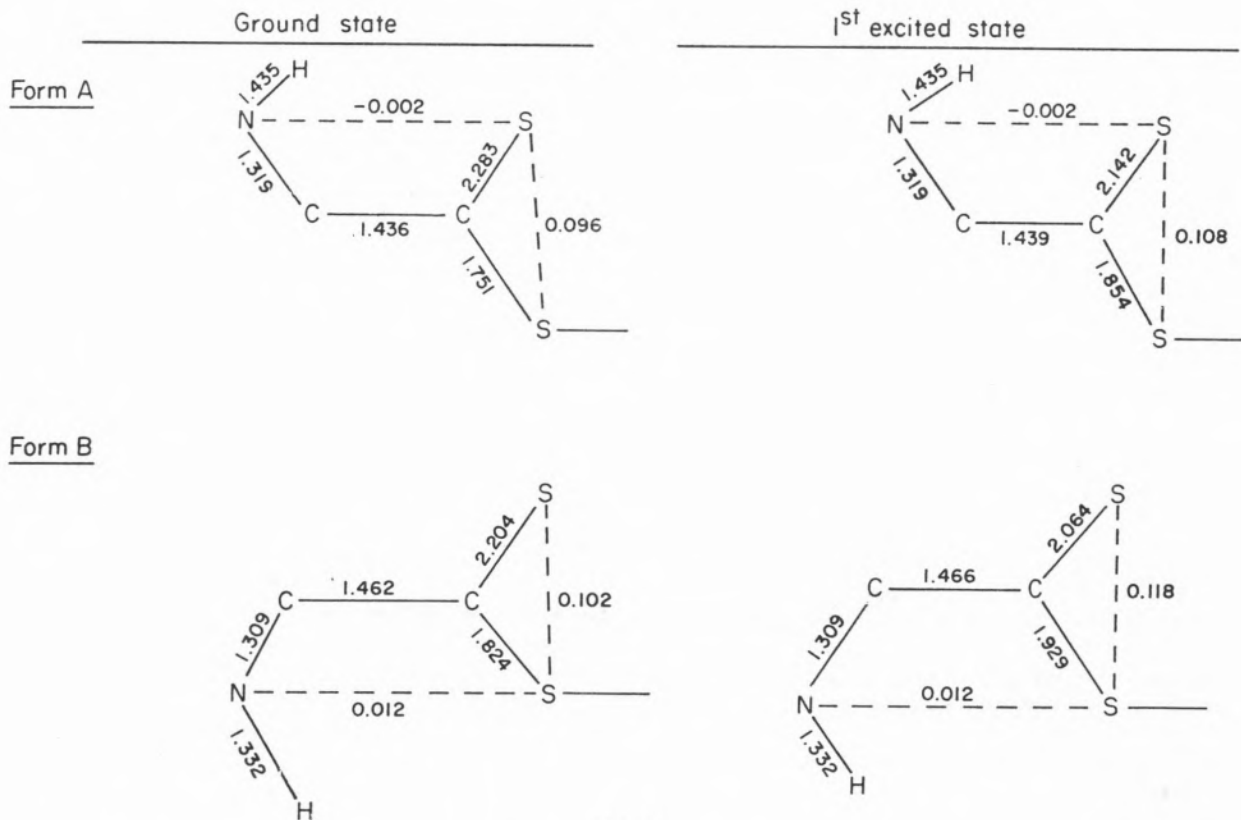


Fig. 5

Total overlap populations ($q_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} q_{ij}$) of conformers A and B of $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SCH}_3$.

the thiol sulphur must be considered as part of the chromophore and why significant RR intensity enhancement is observed for modes involving the C-S linkage [3]. Overlap changes are taken as an indication that bond length changes will occur upon going to the excited state and it is known the RR enhancement is maximal for normal coordinates which distort the molecular geometry in the direction taken in going from the ground to the excited state [20]. Qualitatively similar π -overlap changes occur for thiol esters upon going to the first excited

state, and especially the first excited state.



The total overlap populations of conformers A and B of $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ are shown in fig. 5. For both conformers significant changes occur in the overlap populations of the C=S and C-S bonds upon going to the excited state accounting, as in the case of simple dithioesters, for the delocalised nature of the RR and electronic

chromophore. The changes in overlap populations are similar for both conformers, suggesting that the RR intensity enhancement is similar in both cases.

The non-bonding N...S interaction is an important facet of conformer B. Evidence has been presented that this is an attractive LUMO-HOMO contact involving the lone pair on the nitrogen (HOMO) and the σ^* orbital of the S-C bond (LUMO) [8]. The CNDO/2 calculations support the notion that the interaction is attractive since there is a small positive overlap population of 0.012 units between the N and S for conformer B. In conformer A there is a very small negative value between the N and thiono S atom indicating that there is not an attractive interaction in this case.

Received 23.April.1984

REFERENCES

- [1] P.R. CAREY, A.C. STORER. *Accounts Chem. Res.*, **16**, 455 (1983).
- [2] P.R. CAREY, A.C. STORER. *Ann. Rev. Biophysics*, **13**, 25 (1984).
- [3] J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, V.M. JARDIM-BARRETO, Y. OZAKI, A.C. STORER, P.R. CAREY. *Can. J. Chem.*, **60**, 174 (1982).
- [4] Y. OZAKI, A.C. STORER, P.R. CAREY. *Can. J. Chem.*, **60**, 190 (1982).
- [5] A.C. STORER, Y. OZAKI, P.R. CAREY. *Can. J. Chem.*, **60**, 199 (1982).
- [6] A.L. VERMA, Y. OZAKI, A.C. STORER, P.R. CAREY. *J. Raman Spectrosc.*, **11**, 390 (1981).
- [7] C.P. HUBER, Y. OZAKI, D.H. PLIURA, A.C. STORER, P.R. CAREY. *Biochemistry*, **21**, 3109 (1982).
- [8] K.I. VARUGHESE, A.C. STORER, P.R. CAREY. Submitted for publication.
- [9] H. FUHRER, V.B. KARTHA, K.G. KIDD, P.J. KRUEGER, H.H. MANTSCH. *National Research Council of Canada, Bulletin*, No. 15, 1976.
- [10] T. SHIMANOCHI. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part 1, Natl. Standard Ref. Data Series — Natl. Bureau Standards 6*, March 1967.
- [11] R.G. SNYDER, J.H. SCHACHTSCHNEIDER. *Spectrochim. Acta*, **21**, 169 (1965).
- [12] J. JAKES, S. KRIMM. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 19 (1971).
- [13] P.C. PAINTER, M.M. COLEMAN, J.L. KOENIG. "The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials". 1982, N.Y., John Wiley, pp. 514-515.
- [14] P.A. DOBOSH, N.S. OSTLUND. *Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 281*.
- [15] H. LEE, A.C. STORER, P.R. CAREY. *Biochemistry*, **22**, 4781 (1983).
- [16] Y. OZAKI, D.H. PLIURA, P.R. CAREY, A.C. STORER. *Biochemistry*, **21**, 3102 (1982).
- [17] A.C. STORER, H. LEE, P.R. CAREY. *Biochemistry*, **22**, 4789 (1983).
- [18] C.P. HUBER, P.R. CAREY, S. HSI, H. LEE, A.C. STORER. Submitted for publication.
- [19] Y. MATSUSHITA, Y. OSAMURA, N. MISAWA, K. NISHIMITO, Y. TSUNO. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2521 (1979).
- [20] Y. NISHIMURA, A.Y. HIRAKAWA, M. TSUBOI. *Adv. in Infrared and Raman Spectroscopy*, **5**, 217 (1978).

RESUMO

Cálculos de coordenadas normais em isómeros rotacionais do ditioacetato de etilo, ditiopropionato de metilo e ditioésteres de etilo da N-acetilglicina

Efectuam-se cálculos de coordenadas normais para diferentes isómeros rotacionais do ditioacetato de etilo, ditiopropionato de metilo, ditioésteres de etilo da N-acetilglicina e alguns derivados substituídos isotopicamente destas moléculas. Os resultados dos cálculos são comparados com os dados experimentais existentes. Além disso, realizam-se cálculos CNDO/2 em $\text{CH}_3\text{C}(=\text{X})\text{YCH}_3$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}$) e nos confórmeros A e B de $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$. As diferenças nas populações de sobreposição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado permitem uma explicação da existência de elevado número de picos intensos nos espectros de ressonância Raman destas moléculas. Os cálculos para a forma B de $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(=\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$ mostram que o contacto entre os átomos N e S (tiol), característico do confórmero B, é de tipo atractivo.

CARLOS F.G.C. GERALDES

Centro de Investigação Química (INIC)
Departamento de Química
Universidade de Coimbra
3000 Coimbra, Portugal



ON THE NATURE OF CONFORMATIONS OF FLEXIBLE MOLECULES. AN INTEGRATED NMR STUDY OF THE CONFORMATION OF MONONUCLEOTIDES IN SOLUTION

The derivation of "average" conformations of the flexible mononucleotides 5'-adenosine monophosphate (5'-AMP) and 5'-guanosine monophosphate (5'-GMP) in aqueous solution from previously published high-resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR) parameters, such as vicinal coupling constants, diamagnetic spin-lattice relaxation times, nuclear Overhauser effects and lanthanide induced shift and relaxation perturbations, is critically examined. The use of several different conformational models on these systems allows an assesment of the physical meaning of "average" conformations and of the limitations of the analysis of solution conformations of flexible molecules.

1 – INTRODUCTION

Extensive studies of the solution conformation of mononucleotides have been carried out in order to relate molecular geometry to biological function. The conformation of mononucleotides may be described in terms of the dihedral angles λ , ψ , ϕ and ω in the nomenclature of SUNDARALINGAM [1] (fig. 1) and the pseudorotational state of the furanose ring [2]. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy provides a very convenient experimental technique for the solution conformational analysis of mononucleotides in terms of these parameters [3, 4]. These conformational parameters in 5'-mononucleotides have been correlated with different independent experimental NMR parameters, such as vicinal coupling constants [5-8], diamagnetic spin-lattice relaxation times [9-10], nuclear Overhauser effects (NOE) [11-15] and lanthanide induced shift and relaxation perturbations [8, 16-18]. Several inconsistencies between the apparent interpretations of those different experimental results are due to fundamental theoretical problems in the conformational analysis procedure, which are absent for systems of fixed geometry but become apparent in flexible molecules. These problems have been recently analysed in a general way [19, 20]. In this article we corroborate and verify that analysis using as examples the published NMR data on the two mononucleotides 5'-AMP and 5'-GMP.

2 – METHODS

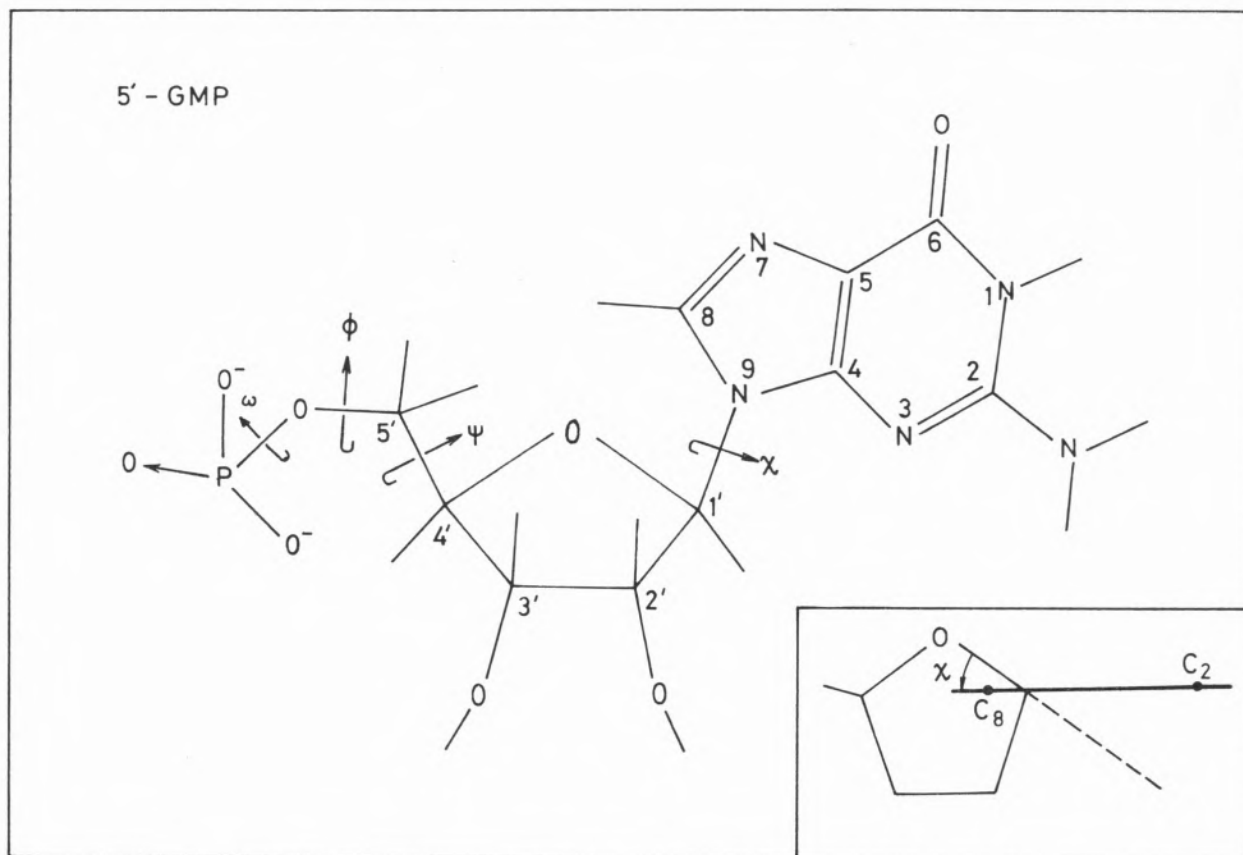
The basic conformers of 5'-mononucleotides about the λ , ψ , ϕ and ω torsion angles (fig. 1) have been previously described [3, 6]. The pseudo-rotational equilibrium of the furanose ring between the N(C_{3'}, endo) and S(C_{2'}, endo) conformations has also been described [2, 6] (fig. 2).

Populations of the basic conformers about the ψ and ϕ torsion angles and in the furanose ring were obtained from vicinal $^3J_{\text{HH}}$ and $^3J_{\text{HP}}$ coupling constants using published Karplus

curves [6, 21, 22]. Conformationally averaged interproton distances r_{8i} were obtained from experimental proton spin-lattice relaxation times as previously described [10]. Interproton distances r_{ij} were calculated using the Burlesk computer program [16] modified to give the various molecular conformations obtained by variation of the ψ and λ angles with increments of 30° and 20° respectively.

as a function of the torsion angles, were calculated from the computed interproton distances r_{ij} as previously described [14]. Calculated NOE $f_s(i)$ values vs. glycosidic torsion angle, λ , are represented in figs. 3 and 4 of reference [14].

Calculated pseudocontact axial shift ratios and relaxation rate ratios for the nucleotide protons were obtained as a function of the



Chemical structure, torsion angle notation and numbering scheme of 5'-GMP.

Fig. 1

Two starting conformations were used, differing in the ribose ring conformation: one was $C_{3'}$ endo (N), the other $C_{2'}$ endo (S). The crystal coordinates used were obtained from the literature [18, 23]. Theoretical curves for r_{8i}^6 as a function of λ for pure N and S conformers were thus obtained (fig. 2 of reference [10]).

The theoretical NOE enhancements $f_s(i)$ for H_8 due to irradiation of the ribose protons,

torsional angles and ribose ring puckered conformations using the Burlesk computer program, as previously described [8, 16, 18]. The goodness of the fit of a given computed conformation to the experimental parameters was expressed in terms of an R factor (or normalized variance).

$$R = \frac{\sum_i [(A_i)_{\text{obs}} - (A_i)_{\text{calc}}]^2}{\sum_i (A_i)_{\text{obs}}^2} \quad (1)$$

between the observed, $(A_i)_{\text{obs}}$, and calculated, $(A_i)_{\text{calc}}$, NMR parameters.

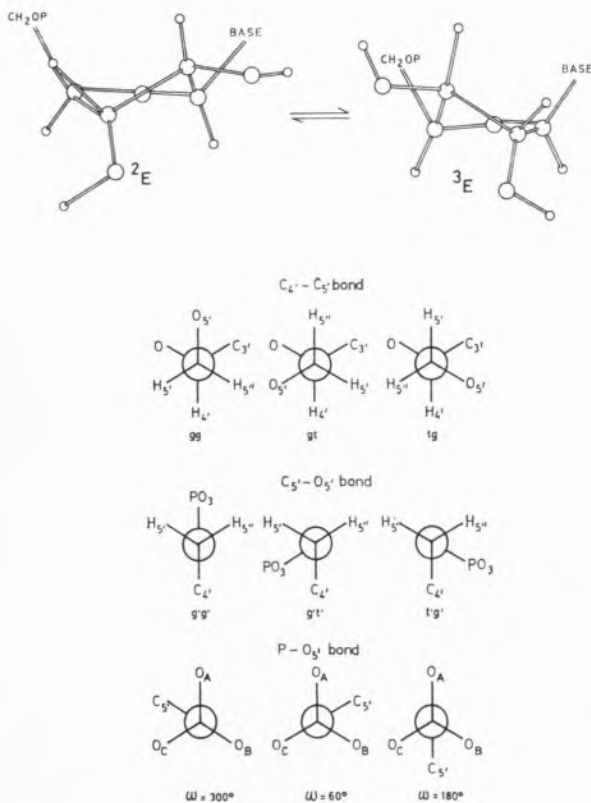


Fig. 2

Basic conformers of a 5'-mononucleotide. 3E and 2E refer to the ribose puckered forms $N(C_{3'} - \text{endo})$ and $S(C_{2'} - \text{endo})$ respectively.

3 - RESULTS AND DISCUSSION

Experimental values, taken from the literature, of conformationally averaged $\rho_{8i} \equiv \langle r_{8i}^{-6} \rangle$ interproton distances obtained from proton spin-lattice relaxation rates T_{10}^{-1} [10] and the DESERT method [24], of proton NOE enhancements $f_8(i)$ [14] and of lanthanide induced pseudocontact shift ratios ($R_{15'}$) and relaxation rate ratios ($r_{15'}$) (relative to $H_{5'}$) for the nucleotide protons [8, 16-18] are represented in Tables 1, 2 and 3, respectively for the aqueous solutions of 5'-AMP, 5'-GMP (pH = 8.0) and 5'-GMP (pH = 1.2). Experimental values of conformationally averaged

vicinal coupling constants $^3J_{\text{HH}}$ and $^3J_{\text{HP}}$ [8] are shown in Table 4.

We now briefly discuss some fundamental problems of conformational analysis of molecules based on NMR parameters A that are dependent on conformation, $A(\Omega)$, where Ω are the internal variables (distances, angles) describing the conformation. In the case of fast exchange, only one averaged A value is observed:

$$\langle A \rangle = \int A(\Omega) P(\Omega, T) d\Omega \quad (2)$$

where

$$P(\Omega, T) = \exp [-V(\Omega)/RT]/N \quad (3)$$

is the conformer distribution density, $V(\Omega)$ the potential energy and N a normalizing factor. Of course, the condition for fast exchange is different for the different NMR parameters [20].

If there is averaging (e.g. by oscillation) about a single energy minimum, the usual procedure — rotational isomeric state approximation (RIS) — is to replace the continuous distribution of conformations by the most stable one at the minimum of the energy well, replacing $\langle A \rangle$ by the corresponding minimum value A^0 . This corresponds to assume a single, fixed conformation for a rigid molecule, giving a calculated structure from the NMR parameters which has a physical meaning. If averaging is symmetric and the energy well is deep, the average structural parameters are very close to the parameters for the energy minimum. The approximations and errors of the RIS method have recently been critically appraised [25].

If there is averaging between more than one energy minimum, besides the errors and difficulties inherent to the RIS approximation for each of the energy wells, a further fundamental difficulty appears in the conformational analysis. In fact, whereas the averaging of structural parameters (such as distances and angles) by exchange between the various RIS conformations is linear, since the NMR

parameters have a nonlinear dependence on those structural parameters, their average will reflect a nonlinear average of the struc-

averaged NMR parameters does not correspond to the average of the conformations actually assumed by the molecule.

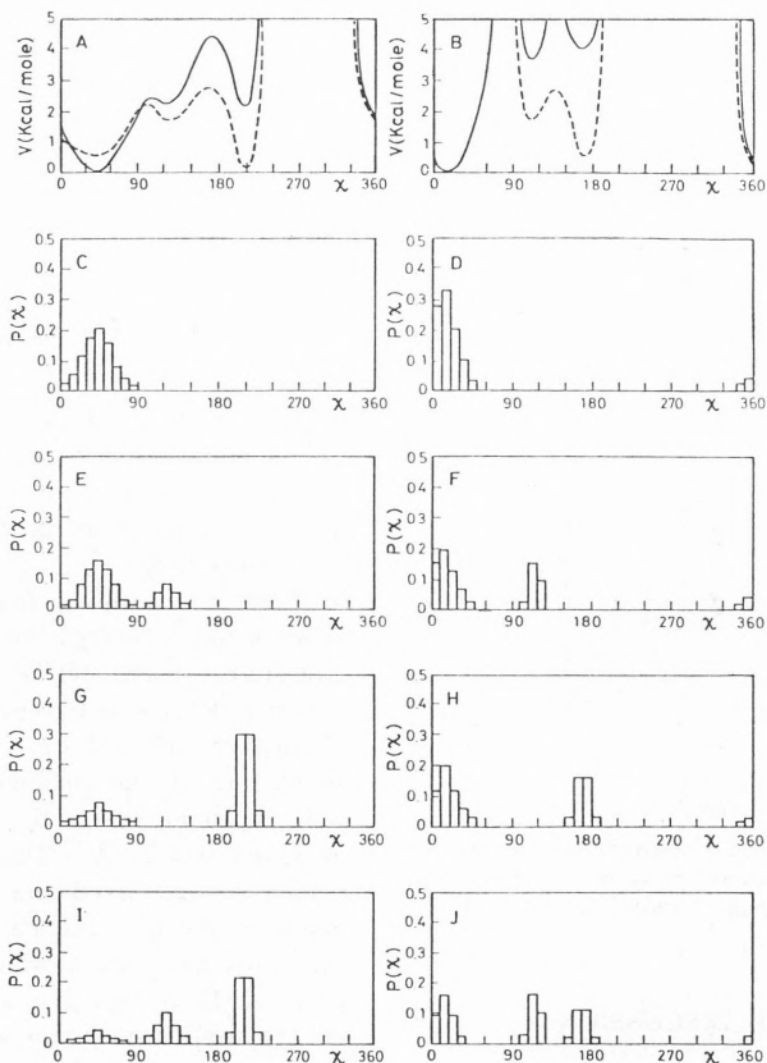


Fig. 3

Calculated potential-energy curves for 5'-AMP from the literature [23] (A, B) and λ -angle distributions derived from them (C-J). A, C, E, G and I (N pucker); B, D, F, H and J (S pucker); in A and B the continuous curve (—) represents the variation of non-bonded (van der Waals' + Coulombic) energy and the dashed curve (---) represents the variation of van der Waals' energy alone. $P(\lambda)$ is the probability of λ angles in 10° intervals [15].

tural parameters. Therefore, if the data are analysed in terms of a single conformation model, the conformation obtained from the

This is easily shown for the rapid averaging of a interproton distance r between two states A and B as studied by relaxation times

Table 1

Experimental and calculated NMR parameters for 5'-AMP

Data	H _i	$\times 10^{-3}$ (nm ⁻⁶) $\rho_{8i}(T_{10}^{-1})$ [10]	$\times 10^{-3}$ (nm ⁻⁶) ρ_{8i} (DESERT) [24]	f ₈ (i) [14]	H _i	R _{15'} (pc shifts) [8]	r _{15'} (relax) [8]
Exp	1'	1.3	0.8	0.04	8	31	71
	2'	4.9	4.1	0.21	2	-2	7
	3'	1.2	0.8	0.09	1'	9	10
	5',5''	2.0	—	0.06	2'	28	12
					3'	39	22
					4'	32	29
					5',5''	100	150
CALC 1 ^{a)} (two site)		1.0		0.02		32	62
		1.9		0.10		1	2
		4.2		0.17		13	3
		2.5		0.12		28	15
					38	14	
					33	18	
					100	150	
R factor		0.81		0.39		0.02	0.05
CALC 2 ^{b)} (continuous distribution 1)		0.9		0.07		34	73
		4.1		0.15		1	4
		1.0		0.05		14	4
		1.2		0.06		28	15
					38	14	
					33	18	
					100	150	
R factor		0.05		0.10		0.02	0.04
CALC 3 ^{b)} (continuous distribution 2)		1.2		0.05		31	68
		5.0		0.19		1	4
		0.9		0.08		14	4
		1.2		0.04		28	15
					38	14	
					33	18	
					100	150	
R Factor		0.02		0.04		0.02	0.04

^{a)} See text and Table 5.^{b)} Distributions 1 (40 % C + 60 % D) and 2 (40 % E + 60 % F) are continuous distributions defined in fig. 2.

Table 2

Experimental (0.03 M, 298 K) and calculated NMR parameters for 5'-GMP (pH = 8.0)

Data	H _i	$\times 10^{-3} (\text{nm}^{-6})$ $\rho_{8i} (T_{10}^{-1})$ [10]	f _s (i) [14]	H _i	R _{i5'} [8]	r _{i5'} [8]
Exp.	1'	1.6	0.08	8	26	52
	2'	4.9	0.22	1'	9	10
	3'	1.2	0.03	2'	27	—
	5',5''	—	0.06	3'	37	—
				4'	33	32
				5',5''	100	150
Calc 1 a)		0.8	0.00		26	54
		8.0	0.33		13	4
		2.0	0.00		28	17
		1.0	0.06		38	15
				33	18	
				100	150	
R factor		0.39	0.33		0.01	0.04
Calc 2 b)		1.6	0.01		26	51
		1.4	0.10		10	4
		0.7	0.05		27	17
		1.2	0.03		38	15
				32	18	
				100	150	
R factor		0.45	0.35		0.01	0.04

a) See text and Table 5;

b) See text.

T₁. [20]. The averaging of r and of 1/T₁ are linear (equations 4 and 5):

$$\bar{r} = p_A r_A + p_B r_B \quad (4)$$

$$\left\langle \frac{1}{T_1} \right\rangle_{\text{av}} = \frac{p_A}{T_{1A}} + \frac{p_B}{T_{1B}} \quad (5)$$

where p_A and p_B are the fractional populations of states A and B. Since $\frac{1}{T_1}$ has a nonlinear dependence on r [26]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{C}{r^6} \quad (6)$$

(where C is a collection of constants and a spectral density function) and

$$\frac{C}{\langle r^6 \rangle_{\text{av}}} = \frac{p_A C}{r_A^6} + \frac{p_B C}{r_B^6} \quad (7)$$

Therefore

$$\langle r \rangle_{\text{av}} = \frac{r_A r_B}{[p_A r_B^6 + p_B r_A^6]^{1/6}} \neq r$$

and the average of $\frac{1}{T_1}$ ($\langle \frac{1}{T_1} \rangle_{\text{av}}$) reflects, through $\langle r \rangle_{\text{av}}$, a nonlinear average of r. Similar arguments are applicable for vicinal coupling constants (from the Karplus equa-

Table 3

Experimental (0,03 M, 298 K) and calculated NMR parameters for 5'-GMP (pH = 1.2)

Data	H _i	f ₈ (i) ^{b)} [14]	H _i	R _{i5'} [8]
Exp.	1'	0.07(0.06)	8	44
	2'	0.05(0.05)	1'	12
	3'	0.07(0.07)	2'	24
	5',5''	0.04(0.10)	3'	43
Calc 1 ^{a)}		0.04		45
		0.05		13
		0.11		24
		0,15		39
				30
				100
R factor		0.76		0.01
Calc 2 ^{c)}		0.05		44
		0.03		13
		0.10		22
		0.04		40
				31
			100	
R factor		0.18		0.01

a) See text and Table 5.

b) f₈ (i) values in parenthesis are in the presence of 0.5 M La³⁺.

c) See text.

Table 4

Proton coupling constants of purine 5'-mononucleotides in ²H₂O. T = 298 K; Nucleotide concentration 0.03 M [8]

Nucleotide	Conditions	Coupling constants (Hz)						
		1'2'	2'3'	3'4'	4'5'	4'5''	5'P	5''P
5'-AMP	pH = 7.0	5.9	5.0	3.6	3.4 ^{a)}	3.4 ^{a)}	4.3 ^{b)}	4.3 ^{b)}
	pH = 2.0	5.4	4.7	4.2	3.7 ^{a)}	3.7 ^{a)}	4.7 ^{b)}	4.7 ^{b)}
5'-GMP	pH = 7.0	6.0	5.0	3.7	3.2 ^{a)}	3.2 ^{a)}	4.7 ^{b)}	4.7 ^{b)}
	pH = 2.0	4.0	5.0	5.3	3.4	3.8	4.7	4.7

a) $J = (J_{4'5'} + J_{4'5''})/2$.

b) $J = (J_{5'P} + J_{5''P})/2$.

tion [21, 22], ring current shifts (for example, from the Johnson-Bovey equation [26]), paramagnetic pseudo-contact shifts (for example from the Bleaney equation [26]), paramagnetic dipolar contributions to relaxation times (from the Solomon-Bloembergen equations [26]) and nuclear Overhauser effects [27].

We now proceed to illustrate these problems with a conformational analysis of the NMR data for 5'-AMP and 5'-GMP presented in Tables 1 to 4. Various conformational models for the mononucleotides must be used. For each of these models, all the individual conformers contributing to the average must be defined through their geometric parameters and their populations must be calculated. The best conformational model is defined as the one which gives minimum variance (equation 1) between experimental and calculated values for all the NMR parameters studied. We started by performing a conformational analysis of the furanose ring and exocyclic

group, using the RIS approximation (which is well justified from potential energy calculations and X-ray crystallography [1, 7, 28]), the vicinal coupling constants of Table 4 and published Karplus curves for these systems [21, 22]. Within the approximations of this method [5, 6, 25], the populations of the basic conformers of these molecules can be calculated (Table 5). Using the procedures of previous papers [8, 10, 14, 18], we take the best representation of all the other NMR data (T_{10}^{-1} , NOE and lanthanide data) to be a sum over different conformations which must agree with the populations of Table 5 obtained from the coupling constants data alone. Of course, further populations relative to the ω and λ torsion angles must be included. Potential energy calculations and crystal structures have shown that there is a great degree of flexibility around the ω angle [1, 29-31]. Therefore we assume free rotation for this parameter [18].

Table 5

Conformational analysis of purine 5'-mononucleotides: best fit parameters from each set of NMR data using RIS approximation and two site model for the glycosidic bond.

Nucleotide	Data	P(N)	P(gg)	P(g'g')	(λ_N, λ_S)	Ref.
5'-AMP pH = 8.0	J	0.38	0.76	0.74	—	[8]
	T_{10}	0.40	0.75	—	(20°, 150°)	[10]
	NOE	0.40	0.75	—	(90°, 40°)	[14]
	Ln shift and relax	0.50	0.80	1.00	(60°, 40°)	[8]
	overall	0.40	0.80	1.00	(70°, 40°)	a)
5'-GMP pH = 8.0	J	0.38	0.72	0.70	—	[8]
	NOE	0.40	0.75	—	(330°, 90°)	[14]
	Ln shift and relax	0.50	0.80	1.00	(120°, 60°)	[8]
	overall	0.40	0.80	1.00	(120°, 60°)	a)
	5'-GMP pH = 1.2	J	0.57	0.80	0.70	—
NOE		0.70	0.75	—	(0°, 30°)	[14]
Ln shift and relax		0.70	0.90	1.00	(60°, 40°)	[8]
overall		0.60	0.90	1.00	(30°, 40°)	a)

a) This work.

Various types of distributions were considered for the glycosidic angle χ . Calculations were started using discrete two-site distributions (χ_N, χ_S), where χ_N and χ_S are the χ angles associated with N and S furanose ring conformations, with populations P_N and P_S assumed to be equal to the populations of the N and S furanose conformations. Table 5 shows that the conformational parameters which best fit each set of NMR data show an almost quantitative agreement for the ribose-phosphate group, but the agreement for the base orientation is not good, except for the most rigid case, 5'-GMP at pH = 1.2. The parameters which best fit the overall data (Table 5), obtained by simultaneous minimization of the R factors for all kinds of experimental data considered in this work, show a good agreement of calculated and experimental lanthanide data in all cases, but a very poor one for the T_1 and NOE data, except again for 5'-GMP at pH = 1.2, where the NOE agreement is reasonable (Tables 1 to 3, CALC 1). We next considered continuous χ_N and χ_S distributions derived from published potential energy curves [7, 23, 32, 33] using Boltzmann's statistics (fig. 3), constituting therefore a test of those theoretical calculations. Using again the populations of N and S puckers as the overall statistic weights of the χ_N and χ_S distributions, the average NMR parameters thus calculated (Tables 1 to 3, CALC 2) show that the overall agreement of calculated and experimental data improves for 5'-AMP and 5'-GMP at pH = 1.2 but not significantly for 5'-GMP at pH = 8.0. The lanthanide data show a less critical dependence on the type of model used than the other data.

These continuous distributions of χ angles have the following characteristics: for 5'-AMP (pH = 8.0) and 5'-GMP (pH = 1.2) χ_N and χ_S are both in the antiregion with no hydrogen bonds $O_{2'}$ -H...N₃ or $O_{3'}$ -H...N₃ [7]; for 5'-GMP (pH = 8.0) a anti/syn equilibrium for χ_N and χ_S with no hydrogen bond $O_{2'}$ -H...N₃ and only 50 % of $O_{3'}$ -H...N₃ [32, 33].

The fits of theoretical and experimental data can in principle be improved by adding more conformations, thus making the conformational problem undetermined. We take, as an example, just the simplest way to improve the fit of the continuous distributions (distribution 1, Table 1, CALC 2) used for 5'-AMP: distribution 2 (Table 1, CALC 3, and fig. 3), which includes angular distributions about $\chi_N = \chi_S$ ca. 120° with 30 % weight, gives an almost perfect fit of all the NMR data. This amounts to consider that the potential energy minima at χ ca. 120° are lower than implied by Fig. 3.

4 - CONCLUSIONS

The results of the calculations performed with the different conformational models for the mononucleotides allow the following general conclusions to be made:

- Analysis of the NMR data (e.g. the lanthanide data) in terms of a "single conformation" model leads to a "conformation" which is not the "average" conformation, and which does not agree with results from independent NMR methods. This situation is more severe for flexible molecules, e.g. 5'-AMP [16, 18] than for partially rigid molecules, e.g. 3',5'-cyclic AMP [34] or cholesterol [35].
- The two state model for χ gives only a qualitative agreement among the different NMR data. The agreement is worst for the more flexible molecules. This is a consequence of the fact that each set of average NMR parameters reflects a different non-linear average of the same averaged structural parameters.
- Continuous distributions of χ derived from theoretical potential energy calculations do improve the general fit, but do not optimise all the parameters.
- Successive refinements of a model can lead to an optimization of all the parameters, e.g. by variation of the relative heights of the theoretical energy minima.

However this makes the conformational problem undetermined.

- e) As a consequence of d) a meaningful analysis of NMR data in terms of structural parameters is possible only if the correct model is used in the analysis of the data. However, as a consequence of d), the NMR data alone generally do not provide criteria for the choice of a model. Although some models can be proved wrong by NMR data alone, it can never be proved that the model being used is real.
- f) As a consequence of the basic assumption of fast exchange that the time spent in transit between states is negligible in comparison with the lifetime of each state, the average structures calculated from the NMR parameters have an infinitesimal lifetime and are therefore fictitious: they have no physical existence on the time scale of the real states assumed by the molecular structure [20].

Received 3 February 1984

REFERENCES

- [1] M. SUNDARALINGAM, *Biopolymers*, **7**, 821 (1969).
- [2] C. ALTONA, M. SUNDARALINGAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8205 (1972).
- [3] D.B. DAVIES, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **12**, 135 (1978).
- [4] F. INAGAKI, T. MIYAZAWA, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **14**, 67 (1981).
- [5] C. ALTONA, M. SUNDARALINGAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2333 (1973).
- [6] D.B. DAVIES, S.S. DANYLUK, *Biochemistry*, **13**, 4417 (1974).
- [7] R.H. SARMA, C.H. LEE, F.E. EVANS, N. YATHINDRA, M. SUNDARALINGAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7337 (1974).
- [8] C.M. DOBSON, C.F.G.C. GERALDES, R.G. RATCLIFFE, R.J.P. WILLIAMS, *Eur. J. Biochem.*, **88**, 259 (1978).
- [9] C. CHACHATY, T. ZEMB, G. LANGLET, T.-D. SON, H. BUC, M. MORANGE, *Eur. J. Biochem.*, **62**, 45 (1976).
- [10] C.F.G.C. GERALDES, H. SANTOS, A.V. XAVIER, *Can. J. Chem.*, **60**, 2976 (1982).
- [11] M. GUÉRON, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **222**, 307 (1973).
- [12] T.-D. SON, C. CHACHATY, *Biochim. Biophys. Acta*, **335**, 1 (1973).
- [13] P.A. HART, *Biophys. J.*, **24**, 833 (1978).
- [14] H. SANTOS, A.V. XAVIER, C.F.G.C. GERALDES, *Can. J. Chem.*, **61**, 1456 (1983).
- [15] C.F.G.C. GERALDES, H. SANTOS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1693 (1983).
- [16] C.D. BARRY, J.A. GLASEL, R.J.P. WILLIAMS, A.V. XAVIER, *J. Mol. Biol.*, **84**, 471 (1974).
- [17] C.M. DOBSON, R.J.P. WILLIAMS, A.V. XAVIER, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1762 (1874).
- [18] C.F.G.C. GERALDES, R.J.P. WILLIAMS, *Eur. J. Biochem.*, **85**, 463 (1978).
- [19] O. JARDETZKY, *Biochem. Biophys. Acta*, **621**, 227 (1980).
- [20] O. JARDETZKY, G.C.K. ROBERTS, "NMR in Molecular Biology", Academic Press, New York, 1981, p. 126.
- [21] B.J. BLACKBURN, A.A. GREY, I.C.P. SMITH, F.E. HRUSKA, *Can. J. Chem.*, **48**, 2866 (1979).
- [22] B.J. BLACKBURN, R.D. LAPPER, I.C.P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2873 (1973).
- [23] N. YATHINDRA, M. SUNDARALINGAM, *Biopolymers*, **12**, 297 (1973); **12**, 2075 (1973).
- [24] K. AKASAKA, T. IMOTO, H. HATANO, *J. Mag. Res.*, **17**, 413 (1975).
- [25] V.M.S. GIL, A.J.C. VARANDAS, J.N. MURRELL, *Can. J. Chem.*, **16**, 163 (1983).
- [26] R.A. DWEK, "Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry: Applications to Enzyme Systems", Oxford University Press (Clarendon), London and New York, 1973.
- [27] J.H. NOGGLE, R.E. SCHIRMER, "The Nuclear Overhauser Effect: Chemical Applications", Academic Press, New York, 1971.
- [28] B. PULLMAN, A. SARAN, *Prog. Nucl. Acid Res. Mol. Biol.*, **18**, 216 (1976).
- [29] R. TEWARI, R.K. NANDA, G. GOVIL, *Biopolymers*, **13**, 2015 (1974).
- [30] T.-D. SON, W GUSCHLBAUER, *Nucl. Acids Res.*, **2**, 873 (1975).
- [31] G. GOVIL, in "Conformation of Biological Molecules and Polymers", E.P. Bergman, B. Pullman (eds.), Academic Press, New York, 1973.
- [32] H. BERTHOD, B. PULLMAN, *Biochem. Biophys. Acta*, **232**, 595 (1971).
- [33] H. BERTHOD, B. PULLMAN, *FEBS Lett.*, **30**, 231 (1973).
- [34] C.D. BARRY, D.R. MARTIN, R.J.P. WILLIAMS, A.V. XAVIER, *J. Mol. Biol.*, **84**, 491 (1974).
- [35] C.D. BARRY, C.M. DOBSON, D.A. SWEIGART, L.E. FORD, R.J.P. WILLIAMS, in "NMR Shift Reagents", ed. R.E. Sievers, Academic Press, New York and London, 1973, p. 173.

RESUMO

Sobre a Natureza das Conformações de Moléculas Flexíveis — Estudo da Conformação de Mononucleótidos em Solução Utilizando várias Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear.

Examina-se criticamente a obtenção de conformações "médias" dos mononucleótidos flexíveis 5'-monofosfato de adenosina (5'-AMP) e 5'-monofosfato de guanosina (5'-GMP) em solução aquosa a partir de

parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) já publicados, tais como constantes de acoplamento vicinais, tempos de relaxação diamagnética de spin-rede, efeitos Overhauser nucleares e perturbações de desvio químico e relaxação induzidas por íons lantanídeos. Através da aplicação de vários modelos conformacionais diferentes a estes sistemas moleculares analisam-se quer o significado físico das conformações "médias" quer as limitações inerentes à análise da conformação de moléculas flexíveis em solução.

A.M. AMORIM DA COSTA
EDUARDA B.H. SANTOS *

Department of Chemistry
University of Coimbra
3000 Coimbra, Portugal



RAMAN SPECTRA AND STRUCTURE OF PERFLUORODECANOIC ACID AND PERFLUORODECANOATES

Raman spectra of perfluorodecanoic acid and lithium, sodium and ammonium perfluorodecanoates have been recorded under various conditions of sample crystallinity and temperature. From these a complete vibrational assignment has been made. Intensity and broadening changes of the fundamental longitudinal acoustic mode band and the intensity changes of the CF_2 twisting and scissoring vibrations have been discussed.

* Present address: Department of Chemistry
University of Aveiro
3800 Aveiro - Portugal

1 - INTRODUCTION

Perfluoro-surfactants are known to behave in many ways very similar as hydrocarbon-surfactants. However, fluorinated surfactants are much more surface active than hydrocarbon-surfactants and much more stable against acidic, alkaline, oxidative and reductive reagents as well as elevated temperature [1-3]. Because of these features, they have special industrial uses [4]. The information on perfluoro-micelles is sparse in comparison to the large amount of information that is available on the properties of hydrocarbon-detergent micelles. The reason for the lack of much information lies probably in the difficulty to obtain results with light scattering techniques because the perfluoro-micelles are extremely weak light scatters [5] since the increment in the refractive index with concentration for perfluoro-detergents is 10 to 100 times smaller than for normal detergents.

Notwithstanding, some useful information on perfluoro-surfactants is already available: (i) measurements on substituted ammonium salts of the perfluorononanoic acid have demonstrated that at least as many different varieties of micelles of perfluoro systems do exist as for hydrocarbon-micelles [5]; (ii) studies of Raman active longitudinal acoustical mode (LAM) in a series of perfluoro n-alkanes [6] indicate that the LAM frequency is identical in both the solid state and in the melt, indicating that short-chain perfluoro n-alkanes remain quite rigid in the melt; (iii) the critical micelle concentration (cmc) values of fluorinated surfactants are mainly determined by the fluorocarbon chain length and the valency of gegenions. The cmc decreases with increasing chainlength, and the difference in species of gegenion of the same valency has less effect on it [2]; (iv) the perfluoro compounds form micelles at much lower concentrations than hydrocarbon with the same number of carbon atoms. As a general rule, the cmc of fluorinated surfactants is close to that of ordinary

surfactant whose hydrocarbon chain length is about 1.5 times longer than a fluorocarbon chain [2, 7-8]. This difference is explained assuming the free energy change of transferring the $-CF_2-$ group from the aqueous environment to the micellar state to be 1.6 kT, while the change of energy for transferring a $-CH_2-$ group from aqueous environment to micellar aggregate is estimated to be only 1.08 kT.

Metal salts of the perfluorooctanoic acid have been the most studied fluorinated surfactants [2-3, 9-11] considering both the micellar aggregates and the mesomorphic phases observed in their aqueous systems. Krafft point data [2] indicate that these fluoro compounds are the most favourable ones to form lyotropic mesomorphic phases at room temperature.

In the present work we report some results on micellar systems with perfluorodecanoic acid and lithium, sodium and ammonium perfluorodecanoates obtained by using Raman spectroscopy.

2 – EXPERIMENTAL

The nonadecafluorodecanoic acid used in this study was of purum grade and was supplied by Aldrich Chemical Company Inc. Some samples of this acid were recrystallized from acetone but no significant differences were observed in the spectra of the solid before and after the recrystallization.

The lithium, sodium and ammonium nonadecafluorodecanoates were prepared by neutralising a known quantity of lithium, sodium or ammonium hydroxide solution with perfluorodecanoic acid, and were purified by recrystallization from acetone.

The measurements of the Raman spectra of these surfactants were carried out using a Varian-Cary 82 Raman Spectrophotometer and an argon-ion laser for excitation. The spectra were recorded with spectral slitwidth of $3-5\text{ cm}^{-1}$ and varying running conditions according to the peak intensities. In general, the laser was operated to give about 200 to

500 mW power of the 514.6 nm green line on the sample.

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

The temperature measurements were carried out using a temperature bath based on an insulated copper block with an ITT Vulcan V-9 60 W 220 V heater inserted in the solid copper block. A temperature accuracy better than $\pm 1^\circ\text{C}$ was achieved.

The accuracy in the observed frequencies is estimated to be $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. In the evaluation of peak intensities, rather than integrated band intensities, Raman band heights were measured as the spectral heights above a background drawn as a straight line between minima in the spectra. The experimental errors in intensity measurements could be of the order of 10 %.

3 – RESULTS AND DISCUSSION

3.1 – VIBRATIONAL ASSIGNMENTS

The 200-1800 cm^{-1} Raman spectra of perfluorodecanoic acid and its lithium, sodium and ammonium salts, in the crystalline solid state, at 22°C , are shown in fig. 1. Fig. 2 presents the 200-1600 cm^{-1} Raman spectra of perfluorodecanoic acid at different temperatures, including the liquid at 100°C [12]. Tentative assignments of the observed frequencies are presented in Table 1, based on a comparative analysis of spectra of different fluorinated compounds [6, 13-17] and on earlier assignments of Raman spectra of n-paraffins with various chain length [18], either in the solid or in the liquid states.

The 1400-1800 cm^{-1} region. This region corresponds to the carbon-oxygen vibrations. In this frequency range, the Raman spectrum of the perfluorodecanoic acid exhibits two weak bands at 1740 and 1690 cm^{-1} which do not appear in the spectra of its lithium, sodium and ammonium salts. We think these bands

should be assigned to the $C=O$ stretching mode of the monomer and the dimer forms of the acid, respectively, the greater intensity of the 1740 cm^{-1} line suggesting a larger monomer proportion. Also the band at

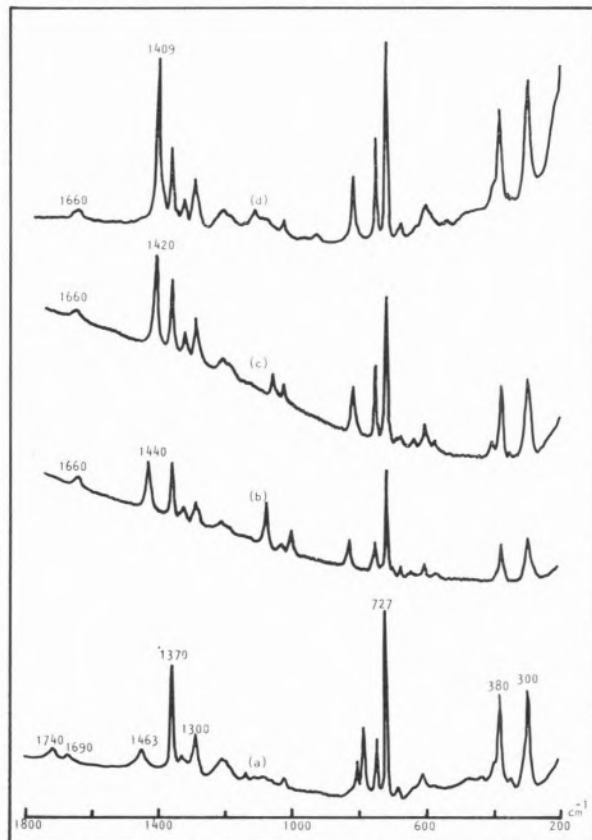


Fig. 1

The $200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ Raman spectra, at 22°C , of perfluorodecanoic acid (a), and its lithium (b), sodium (c) and ammonium salts (d).

1463 cm^{-1} which does not show in the spectrum of the salts should be assigned to the $C-O$ vibration coupled with an $O-H$ in plane deformation.

Turning now to the Raman spectra of the salts, two bands are observed around 1660 cm^{-1} and in the $1440\text{--}1409\text{ cm}^{-1}$ range which corresponds to the antisymmetric and symmetric COO^- stretching modes, respectively; the latter mode, probably contains some contribution of the $C-C$ symmetric stretching mode and is a relative strong band;

its frequency decreases from lithium to sodium and ammonium salts, as it is shown in Table 2. This trend corresponds to the increasing order of the ionic radii of the metals and cannot be seen as a surprising behaviour as the COO^- stretching modes are expected to be sensitive to changes in the angle $O-M-O$ which is, in turn, a function of size and radius of the metal ion [19].

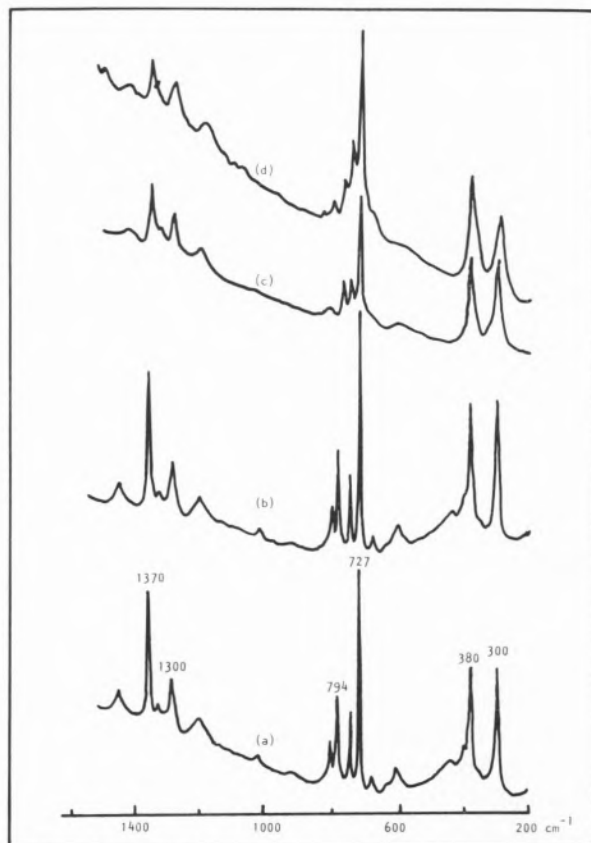


Fig. 2

The $200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ Raman spectra of perfluorodecanoic acid at different temperatures: (a) = 40°C ; (b) = 60°C ; (c) = 90°C and (d) = 100°C .

The frequency separation between the two carboxylate stretches is very dependent on the nature of the carboxylate coordination. But, if a large frequency separation is usually characteristic of a monodentate configuration [20], a smaller splitting does not exclude this possibility. On other hand, the fully

Table 1

The 200-180 cm^{-1} observed Raman frequencies for solid perfluorodecanoic acid and lithium, sodium and ammonium perfluorodecanoates at 22°C *

$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOLi}$	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONa}$	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$	Assignment
300 m	300 m	300 m	300 m	CF_2 twisting
380 m	380 m	380 m	380 m	CF_2 scissors
401 sh		401 vw	401 vw	Antisym. CF_3 def.
430 w	430 w	430 w	430 w	Antisym. CF_3 def.
603 w	603 vw	603 w	603 w	CF_2 wagging
633 w	633 vw	633 vw	633 vw	Sym. CF_3 def.
683 w	683 w	683 w	683 w	CF_2 rocking
727 s	727 s	727 s	727 s	Sym. C-C stret.
754 m	754 m	754 m	754 m	Antisym. C-C stret.
794 m				O-H out-of-plane def.
813 m	830 m	820 m	824 m	Sym. CF_2 stret.
	1000 w		925 vw	
1037 vw	1032 vw	1032 w	1032 w	Sym. CF_2 stret.
	1085 w	1064 w		
1150 vw			1120 vw	Antisym. CF_2 stret.
1220 w	1220 w	1220 w	1220 w	Antisym. CF_2 stret.
1300 m	1300 m	1300 w	1300 m	Sym. CF_3 stret.
1345 vw	1330 vw	1330 w	1330 w	Antisym. CF_2 stret.
1370 m	1370 m	1370 m	1370 w	Antisym. CF_3 stret.
	1440 m	1420 m	1409 m	Sym. COO^- stret.
1463 w				C-O stret. + O-H def.
	1660 w	1660 w	1660 w	Antisym. COO^- stret.
1690 vw				C = O stret. (dimer)
1740 w				C = O stret. (monomer)

* Abbreviations: w = weak; m = medium; s = strong; v = very.

ionized carboxylate group retains C_{2v} local symmetry when acting as a bridging group or as a bidentate chelate, and, in practice, frequency changes resulting from having a heavy atom attached to each oxygen when the carboxylate group acts as a bidentate chelate are very small. Thus, the COO^- stretching frequencies changes cannot be used to establish the type of coordination or to distinguish between bridging or chelate configurations. It should be noted, however, that in the present case, the frequency separation ranges from 220 to 251 cm^{-1} . These values may be compared with previously reported frequency separations between the two carboxylate stretchings of some alkaline-

earth trifluoroacetates [19] where the ligand bridges two metal atoms. The latter shift ranges from 215 to 275 cm^{-1} , with a value of 242 cm^{-1} for the separation in the free trifluoroacetate ion [12].

The 700-1400 cm^{-1} region. The features of the recorded spectra in this frequency range are very similar to those exhibited by the Raman spectra of polytetrafluoroethylene [16]. It is a frequency region complicated by the presence of bands due to C-C and C-F stretching and C-F bending vibrations, where most of the modes will be highly mixed insofar as the symmetry of the molecule permits. Thus, a detailed consideration of

Table 2
Raman C-O stretching frequencies and relative intensities of the
1370 and 1300 cm^{-1} lines

Compound	T ($^{\circ}\text{C}$)	$\nu_{\text{C-O}}$ (cm^{-1})	I_{1370}/I_{1300}
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$	22	1463	2.76
	40	1463	2.56
	60	1463	2.45
	80	1463	2.39
	85	1463	2.27
	90	1438	1.24
	100	1430	1.09
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOLi}$	22	1440	2.56
0.3 M $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOLi}$ aq. soln.	22	1398	1.00
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONa}$	22	1420	1.64
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$	22	1409	1.61
25 % $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$ in water	22	1406	0.91
	45	1406	1.48

such a region is difficult. However, from measurements of intensity on temperature and chainlength changes, polarization analysis and comparison with infrared spectra, the assignment of the main bands to the skeletal C-C (at 727 and 754 cm^{-1}) and the CF_2 and CF_3 (824, 1300 and 1370 cm^{-1}) stretchings seems to be quite reasonable.

Considering the C-C stretching vibrations frequency in polyethylene, BOERIO and KOENIG [17] have favoured an assignment placing the CF_2 stretching modes of the polytetrafluoroethylene molecule below the C-C skeletal frequencies, although indicating that much mixing of the two modes takes place. However, there are some arguments to contest Koenig and Boerio's suggestions, in view of which we prefer to assign the bands at 727 and 754 cm^{-1} to the skeletal C-C stretching modes, considering that the frequency at which they occur is lower than the frequency of the CF_2 stretching modes: (i) either the increase of mass from the CH_2 to CF_2 groups on going from polyethylene to its perfluoro derivative, or the high electronegativity of the fluorine atoms which will

tend to reduce the C-C bond strength (although the electron distribution leading to very similar C-C interatomic distances shows that this latter effect cannot be severe) are expected to reduce very much the C-C skeletal frequency which is about 1130 cm^{-1} in polyethylene; (ii) the CF-CF stretch-stretch interaction should be maximized in tetrafluoromethane where the splitting between the symmetric and antisymmetric CF_2 stretching frequencies is about 374 cm^{-1} [21]. This must be the extreme case of splitting in fluorocarbons. In examples of lower symmetry, the difference in frequency between the symmetric and antisymmetric CF stretching modes is usually much less than this. In our proposed assignment there is a splitting of about 300 cm^{-1} for the main stretching vibrations.

Finally, the assignment of the CF_3 stretching vibrations takes into account that for fluoro n-alkanes the band *ca.* 1325 cm^{-1} must be a band arising from terminal groups, since its intensity decreases relative to the band intensities of the CF_2 vibrations as the chainlength of the fluoro carbon increases [6].

The 200-700 cm^{-1} region. This is the frequency range of the CF_2 and CF_3 deformations. Although there is no evidence to support the full assignment of the CF_2 deformations, it is significant that $\nu_{\text{SCISSOR}}^{(\text{CF}_2)}$ greater than $\nu_{\text{TWIST}}^{(\text{CF}_2)}$ is the accepted order of frequency in most molecules for which assignments have been made. We see no reason to doubt this applying here. With respect to CF_2 wagging and rocking motions, the helix structure of polytetrafluoroethylene means that the pure rocking mode is a rotation of the fluorine atoms against the carbon skeleton, with a very small dipole-moment change, whereas in the wagging mode the fluorine atoms move against the backbone causing directly a large dipole change along the molecular axis leading to a much more intense band [16]. Thus, the assignment of the two modes has been done considering the relative intensities of the two bands.

3.2—THE RAMAN ACTIVE LONGITUDINAL ACOUSTIC MODE

The Raman active longitudinal acoustic mode due to the symmetric longitudinal accordion-like motion of an extended zig-zag carbon chain, whose frequency is inversely proportional to the planar chain length, firstly investigated by Mizushima and Shimanouchi [22] in *n*-alkanes, has been observed also in a series of perfluoro and semifluorinated alkanes, in both the solid state and in the melt [6, 23]. The region of particular interest for its study is that below 200 cm^{-1} where the fundamental longitudinal acoustical vibration (LAM-1) occurs. This one is the most intense mode of the LAM series.

Fig. 3 shows the Raman spectra of perfluorodecanoic acid in the solid and in the melt in such a region.

The lost of intensity and the increase in the bandwidth upon melting is indicative of conformational disorder, normally associated with rotational molecular isomerism in the melt phase. However, as the spectra indicate,

the studied perfluoro compounds do not yield multiplet structure in the LAM frequency region as it has been observed in the melt

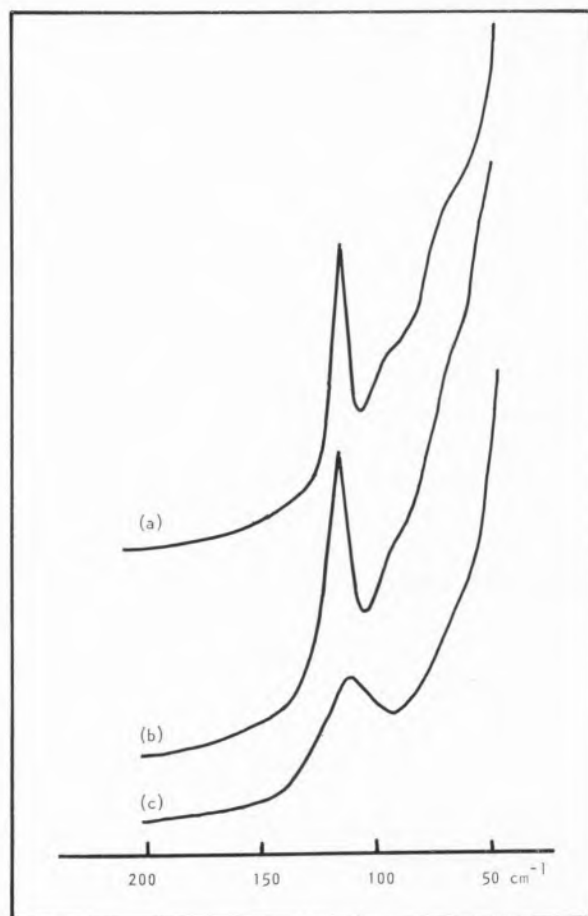


Fig. 3

The $50\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ Raman spectra of perfluorodecanoic acid in the solid state (a) = 22°C ; (b) = 65°C and in the melt (c) = 90°C .

spectra of the shorter *n*-alkanes [22], ascribed to longitudinal vibrations of molecules in different rotational isomeric states. Hence, we must conclude that distinct rotational isomers are not-prevalent in the melt of perfluorodecanoic acid and lithium, sodium and ammonium perfluorodecanoates, associated with the observed molecular disorder of the fluorocarbon chain.

The change in the LAM-1 frequency from the lithium to the sodium or ammonium

perfluorodecanoates is not significant ($\nu_{\text{LAM}} \approx 130 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOLi}$ and $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONa}$; $\nu_{\text{LAM}} \approx 132 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$). The smaller LAM-1 frequency value ($\approx 118 \text{ cm}^{-1}$) for perfluorodecanoic acid relative to the LAM-1 frequency of the salts can be interpreted as the result of the incomplete dissociation of the acid.

3.3 — RELATIVE BAND INTENSITIES

It has been already pointed out that the successive increase in the degree of disorder at transitions into liquid crystalline and micellar phases in perfluoro compounds and perfluoro aqueous systems can be seen from a decrease in the intensity ratio of the bands at 1370 and 1300 cm^{-1} [12]. It has been also pointed out that the increase in either the I_{824}/I_{754} or I_{727}/I_{754} peak intensity ratios in ammonium perfluorodecanoate-water systems

corresponds to an increase in the amount of perfluorocarbon chain in *gauche* conformation [12]. Further studies show significant changes in the relative band intensity of the CF_2 twisting and scissoring vibrations upon molecular disordering. Table 3 summarizes the obtained results.

The intensity ratio I_{380}/I_{300} increases with increasing chainlength (0.69 for $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$; 0.95 for $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$) and with increasing temperature. A drastic increase is observed on melting. There is no significant differences in the molecular disordering of the three different salts under study, as it would be expected. It is well-known that difference in species of gegenion of the same valency in fluorinated surfactants solutions has less effect on the critical micelle concentration values which can be associated with the type of micellar aggregation [2].

There is also an increase in the intensity ratio I_{380}/I_{300} from the pure compound to

Table 3
Relative intensities of the 380 and 300 cm^{-1} Raman lines

Compound	T ($^{\circ}\text{C}$)	Physical state	I_{380}/I_{300}
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$	22	solid	0.69
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$	22	solid	0.95
	80	solid	1.04
	100	melt	1.46
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOLi}$	22	solid	0.91
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONa}$	22	solid	1.00
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$	22	solid	0.89
	100	solid	0.97
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M	22	solution	1.70
0.2 M	22	solution	1.36
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}/\text{ETOH}$ 0.4 M	22	solution	1.38
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}/\text{ETOH}/\text{H}_2\text{O}$			
moles $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$			
moles H_2O			
7.2×10^{-2}	22	solution	1.51
3.6×10^{-2}	22	solution	1.56
2.4×10^{-2}	22	solution	1.63
1.2×10^{-2}	22	solution	1.76

aqueous or alcoholic micellar solutions. The increase of concentration for the aqueous solutions leads to a decrease of the I_{380}/I_{300} value as it would be expected from the increase of aggregation which takes place. Adding water to the micelles existing in perfluorodecanoic acid/methanol solutions (c.m.c. $\approx 8.0 \times 10^{-4}$ M), the I_{380}/I_{300} intensity ratio increases with increasing amount of water (see Fig. 4). It is worthwhile to note that for these solutions the changes in the I_{380}/I_{300} intensity ratio are strongly correlated with the observed changes in the relative intensity of the asymmetric and symmetric C-H stretching vibrations of the solvent

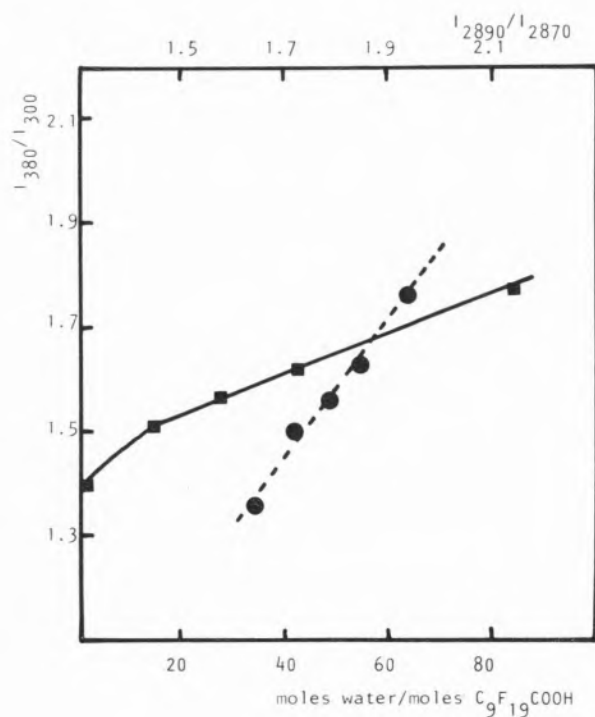


Fig. 4

The Raman 380/300 cm^{-1} intensity ratio as a function of water/ $C_9F_{19}COOH$ molar ratio (-■-■-) and 2890/2870 cm^{-1} intensity ratio (-●-●-) for the perfluorodecanoic acid-EtOH-water system.

methanol (see Fig. 4), which is an already well-established order/disorder parameter for hydrocarbon solutions [24].

4 - CONCLUSION

In the present Raman study of perfluorodecanoic acid and lithium, sodium and ammonium perfluorodecanoates we assess the sensitivity and utility of vibrational spectra toward distinguishing structural changes in fluorinated-detergent systems.

Definite trends in the intensity and bandwidth of the fundamental longitudinal acoustic mode and in the peak height intensity ratio of the CF_2 twisting and scissoring vibrations in the Raman spectrum can be associated with intra- and interchain molecular disorder.

Specifically, the CF_2 twisting and scissoring Raman intensity ratios appear to reflect the same general structural changes monitored by the C-H symmetric and asymmetric stretching vibrations intensity ratios in the Raman spectrum of hydrocarbons.

Received 9.May.1984

ACKNOWLEDGEMENTS

The support provided by Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT) and the Department of Chemistry of the University of Coimbra is greatly acknowledged.

REFERENCES

- [1] H. HOFFMANN, J. KALUS, K. REIZLEIN, W. ULBRICHT, K. IBEL, *Coll. and Polymer Sci.*, **260**, 435 (1982).
- [2] K. SHINODA, M. HAT, T. HAYASHI, *J. Phys. Chem.*, **76**, 909 (1972).
- [3] K. KUNIEDA, K. SHINODA, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2468 (1976).
- [4] J.H. SIMONS, Ed., *Fluorine Chemistry*, Vol. 5, Acad. Press, N.Y., 1964.
- [5] H. HOFFMANN, G. PLATZ, H. REHAGE, K. REIZLEIN, W. ULBRICHT, *Makromol. Chem.*, **182**, 451 (1981).
- [6] J.F. RABOLT, B. FANCONI, *Polymer*, **18**, 1258 (1977).
- [7] K. SHINODA, K. KATSURA, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1568 (1964).
- [8] H.B. KLEVEN, M. RAISON, *J. Chim. Phys.*, **51**, 1 (1954).
- [9] G.J.T. TIDY, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **68**, 563, 608 (1972); *idem*, **72**, 1747 (1976).

- [10] J.B. HAYTER, A.M. HECHT, J.W. WHILE, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **57**, 130 (1974).
- [11] N. MULLER, H. SIMSOHN, *J. Phys. Chem.*, **75**, 942 (1971).
- [12] A.M. AMORIM DA COSTA, EDUARDA B.H. SANTOS, *Coll. and Polymer Sci.*, **261**, 58 (1983).
- [13] J.F. RABOLT, B. FANCONI, *Macromolecules*, **11**, 740 (1978).
- [14] G.A. CROWDER, *J. Fluorine Chem.*, **1**, 385 (1971/72); *idem*, **3**, 133 (1973/74).
- [15] H. SCHWICKERT, G.R. STROBL, R. ECKEL, *Coll. and Polymer Sci.*, **260**, 588 (1982).
- [16] C.J. PEACOCK, P.J. HENDRA, H.A. WILLIS, J.M.E.A. CUDBY, *J. Chem. Soc. (A)*, 2943 (1970).
- [17] J.L. KOENIG, F.J. BOERIO, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2823 (1969); *idem*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14**, 406 (1969).
- [18] R.G. SNYDER, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316 (1967).
- [19] J.A. FANIRAN, K.S. PATEL, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1351 (1976).
- [20] J. CATTERICK, P. THORNTON, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, **20**, 291 (1977).
- [21] H. SIEBERT, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen chemie*, Springer Verlag, Berlin, 1966.
- [22] S.I. MIZUSHIMA, T. SHIMANOCHI, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1320 (1949).
- [23] R. TWIEG, J.F. RABOLT, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 901 (1983).
- [24] K. LARSSON, *Chem. Phys. Lipids*, **9**, 181 (1972); *idem*, **10**, 165 (1973).

RESUMO

Espectros de Raman e estrutura do ácido perfluorodecanoico e dos perfluorodecanatos de lítio, sódio e amónio.

Analisa-se o espectro de Raman do ácido perfluorodecanoico e dos perfluorodecanoatos de lítio, sódio e amónio em condições variadas de cristalinidade da amostra e a diferentes temperaturas. Com base nesta análise é feita a respectiva atribuição vibracional. Variações na intensidade e largura da banda correspondente ao modo longitudinal acústico fundamental e variações na intensidade das bandas correspondentes às deformações dos grupos CF_2 a 380 e 300 cm^{-1} são racionalizadas em termos de ordem/desordem intra- e intermoleculares da cadeia fluorcarbonada.

MANUEL A.V. RIBEIRO DA SILVA
M.^a DORES M.C. RIBEIRO DA SILVA
GEOFFREY PILCHER *

Departamento de Química
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
4000 Porto, Portugal



THE CONSTRUCTION, CALIBRATION AND USE OF A NEW HIGH-PRECISION STATIC-BOMB CALORIMETER

A new high-precision static-bomb calorimeter, based on the well established Dickinson design, has been constructed in Porto. The energy equivalent of the calorimeter was determined to a precision (standard deviation of the mean) of $\pm 0.004\%$, using the combustion of benzoic acid (B.D.H. Thermochemical Standard). For measurements, the amount of compound burned was determined from the mass of carbon dioxide produced. The standard energy of combustion of 3-methylcatechol was determined in Porto as $-\Delta U_c^0/M \text{ (J.g}^{-1}\text{)} = 28217.7 \pm 0.9$ in agreement with the value from measurements made independently in Manchester of $-\Delta U_c^0/M \text{ (J.g}^{-1}\text{)} = 28216.9 \pm 1.9$.

* Department of Chemistry, University of Manchester, Manchester M13 9PL, U.K.

INTRODUCTION

Measurement of enthalpies of combustion in oxygen is of fundamental importance in determining enthalpies of formation of organic compounds. Although in some instances, enthalpies of formation are derived from enthalpies of other reactions, e.g. hydrogenation, hydrolysis, halogenation; in these cases the auxiliary data needed to derive the required enthalpy of formation are determined from enthalpies of combustion. For organic compounds of low reactivity, combustion calorimetry is the appropriate method for determining their enthalpies of formation. For solids or liquids, the combustion reaction is carried out under a high pressure of oxygen in a pressure vessel (bomb) and the thermodynamic quantity derived from this experiment at constant volume is the standard molar energy of combustion, ΔU_c^0 . The standard molar enthalpy of combustion, ΔH_c^0 is calculated from ΔU_c^0 using

$$\Delta H_c^0 = \Delta U_c^0 + \Delta nRT$$

where Δn is the increase in the number of moles of gaseous species resulting from the combustion reaction.

The conventional type of high-precision static-bomb calorimeter is based upon the design due to Dickinson [1] in which the bomb is placed in a vessel containing efficiently stirred water, the temperature of which is measured by a stable and sensitive thermometer. This paper describes a calorimeter of this type, designed for making measurements to a precision better than $\pm 0.01\%$. Such precision is required when determining small differences between enthalpies of formation, which are themselves derived as differences between the enthalpies of combustion of the compounds and the enthalpies of formation of the products of combustion, $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

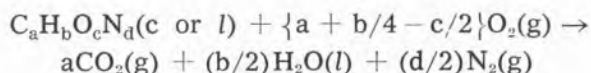
The experimental techniques must also be designed to minimise systematic errors. The energy equivalent of the calorimeter was

determined using the combustion of B.D.H. Thermochemical Standard benzoic acid and the experimental conditions for calibration, e. g. the initial and final temperatures and the length of the experiment were kept as close as possible to the corresponding conditions for measurements.

Since the pioneering work of Dickinson in 1915, there have been many developments in the techniques of bomb calorimetry [2], but these have not resulted in a significant improvement in the precision and accuracy of measurement. It seems probable that the factor limiting the overall accuracy is the precision to which the chemistry of the combustion reaction can be analysed and hence defined. As the energy change depends only on the initial and final states of the system, these states must be thermodynamically defined.

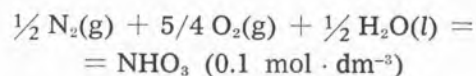
The *initial state* consists of the sample, solid or liquid, the oxygen which may contain a small quantity of nitrogen impurity, and the water originally placed in the bomb. The substance under investigation should be present as a single phase and should be of high purity. Corrections to compensate for impurities can occasionally be made but they are undesirable since they create additional uncertainty.

For compounds containing C, H, O and N, the experimental objective is to derive the standard molar enthalpy change for the reaction



Approximately, 90 % of the nitrogen in a compound will appear in the combustion products as elemental nitrogen; the remainder forms aqueous nitric acid determined by titration of the bomb washings after the combustion experiment. Jessup [3] has shown that no appreciable amount of nitric acid is lost on slowly releasing the gas from the bomb or by flushing the bomb with pure oxygen, provided ca. 1 cm³ of water is present in the bomb. Several workers [4, 5] have shown that nitrous acid formation is gener-

ally too small to be significant but if required it may be determined colorimetrically with Griess' reagent [6]. The energy correction for production of nitric acid is based on $\Delta U^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -59.7$ [7] for the formation of nitric acid according to

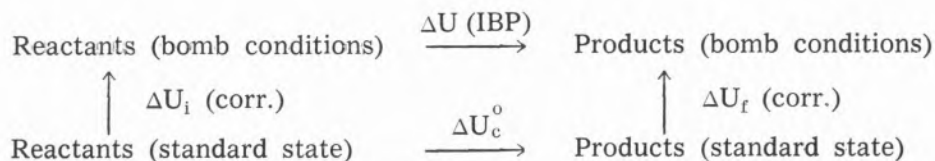


Some combustion experiments result in a small residue of carbon, requiring a correction of 33 kJ.g⁻¹ [8] for this incomplete combustion. If the carbon residue is small and confined to the crucible, this correction can be made with reasonable accuracy. If however, a large carbon residue is formed, especially on the bomb walls, the experimental result must be rejected. Experience has shown [9] that no carbon monoxide is formed in a clean combustion, but a large carbon residue is usually associated with formation of carbon monoxide.

The amount of substance burned may be determined from its mass by assuming complete combustion and the absence of non-carbonaceous impurities, particularly water. An alternative method is to determine the amount of substance burned from the mass of carbon dioxide produced, after, correction for that formed from the combustion of auxiliary materials such as the cotton used for ignition. This method was introduced by Jessup [3] and Prosen and Rossini [10] and is now widely used in high-precision bomb calorimetry. It has the advantage of minimising systematic errors which may arise from impurities in the sample and this method was used in this work.

To derive the standard molar energy of combustion it is necessary to correct the observed energy of combustion to obtain the corresponding value for all reactants and products to be in their standard states. The first comprehensive treatment of this problem was made by Washburn [11]. In this work a more recent development of Washburn's treatment was used for the calculation [12].

The principle of the Washburn corrections is apparent from the following cycle at 298.15 K.



The standard molar energy of combustion (ΔU_c°) is derived from the energy of the isothermal bomb process [$\Delta U \text{ (IBP)}$] by

$$\Delta U_c^\circ = \Delta U \text{ (IBP)} + \{ \Delta U_i \text{ (corr.)} - \Delta U_f \text{ (corr.)} \}$$

The total correction to the standard state

$$\Delta U_\Sigma = \{ \Delta U_i \text{ (corr.)} - \Delta U_f \text{ (corr.)} \}$$

is often relatively small because the $\Delta U \text{ (corr.)}$ terms enter the expression with opposite signs. The individual correction terms may be relatively large and are comprised essentially of the compression energies of the materials in the bomb including the gases, the energies of solution of the gases in the liquid phases present in the bomb and the energy of vaporisation of the water above the bomb solutions required to saturate the gaseous phase. After making the appropriate corrections for the minor energy changes, such as ignition, formation of nitric acid and formation of any carbon residue, the standard molar energy and the standard molar enthalpy of combustion are derived as previously described.

EXPERIMENTAL

APPARATUS

The combustion bomb, figure 1, is a twin-valve bomb, type 1105, Parr Instrument Company, Illinois, USA. It is made of Car-

penter 20 Cb3 stainless steel, has an internal volume of 0.34 dm³ and wall thickness 6.7 mm, sufficient to withstand more than 200 atm

pressure. The bomb head rests on a wide bevelled rim at the top of the bomb body where it is sealed by a rubber O-ring. When the screw cap, H, is tightened, positive metal to metal contact between the bomb head and body ensures the sealing ring to be well protected from the combustion flame. The bomb body has three metal legs, 1 cm high, to allow free circulation of water under the bomb. The bomb head is equipped with two valves, for inlet, A, and for outlet, B. Oxygen

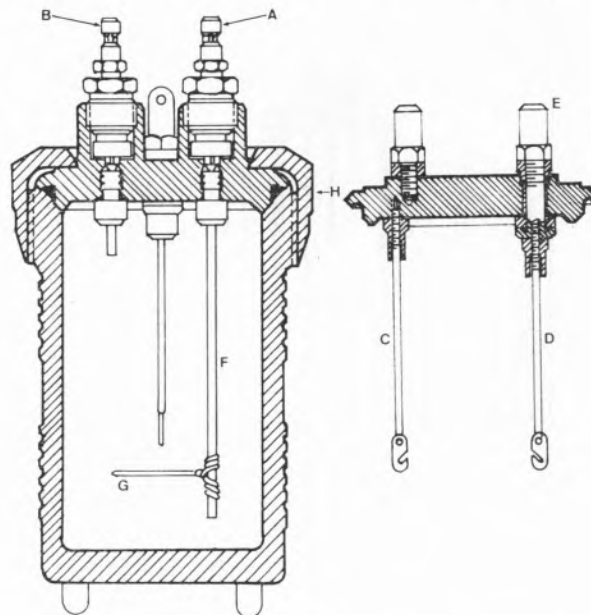


Fig. 1

Combustion Bomb

enters through the tube, F, below the crucible to ensure minimum disturbance of the crucible contents when filling or flushing the bomb. The gas connections are made with snap couplings which slip over the top of the valve

needle stems. The insulated electrode, D, is provided with an external terminal, E; the other electrode, C, is earthed to the bomb head. For ignition, a length of fine platinum wire (0.05 mm diameter) is connected between these electrodes. The sample is placed in a platinum crucible held in the platinum-10% iridium support loop, G, attached to the bottom of the inlet tube.

Figure 2 shows the calorimeter system; the calorimeter can, A, is made of copper and is chromium plated. It consists of a cylinder,

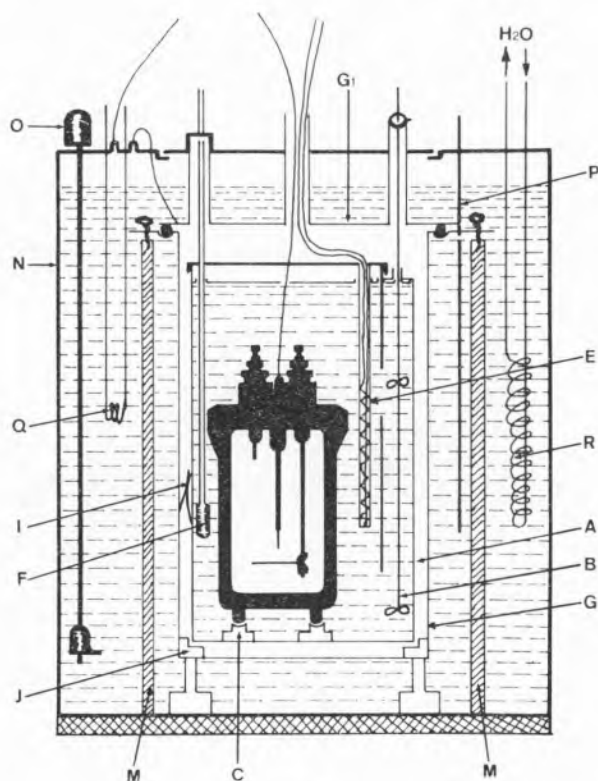


Fig. 2

The Static-Bomb Calorimeter System

14 cm diameter, 26 cm height, fitted with a vertical side tube with openings into the main cylinder at the top and bottom. The stirrer, B, is located in this side tube so that the water in the can is circulated over the bomb. The stirrer has two four-bladed propellers, is held in a bearing above the side tube and is rotated at 8 Hz using a flexible drive con-

nection to the stirrer shaft from a constant speed induction motor. The tightly fitting lid of the can is also made of chromium-plated copper and contains a small hole for the ignition lead sealed with a rubber gasket and a larger hole to admit the quartz thermometer. A copper tube, 1.5 cm diameter, 18 cm length, is attached to the underside of the lid and holds the calorimeter heater, E, a 320 Ω resistance. The bomb is held in a fixed central position in the can using the brass support, C, which rests on the bottom of the can.

The isothermal jacket, G, has the same shape as the calorimeter can but is 2 cm larger in overall dimensions to provide a uniform 1 cm air gap for all surfaces. The calorimeter can is centrally secured in the jacket by supporting it on three Perspex feet, J, 1 cm high, fixed at the bottom of the well. A small steel spring, I, placed between the calorimeter and the jacket provides the earth return for the ignition circuit. The jacket lid, G₁, is made watertight by an O-ring seal and is provided with three tubes, one for the quartz thermometer, F, one for the calorimeter stirrer shaft and one for the electrical leads to the calorimeter. The jacket is placed inside a cylindrical tank, N, diameter 40 cm, height 40 cm, which contains ca. 40 dm³ of water. The jacket is positioned vertically using two screws attached to the metal pillars, M; thus after assembly the jacket is submerged in the thermostatted water. The water in the tank is circulated by a centrifugal pump, O, and the temperature is controlled at ca. 301.5 K to $\pm 10^{-4}$ K with a temperature controller, Tronac PTC 41, by means of a probe, P, a heater, Q, and a cooling coil, R.

PROCEDURE

The solid sample is pelleted and weighed in the platinum crucible. A cotton thread fuse is attached to the platinum ignition wire and placed in contact with the pellet. 1 cm³ of water is added to the bomb which is then twice filled with oxygen to 10 atm and the

pressure released before filling to 30 atm at room temperature. The bomb is then lowered on to its stand in the calorimeter to which 3119.6 g of water has been added. After checking for leaks, the calorimeter is finally assembled and placed in the isothermal jacket which is then submerged in the thermostat. The calorimeter temperature is raised to 297.7 K using the calorimeter heater; then the system is allowed to equilibrate for approximately 20 minutes.

The calorimeter temperature was measured to 10^{-4} K at intervals of 20 s using a Hewlett-Packard quartz thermometer (HP-2804A) and recorded by a thermal printer (HP-5150A). The temperature profile for each experiment was divided in the customary manner into a fore-period (ca. 14 min.), main-period (ca. 10 min.) and an after-period (ca. 14 min.). The temperature readings were processed using a Commodore 8096 microcomputer to calculate ΔT_{ad} , the temperature rise that would have occurred in the calorimeter if the system were adiabatic with no work of stirring. The method of calculation was based on that described by Coops, Jessup and Van Nes [8].

The sample was ignited at 298.150 ± 0.002 K: the electrical energy for ignition was determined from the change in potential across a 1400 μ F capacitor when discharged, from an initial voltage of ca. 41 V, through the platinum ignition wire.

After the calorimetric experiment, the apparatus was disassembled and the bomb removed for analysis of the combustion products. The mass of carbon dioxide produced by the combustion was determined in all measurements on compounds and also in some calibration experiments to check the analytical method.

The Pyrex absorption tubes are shown in figure 3. They consist of two parts, the absorption body and the cover: aluminium cones are sealed into the sockets at the ends of the tubes using epoxy resin. The cones are equipped with O-rings so that the tubes can be connected in series with greaseless gas-tight joints. The body of the tube is

packed with Carbosorb (B.D.H. 12-20 mesh) contained within pads of glass wool. As Carbosorb expands on absorption of carbon dioxide, a thin glass wool rope is threaded through the centre of the absorbent to prevent blockage. The cover tubes are filled with magnesium perchlorate (B.D.H. 14-22 mesh)

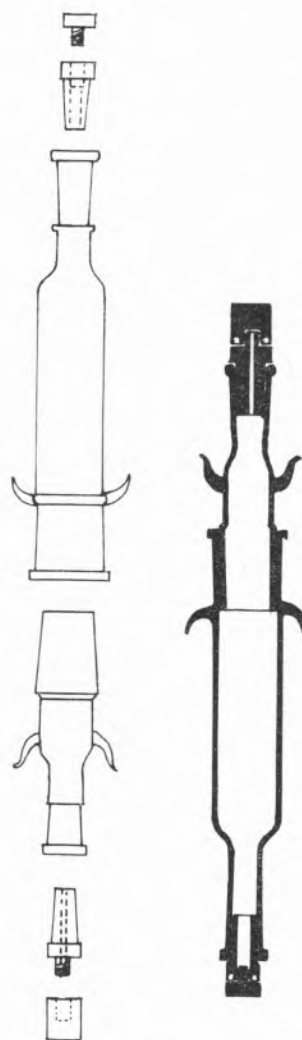


Fig. 3

Carbon Dioxide Absorption Tube

again between glass wool pads, to absorb the water liberated when Carbosorb absorbs carbon dioxide. The two parts of the absorption tube are joined by a cone and socket sealed with Apiezon wax.

Before use the absorption tubes are flushed with oxygen and all weighings are made with oxygen in the tubes. The tubes are weighed on an analytical balance to $\pm 10^{-5}$ g and remain on the balance for 30 min. to attain equilibrium. The bomb exit gases are discharged at ca. $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ at atmospheric pressure through a large drying tube containing magnesium perchlorate before entering the absorption tubes. When the pressure in the bomb has fallen to atmospheric, the bomb is then flushed with oxygen at ca. $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ for 30 min. to collect the remaining carbon dioxide. The tubes are sealed and left overnight before reweighing. The mass of carbon dioxide is calculated from the increase in weight of the tubes by multiplying by the factor 1.0045, previously derived by Rossini [13].

The bomb is then opened and the interior surfaces checked for signs of carbon deposits; if these are observed the experimental result is discarded. If a small residue of carbon is present in the crucible, it is determined from the change in weight on heating the crucible to red heat.

The bomb top, fittings and interior walls are washed with distilled water and the nitric acid determined by titration of the washings with NaOH (0.04 mol dm^{-3}) using methyl red indicator.

CALIBRATION

The energy equivalent of the calorimeter was determined from the combustion of benzoic acid (B.D.H. Thermochemical Standard, Batch No. 55504/01) having a specific energy of combustion under standard bomb conditions of $-\Delta U_c / (\text{J.g}^{-1}) = 26433.9 \pm 3.6$ [14].

The standard bomb conditions refer to combustion under 30 atm of oxygen at 298.15 K when the mass of the sample, m_s , and the mass of water, m_w , added to the bomb are related to the internal volume of the bomb, V , by $m_s/g = m_w/g = 3V/\text{dm}^3$. For small deviations from these conditions, the calorific

value can be calculated from the certificate value of applying a factor f , given by [8]

$$f = 1 + 10^{-6} [20 \{ (P/\text{atm}) - 30 \} + 42 \{ (m_s/g) (\text{dm}^3/V) - 3 \} + 30 \{ (m_w/g) (\text{dm}^3/V) - 3 \} - 45 \{ (T/K) - 298.15 \}]$$

where P is the initial oxygen pressure and T is the temperature to which the combustion reaction is referred. For the average conditions applying to the calibration of this calorimeter, the specific energy of combustion of the benzoic acid is the same as the certificate value.

The total energy equivalent is considered as the sum of two parts, ϵ (calor), the energy equivalent of the standard calorimetric system with the bomb empty and ϵ_c , the energy equivalent of the bomb contents. The combustion reaction is assigned to 298.15 K, and as ignition was carried out at this temperature, ϵ_c refers to the energy equivalent of the bomb contents for the final system and is given by [8]

$$\epsilon_f / (\text{J.K}^{-1}) = 21.0 n_{\text{O}_2} + 4.18 m_w + 2.28 m_s + 0.136 m_{\text{pt}}$$

where n_{O_2} is the number of moles of oxygen initially placed in the bomb and m_{pt} is the mass of the platinum crucible. The energy equivalent is calculated from

$$(\epsilon (\text{calor}) + \epsilon_f) \Delta T_{\text{ad}} = m_s (-\Delta U_c) + \Delta U (\text{cotton}) + \Delta U (\text{HNO}_3) + \Delta U (\text{ign.}) - \Delta U (\text{carbon})$$

where $m_s (-\Delta U_c)$ is the energy of combustion of the benzoic acid pellet, $\Delta U (\text{cotton})$ is the energy of combustion of the cotton thread fuse given by $-m^{\text{III}} (\Delta U_c^{\text{O}}/M (\text{cotton}))$. The cotton thread used has an empirical formula $\text{CH}_{1.686} \text{O}_{0.843}$ and a specific energy of combustion $\Delta U_c^{\text{O}}/M (\text{cotton}) / (\text{J.g}^{-1}) = -16240$ [8]. $\Delta U (\text{HNO}_3)$ is the energy correction for the formation of nitric acid, $\Delta U (\text{ign.})$ is the

electrical ignition energy and ΔU (carbon) is the energy correction associated with a small carbon residue in the crucible. The mass of water added to the calorimeter differed slightly for each experiment resulting in small changes in the total energy equivalent. The average mass of water added was 3119.6 g and the calibration experiments were corrected to give the energy equivalent, ϵ (calor) corresponding to this mass of water. The results of eight calibration experiments

a compound measured using the Porto bomb calorimeter for which the results have been checked by independent measurements using the Manchester bomb calorimeter.

3-Methylcatechol (Lancaster Syntheses Limited) was purified by repeated sublimation *in vacuo* and the purity checked by infrared spectroscopy and C, H microanalyses. The purification process was repeated until the combustion results were consistent and the carbon dioxide recovery ratio was satisfac-

Table 1
Calibration of Porto Static-Bomb Calorimeter

	1	2	3	4	5	6	7	8
m_s (BA)/g	1.15376	1.16269	0.96045	1.03541	0.95964	0.99587	0.94996	0.99770
m^{III} (cotton)/g	0.00550	0.00469	0.00407	0.00534	0.00406	0.00436	0.00451	0.00405
$\Delta T_{ad}/K$	1.92133	1.93515	1.59858	1.72483	1.59726	1.65787	1.58203	1.66062
$\epsilon_f/(J.K^{-1})$	17.4	17.6	17.1	17.3	17.1	17.2	17.1	17.2
Δm (H ₂ O)/g	0.0	0.1	0.2	0.0	0.2	0.3	0.1	0.0
m_s (BA) ($-\Delta U_c$)/J	30498.4	30735.0	25388.4	27369.9	25367.0	26325.1	25111.1	26373.1
ΔU (cotton)/J	89.3	76.2	66.1	86.7	65.9	70.8	73.2	65.8
ΔU (HNO ₃)/J	4.4	2.6	1.7	1.9	1.9	4.0	2.4	2.7
ΔU (ign.)/J	0.5	0.6	0.8	0.6	0.6	0.4	0.5	0.6
ΔU (carbon)/J	0.0	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ϵ (calor)/(J.K ⁻¹)	15905.2	15902.1	15906.8	15902.6	15906.8	15905.8	15903.3	15905.9

are given in table 1, in which the terms are as previously defined and additionally, Δm (H₂O)/g is the deviation of the mass of water added to the calorimeter from 3119.6. The mean value and standard deviation of the mean were

$$\epsilon \text{ (calor)/(J.K}^{-1}\text{)} = 15904.8 \pm 0.7 (\pm 0.004 \%)$$

3-METHYLCATECHOL

The results for 3-methylcatechol are presented here as they constitute one example of

tory. The ratio of the mass of carbon dioxide observed to that calculated from the mass of sample was 0.9996 ± 0.0001 .

The results obtained using the Porto calorimeter are given in table 2. The specific energy of combustion was calculated from

$$\{\Delta U_c^0/M \text{ (compound)}\} = (m')^{-1} \{\Delta U \text{ (IBP)} + \Delta U \text{ (HNO}_3\text{)} + \Delta U \text{ (ign.)} - \Delta U \text{ (carbon)} + \Delta U_{\Sigma} + \Delta U \text{ (cotton)}\}$$

where ΔU (IBP) is the energy change of the isothermal bomb process at 298.15 K. The mean value and the standard deviation of

Table 2
Combustion of 3-Methylcatechol in Porto Static-Bomb Calorimeter

	1	2	3	4	5
m (CO ₂ , total)/g	2.43048	2.64305	2.43874	2.58733	2.62621
m ^I (compound)/g	0.97597	1.06189	0.97990	1.03985	1.05604
m ^{III} (cotton)/g	0.00580	0.00540	0.00465	0.00465	0.00430
ΔT _{ad} /K	1.73636	1.88792	1.74216	1.84861	1.87642
ε _i /(J.K ⁻¹)	16.2	16.3	16.2	16.3	16.3
ε _f /(J.K ⁻¹)	17.6	17.9	17.7	17.8	17.9
Δm (H ₂ O)/g	0.0	0.3	0.1	0.2	0.2
-ΔU (IBP)/J	27648.0	30064.0	27741.1	29437.2	29880.0
ΔU (HNO ₃)/J	3.5	3.2	3.1	4.4	3.0
ΔU (ign.)/J	0.5	0.4	1.1	0.3	0.9
ΔU (carbon)/J	8.3	8.3	5.0	6.6	13.2
ΔU _Σ /J	17.7	19.5	17.7	19.0	19.3
ΔU (cotton)/J	94.2	87.7	75.5	75.5	69.8
-ΔU _c ⁰ /M (compound)/(J.g ⁻¹)	28218.6	28215.3	28215.8	28220.0	28218.9

the mean for the specific energy of combustion was

$$\begin{aligned} \{ -\Delta U_c^0/M (\text{compound}) \} / (\text{J.g}^{-1}) &= \\ &= 28217.7 \pm 0.9 (\pm 0.003 \%) \end{aligned}$$

Combustion measurements were made in Manchester on a sample of 3-methylcatechol purified in the same manner as described above. The calorimeter has been reported [15], and was calibrated using the NBS Benzoic Acid Reference Sample 39i giving ε (calor)/(J.K⁻¹) = 15298.99 ± 0.56 [14]. The results are presented in table 3 in which the terms are as previously defined. The mean value with the standard deviation of the mean was { -ΔU_c⁰/M (compound) }/J.g⁻¹ = 28216.9 ± 1.9 (± 0.007 %), in agreement with the value obtained using the Porto calorimeter.

It is reasonable to accept these two sets of results as representing a single determination

of this energy of combustion, giving a weighted mean value with the standard deviation of the mean, { -ΔU_c⁰/M (compound) }/ (J.g⁻¹) = 28217.4 ± 0.9 (± 0.003 %). Accepting the average error for the calibration of the two calorimeters, ± 0.004 %, and the uncertainty in the certificate value for benzoic acid, ± 0.006 %, a total standard deviation of ± 0.008 % is obtained and in accord with normal thermochemical practice, this is doubled for the standard molar energies and enthalpies of combustion. The relative molar mass of 3-methylcatechol is 124.130 g mol⁻¹; hence -ΔU_c⁰(c)/(kJ.mol⁻¹) = 3502.2 ± 0.5, and -ΔH_c⁰(c)/(kJ.mol⁻¹) = 3505.4 ± 0.5. With ΔH_f⁰(CO₂, g)/(kJ.mol⁻¹) = -393.51 ± 0.13 and ΔH_f⁰(H₂O, l)/(kJ.mol⁻¹) = -285.83 ± 0.04 [16], the standard molar enthalpy of formation of crystalline 3-methylcatechol is derived, ΔH_f⁰(c)/(kJ.mol⁻¹) =

Table 3
Combustion of 3-Methylcatechol in Manchester Static — Bomb Calorimeter

	1	2	3	4
m (CO ₂ , total)/g	2.79184	2.52083	2.72785	2.45187
m ^I (compound)/g	1.12359	1.01400	1.09747	0.98650
m ^{III} (cotton)/g	0.00284	0.00274	0.00267	0.00275
ΔT _{ad} /K	2.07477	1.87363	2.02788	1.82204
ε _i /(J.K ⁻¹)	14.4	14.3	14.4	14.2
ε _f /(J.K ⁻¹)	16.0	15.7	15.9	15.6
Δm (H ₂ O)/g	-0.1	-0.2	0.2	0.1
-ΔU (IBP)/J	31770.6	28689.5	31055.1	27901.7
ΔU (HNO ₃)/J	11.6	11.8	16.3	9.0
ΔU (ign.)/J	1.1	1.1	1.1	1.1
ΔU (carbon)/J	9.9	0.0	0.0	6.6
ΔU _Σ /J	22.1	19.6	21.5	19.0
ΔU (cotton)/J	46.0	44.6	43.3	44.6
-ΔU _c ⁰ /M (compound)/(J.g ⁻¹)	28212.8	28217.4	28222.1	28215.4

= -392.5 ± 1.1. This result together with values for other alkyl-substituted catechols are being separately reported [17].

Received 6 June 1984

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank NATO, Research Grant 1709 (Porto and Manchester Universities) and Junta Nacional de Investigação Científica and Tecnológica, Lisboa (Research contract 220.80.32, Porto University) for financial support. We also thank Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa for partial financial support to a research project of the Chemical Research Centre, Porto University.

REFERENCES

- [1] H.C. DICKINSON, *Bull. Bur. Standards*, **11**, 189 (1915).
- [2] "Experimental Chemical Thermodynamics", Vol. 1, "Combustion Calorimetry", S. Sunner and M. Mansson, I.U.P.A.C., Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [3] R.S. JESSUP, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **21**, 475 (1938).
- [4] E.J. PROSEN, *Nat. Bur. Standards Report No. 1119*, Washington, D.C. (1951).
- [5] G. WADDINGTON, W.N. HUBBARD and D.W. SCOTT, *J. Phys. Chem.*, **58**, 152 (1954).
- [6] A.I. VOGEL, "A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis", p. 641, Longmans, Green and Company, London (1951).
- [7] D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, V.B. PARKER, R.H. SCHUMM, I. HALOW, S.M. BAILEY, K.L. CHURNEY and R.L. NUTTALL, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (1982): supplement no. 2.
- [8] J. COOPS, R.S. JESSUP and K. VAN NES, "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, Chapter 3, F.D. Rossini editor: Interscience, New York (1956).
- [9] E.J. PROSEN and F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **27**, 289 (1941).
- [10] E.J. PROSEN and F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **33**, 255 (1944).

- [11] E.W. WASHBURN, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **10**, 525 (1933).
- [12] W.N. HUBBARD, D.W. SCOTT and G. WADDINGTON, "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, Chapter 5, F.D. ROSSINI, editor: Interscience, New York (1956).
- [13] F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **6**, 19 (1931).
- [14] G. PILCHER, J. BICKERTON and M.D.M.C. RIBEIRO DA SILVA, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 401 (1984).
- [15] J. BICKERTON, G. PILCHER and G. AL-TAKHIN, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 373 (1984).
- [16] CODATA, *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 903 (1978).
- [17] M.D.M.C. RIBEIRO DA SILVA, M.A.V. RIBEIRO DA SILVA and G. PILCHER, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 1149 (1984).

SUMÁRIO

Descreve-se a construção de um novo calorímetro de combustão de alta precisão, com bomba estática, baseado no modelo de Dickinson. O equivalente energético do calorímetro foi determinado com a precisão (desvio padrão da média) de $\pm 0.04\%$, usando a combustão do ácido benzóico (Padrão Termoquímico B.D.H.). Nas medições experimentais, a quantidade de composto queimado é determinada a partir da massa de dióxido de carbono produzido. A energia de combustão padrão do 3-metilcatecol foi determinada no Porto como $-\{\Delta U_c^0/M\}/(J.g^{-1}) = 28217.7 \pm 0.9$ em excelente concordância com o valor obtido em Manchester, em medições independentes de $-\{\Delta U_c^0/M\}/(J.g^{-1}) = 28216.9 \pm 1.9$.

J.C.G. CALADO
J.M.N.A. FARELEIRA
C.A. NIETO DE CASTRO

Centro de Química Estrutural, Complexo I,
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex, Portugal

W.A. WAKEHAM

Department of Chemical Engineering,
Imperial College,
London SW7 2BY, U.K.



REFERENCE STATE IN TRANSIENT THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

A new, unambiguous way of defining the reference temperature, T_r , for the thermal conductivity of fluids measured with the transient hot wire technique is presented. The analysis shows that a previous evaluation of the reference temperature is only exact for a particular set of circumstances which are seldom realized in practice. In extreme cases the two evaluations of the reference temperature can lead to differences of as much as 1 K, causing an uncertainty of about $\pm 0.3\%$ in the absolute values of the thermal conductivity of liquids.

INTRODUCTION

In recent years the transient hot-wire method has emerged as the most accurate technique for the measurement of the thermal conductivity of liquids [1, 2]. However, there remain a small number of minor aspects of the technique which must be considered in order to achieve the highest accuracy under all conditions. Among these is the evaluation of the so called "reference temperature". This is a correction that arises from the variation of the fluid properties with temperature during the measurement. According to this correction the thermal conductivity measured in an experiment is assigned to a reference temperature, T_r , which is different from the equilibrium, initial temperature of the fluid, T_0 . The paper presents a new analysis of this problem leading to an unambiguous way of determining the reference temperature for a certain set of experimental data.

THE REFERENCE TEMPERATURE PROBLEM

The transient hot-wire technique for the measurement of the thermal conductivity of fluids is based on the solution of the Fourier equation

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T \quad (1)$$

subjected to the boundary conditions [3]

$$T(r,t) = T_0 \quad \text{for } t < 0 \quad (2)$$

$$-\frac{q}{4\pi\lambda} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(r \frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad \text{for } t > 0 \text{ and } r = 0 \quad (3)$$

$$T(r,t) = T_0 \quad \text{for } t > 0 \text{ and } r = \infty \quad (4)$$

In equations (1) to (4), T_0 is the equilibrium temperature of the fluid prior to a measurement, q is the heat dissipation per unit length of the wire and ρ , C_p and λ are, the density, heat capacity and thermal conductivity of

the fluid respectively. The solution of this equation yields, for the temperature rise of the fluid at a radial position r_1 ,

$$\Delta T^{id}(r_1, t) = T(r_1, t) - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4kt}{r_1^2 C} \quad (5)$$

where k is the thermal diffusivity of the fluid. To account for unavoidable departures between the ideal model and any real instrument several minor corrections, δT_i , must be added to the measured temperature rise, ΔT_w , of the thin metallic wire (the practical heat source), in order to recover ΔT^{id} so that [3-8]

$$\Delta T^{id} = \Delta T_w + \sum_i \delta T_i \quad (6)$$

However, one of the departures of the real instrument from the ideal model cannot be dealt with in this way. It is an assumption of the ideal model that the physical properties of the fluid are independent of temperature and for real fluids this is not valid. Nevertheless, because of the relatively mild dependence of the properties on temperature, it is possible to represent the properties by linear functions of temperature within the range ΔT . Thus we write

$$\begin{aligned} \lambda(T, \rho) &= \lambda(T_0, \rho_0) (1 + \chi \Delta T) = \\ &= \lambda_0 (1 + \chi \Delta T) \end{aligned} \quad (7)$$

and

$$\begin{aligned} \rho C_p(T, \rho) &= \rho C_p(T_0, \rho_0) (1 + \phi \Delta T) = \\ &= \rho_0 C_{p_0} (1 + \phi \Delta T) \end{aligned} \quad (8)$$

The Fourier equation may then be solved again including the linear dependences subject to the modified boundary conditions

$$\lim_{r \rightarrow 0} (r \frac{\partial T}{\partial r}) = - \frac{q}{2\pi\lambda_0(1 + \chi \Delta T)} \quad (9)$$

The solution is

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{4k_0 t}{r_1^2 C} \right] &= - \frac{q}{4\pi\lambda_0} (\chi - \phi) \ln 4 + \frac{4\pi\lambda_0}{q} \Delta T + \\ &+ \frac{2\pi\lambda_0}{q} \chi (\Delta T)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Thus, owing to the temperature dependence of the fluid physical properties, a small curvature occurs in a plot of $\ln t$ against ΔT . In practice this curvature is so small that it lies within the precision of individual measurements of ΔT and $\ln t$. Furthermore, if the average gradient of the curve, b , between two times t_1 and t_2 is evaluated, it is readily shown from Eq (10) that

$$b = \frac{4\pi\lambda(T_r, \rho_r)}{q} \quad (11)$$

where

$$T_r = T_0 + \frac{1}{2} \{ \Delta T(t_1) + \Delta T(t_2) \} \quad (12)$$

and

$$\rho_r = \rho(T_r, P_0) \quad (13)$$

If it were practicable to determine the mean slope experimentally Eq. (12) would always be exact within the linear approximations (6) and (7). However, in practice the experimental data points ($\Delta T_i, \ln t_i$) are subjected to a linear regression in order to provide a least squares estimate of the slope. In general, this slope must differ from the true mean slope and in such circumstances Eqs (11) and (12) are not exact.

IMPROVED ANALYSIS

In order to provide an improved analysis of the problem of the reference temperature it is necessary to relate the least squares estimate of the slope, obtained by linear regression of a set of N experimental data points, to the thermal conductivity at a specific temperature. In other words, we seek the two points of eq. (10) between which its average gradient is equal to the slope of the experimental linear regression. In order to carry this through we first write the solution (10) in the form

$$\ln t = A + B(\Delta T) + C(\Delta T)^2 \quad (14)$$

If data ($\Delta T_i, \ln t_i$) which conform to this equation are represented by the linear relationship

$$\ln t = A' + B'\Delta T \quad (15)$$

by means of a linear regression, then it is easily shown that the slope B' is equal to the average slope of curve (14) between the points $\Delta T_m(t_m)$ and $\Delta T_n(t_n)$, i. e.

$$B' = \frac{\ln(t_m/t_n)}{\Delta T_m - \Delta T_n} \quad (16)$$

with

$$\Delta T_m = \frac{1}{2} \{ [Y^2 - 4X]^{1/2} - Y \} \quad (17)$$

$$\Delta T_n = -\frac{1}{2} \{ [Y^2 - 4X]^{1/2} + Y \} \quad (18)$$

where

$$X = \frac{(\sum \Delta T_i^2)^2 - \sum \Delta T_i^3 \sum \Delta T_i}{N \sum \Delta T_i^2 - (\sum \Delta T_i)^2} \quad (19)$$

$$Y = \frac{N \sum \Delta T_i^3 - \sum \Delta T_i^2 \sum \Delta T_i}{N \sum \Delta T_i^2 - (\sum \Delta T_i)^2} \quad (20)$$

This average slope then defines a thermal conductivity at a temperature T_r through the equation

$$\frac{\ln(t_m/t_n)}{\Delta T_m - \Delta T_n} = \frac{4\pi\lambda_0}{q} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \chi (\Delta T_m + \Delta T_n) \right\} \frac{4\pi\lambda(T_r, \rho_r)}{q} \quad (21)$$

where

$$T_r = T_0 + \delta T_1^* = T_0 + \frac{1}{2} [\Delta T_m(t_m) + \Delta T_n(t_n)] \quad (22)$$

so that

$$\delta T_1^* = \frac{1}{2} \frac{N \sum (\Delta T_i)^3 - \sum (\Delta T_i)^2 \sum \Delta T_i}{N \sum (\Delta T_i)^2 - (\sum \Delta T_i)^2} \quad (23)$$

The interpretation of this result is made simpler if it is rewritten in the form

$$\delta T_1^* = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\Delta T_i - \Delta T_j)^2}{\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\Delta T_i - \Delta T_j)^2} \frac{1}{2} (\Delta T_i + \Delta T_j) \quad (24)$$

The correction to the equilibrium temperature therefore depends upon the distribution of

the experimental points and is a weighted average of the arithmetic mean of pairs of points with a distribution function

$$\xi(\Delta T_i, \Delta T_j) = (\Delta T_i - \Delta T_j)^2 \quad (25)$$

This makes it clear that when the points are uniformly distributed in ΔT (i.e. $\Delta T_{i+1} - \Delta T_i = \text{constant}$) δT_1^* reduces to

$$\delta T_1^* = \frac{1}{2} (\Delta T_1 + \Delta T_N) \quad (26)$$

involving just the first and last temperature rises observed in a run. It is this result which has been universally employed in the evaluation of the reference temperature to date, even when the distribution of points was not uniform [3].

In many measurements the differences between the reference temperature defined by Eqs. (11) and (22) are very small ($\sim 0.1\text{K}$) [9], and are thus negligible. However, in some measurements made in our laboratory [10, 11] the distribution of points is distinctly non-uniform and a reanalysis shows that the difference between the two reference temperatures can be as large as 1 K. A difference of this magnitude contributes an error of $\pm 0.3\%$ to the reported value of the thermal conductivity. It is therefore important in such cases to employ the proper form of the reference temperature defined by Eq. (22).

REFERENCES

- [1] C.A. NIETO DE CASTRO, W.A. WAKEHAM, 18th International Thermal Conductivity Conference, Rapid City, South Dakota, USA (1983).
- [2] C.A. NIETO DE CASTRO, S.F.Y.LI, G.C. MAITLAND, W.A. WAKEHAM, *Int. J. Therm.* **4**, 311 (1983).
- [3] J.O. HEALY, J.J. GROOT, J. KESTIN, *Physica*, **82C**, 392 (1976).
- [4] C.A. NIETO DE CASTRO, tese de doutoramento. I.S.T. (1977).
- [5] C.A. NIETO DE CASTRO, W.A. WAKEHAM, J.C.G. CALADO, *Rev. Port. Quím.*, **17**, 78 (1975).
- [6] J. KESTIN, W.A. WAKEHAM, *Physica*, **92A**, 102 (1978).

- [7] H.E. KALIFA, J. KESTIN, W.A. WAKEHAM, *Physica*, **97A**, 273 (1979).
- [8] A.A. CLIFFORD, J. KESTIN, W.A. WAKEHAM, *Physica*, **100A**, 370 (1980).
- [9] J.C.G. CALADO, J.M.N.A. FARELEIRA, C.A. NIETO DE CASTRO, W.A. WAKEHAM, *Int. J. Therm.*, **4**, 193 (1983).
- [10] C.A. NIETO DE CASTRO, J.C.G. CALADO, W.A. WAKEHAM, *High Temp.-High Press.*, **11**, 551 (1979).
- [11] C.A. NIETO DE CASTRO, J.C.G. CALADO, W.A. WAKEHAM, *Proc. 7th Symp. Therm. Prop.*, A. Cezairlyan Ed., ASME, N.Y. 1977 p. 730.

RESUMO

Apresenta-se uma nova definição de temperatura de referência nas medidas de condutibilidade térmica de fluidos pelo método do fio aquecido, a qual evita alguma ambiguidade da definição anterior.

A presente análise demonstra que a definição anterior só é exacta em certas condições particulares, raramente conseguidas na prática. Em condições extremas de trabalho as duas análises conduzem a resultados para T_r que podem diferir de 1 K, o que introduz uma incerteza de cerca de $\pm 0,3\%$ nos valores absolutos da condutibilidade térmica de líquidos.

DEREK H.R. BARTON
 WILLIAM B. MOTHERWELL
 M. TERESA BARROS DA SILVA *
 Institut de Chimie des Substances Naturelles
 91190 Gil-Sur-Yvette
 França

Entre os oxidantes mais utilizados em química orgânica encontram-se os derivados de crómio e do manganésio. Contudo, a sua utilização apresenta inconvenientes associados à natureza electrofílica e na intervenção de intermediários formados pela transferência de um simples electrão [1].

Nós prevemos [2] que a conversão de bismuto (V) - bismuto (III) podia funcionar como uma fonte de oxidantes. O mecanismo visualizado (esquema 1) permitia realizar um

CONSTRUCTION, CALIBRATION AND USE OF A NEW HIGH PRECISION STATIC BOMB CALORIMETER

Table 3

Combustion of 3-Methylcatechol in Manchester Static — Bomb Calorimeter

	1	2	3	4
m (CO ₂ , total)/g	2.79184	2.52083	2.72785	2.45187
m ^I (compound)/g	1.12359	1.01400	1.09747	0.98650
m ^{III} (cotton)/g	0.00284	0.00274	0.00267	0.00275
ΔT _{ad} /K	2.07477	1.87363	2.02788	1.82204
ε _i /(J.K ⁻¹)	14.4	14.3	14.4	14.2
ε _f /(J.K ⁻¹)	16.0	15.7	15.9	15.6
Δm (H ₂ O)/g	-0.1	-0.2	0.2	0.1
-ΔU (IBP)/J	31770.6	28689.5	31055.1	27901.7
ΔU (HNO ₃)/J	11.6	11.8	16.3	9.0

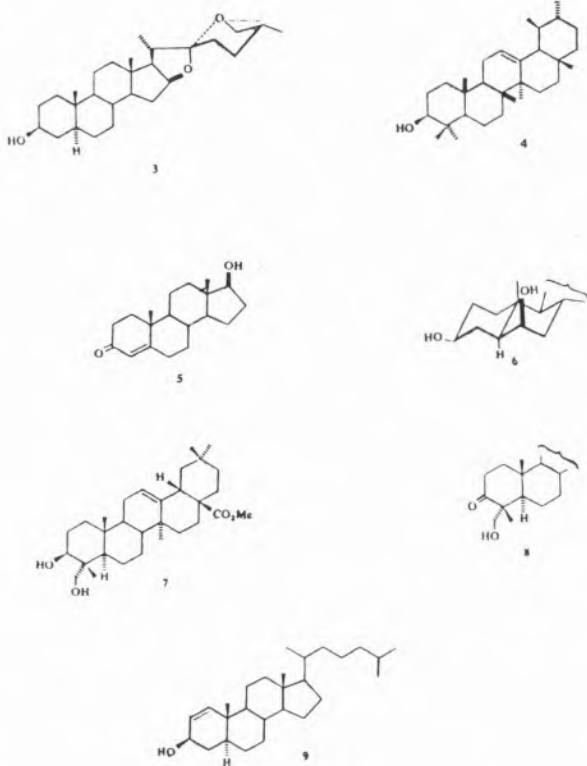
CONSTRUCTION, CALIBRATION AND USE OF A NEW HIGH PRECISION STATIC BOMB CALORIMETER

electrical ignition energy and ΔU (carbon) is the energy correction associated with a small carbon residue in the crucible. The mass of water added to the calorimeter differed slightly for each experiment resulting in small changes in the total energy equivalent. The average mass of water added was 3119.6 g and the calibration experiments were corrected to give the energy equivalent, ε (calor) corresponding to this mass of water. The results of eight calibration experiments

a compound measured using the Porto bomb calorimeter for which the results have been checked by independent measurements using the Manchester bomb calorimeter.

3-Methylcatechol (Lancaster Syntheses Limited) was purified by repeated sublimation in *vacuo* and the purity checked by ir spectroscopy and C, H microanalyses. The purification process was repeated until the combustion results were consistent and the carbon dioxide recovery ratio was satisfac-

reagente, conduz à formação dos compostos carbonílicos correspondentes.



Inicialmente mostrámos que o μ -oxo-bis (clorotrifênilo de bismuto) (**2**) é um bom oxidante em presença de uma base (carbonato ou bicarbonato), igualmente para os álcoois alílicos, benzílicos, primários e secundários (Tabela 1), em condições suaves de pH e temperatura. É de salientar que a oxidação dos álcoois alílicos por este método é um processo particularmente simples. A clivagem de dióis - 1,2 também se processa com altos rendimentos. A oxidação selectiva da metilhederagenina (**7**) em cetona (**8**) [8] sem reacção retroaldol concomitante traduz um melhoramento sobre o método descrito na literatura.

Subsequentemente efectuámos um estudo mais detalhado do reagente (**2**) e dos seus congéneros pentavalentes $\text{Ar}_3 \text{BiX}_2$. Assim, em ausência de outro fenómeno secundário, a comparação dos resultados experimentais

sugeriu-nos que a introdução de substituintes electroattractores sobre o anel aromático conduz a um aumento da velocidade de oxidação, o que está de acordo com a nossa hipótese no que diz respeito à facilidade de perda de um protão (p-tolil: fenil: p-clorofenil: m-nitrofenil = 1: 1,5:6:10). Contudo, nas mesmas condições "standard" que foram utilizadas com o reagente (**2**) foi inicialmente surpreendente observar que, a velocidade da reacção é praticamente independente da natureza do grupo rejeitado na série $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ONO}_2$. Ao contrário, a substituição do carbonato ou bicarbonato pela piridina ou colidina conduz a reacções mais lentas e a uma perda significativa da capacidade oxidante do reagente. O conjunto destas observações levou-nos a postular que o oxidante efectivo em todas estas reacções passa pela formação de um intermediário possuindo um ligante carbonato.

Uma amostra autêntica de carbonato de trifênil bismuto [10] revelou ser um oxidante de carácter electrofílico moderado, altamente selectivo para uma larga variedade de grupos funcionais (Tabela 2). Novamente a oxidação de álcoois alílicos e a clivagem de glicóis ocorre rapidamente e com altos rendimentos. O grupo tiocarbonilo em xantatos, dialquiloaminotiocarbamato, ou em di-t-butilo tiocetona não é afectado. Pelo contrário se o grupo tiocarbonilo se encontra ao lado de uma ligação N-H ionisável, reage com o carbonato de trifênil bismuto. Assim a oxidação do monoariltiocarbamato (**12**) deu o dissulfureto (**13**). Apesar de ter sido observada a clivagem da ligação C-C com a formação de benzaldeído na tentativa de oxidação de efedrina (**10**), a oxidação do derivado acetamida deu a cetona correspondente. A oxidação competitiva dum álcool alílico na presença dum tiol é sem precedente. O facto de compostos tais como anilina, dimetilanilina, pirrolidina, indole e 3-pirrolidina-colesta 3,5-dieno serem inertes nas condições "standard" de utilização do reagente pode ser aplicado na síntese de produtos naturais complexos.

Tabela 1

Oxidação do grupo hidroxilo pelo μ -oxo-bis (clorotrifetil bismuto)

Alcool	Tempo/h	Temp./°C	Base	Produto	Rend./%
PRIMÁRIO					
1-Pentanol ^s	6	60	A	Pentanal (^a)	79
SECUNDÁRIO					
Colestanol	30	21	B	Colestanona	75
Tigogenina ^s (3)	4	60	A	Tigogenona	80
α -Amyrine ^s (4)	15	21	B	α -Amyrona	86
Testosterona (5)	4	60	A	Androsta-4-eno-3,17-diona	88
Colestano-3,6-diól (6)	15	21	B	Colestano-3 -ol-6-ona	50
				Colestano-3,6 diona	25
PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO					
Metilhederagenina ^s (7)	24	21	B	Metilhederagenona (8)	36
BENZÍLICO					
Alcool Benzílico	15	21	B	Benzaldeído (^a)	82
Alcool p-nitrobenzílico	1	60	A	p-nitrobenzaldeído (^a)	87
Alcool anisílico	1	60	A	Anisaldeído (^a)	75
ALÍLICO					
Colesta-1-eno-3 -ol (9)	6	21	B	Colesta-1-eno-3-ona	85
Colesta-4-eno-3 -ol	6	21	B	Colesta-4-eno-3-ona	89
(-)-Carveol	6	21	B	Carvone (^a)	84
Alcool crotilico	5	60	A	Crotonaldeído (^a)	76
Alcool cinâmico	15	21	B	Cinamaldeído (^a)	83
Geraniol	15	21	B	Geranial (^a)	95
Alcool da vitamina A ^s	15	21	A	Aldeído da vitamina A (^a)	68
CLIVAGEM DE α-GLICÓIS					
Meso-hidrobenzoína	3	21	B	Benzaldeído (^a)	80
1,2,5,6-Di-0-isopropilideno-D-Manitol	0,25	60	A	2,3-isopropilideno-D-gliceraldeído	76

(^a) Isolado como derivado 2,4-dinitrofenilhidrazona.

A Bicarbonato de sódio.

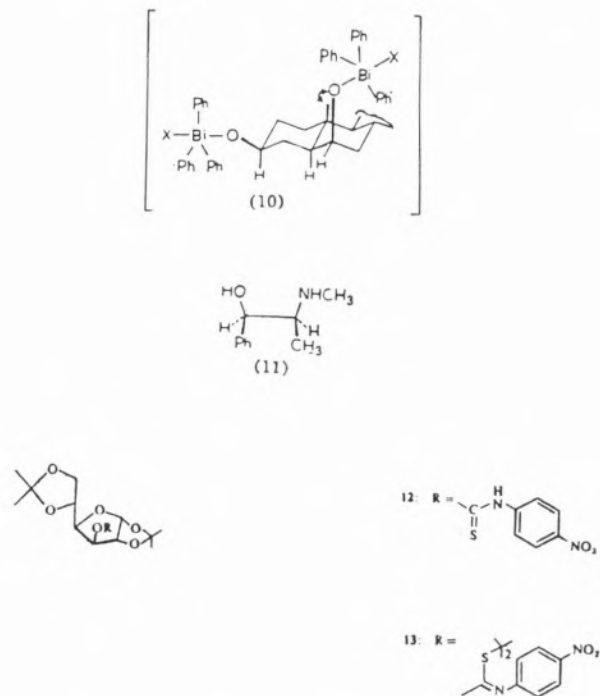
B Carbonato de potássio.

Algumas observações de interesse mecânico merecem ser comentadas. A oxidação selectiva do grupo 6β -OH estéreo-bloqueado em colestane- 3β , 6β -diól (**6**) sugere que a etapa determinante da velocidade de oxidação

de um grupo hidróxido é a decomposição de um intermediário do tipo (**10**).

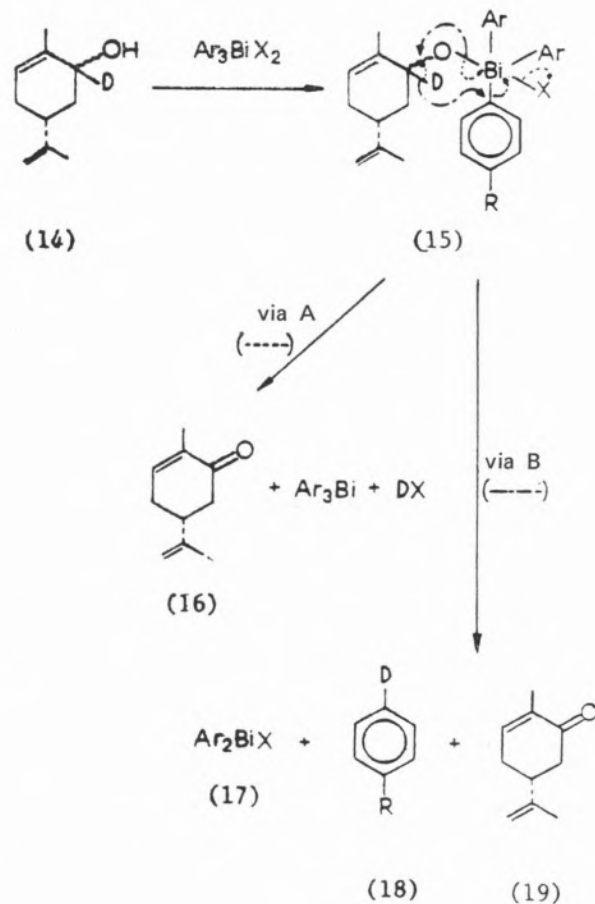
Se o mecanismo anteriormente proposto fosse inteiramente correcto o rendimento de trifetilbismuto recuperado após oxidação

seria comparável com o do substrato orgânico, pois que mostrámos que o trifenilbismuto é estável nas condições da reacção. Contudo, sem nenhuma excepção, os rendimentos em trifenilbismuto são muito inferiores



res aos do produto oxidado. Observámos também uma variação significativa de acordo com a natureza do grupo rejeitado. Assim foi de interesse examinar a mistura reacional directamente por espectrometria de NMR. A oxidação de (-)-carveol com dibenzoato de trifenilbismuto em clorofórmio deuterado contendo tetrametilguanidina resultou no crescimento de um singuleto aromático (δ 7,24), de desvio químico análogo ao do benzeno. Por repetição da experiência usando dibenzoato de tri-p-tolilbismuto em tetrametilguanidina como solvente foi possível isolar tolueno. Finalmente, oxidação de carveol deuterado (14) com carbonato de tri-p-metóxilfenilbismuto forneceu exclusivamente p-deuterioanisol [8]. Tornou-se assim evidente que, a clivagem da ligação bismuto-aryl resulta em duas vias competitivas

(A e B) a partir do intermediário orgânico de bismuto (esquema 2).



Esquema 2

A intervenção eventual de radicais durante a formação de Ar-H parece muito pouco provável pois que a adição de nitrosobenzeno não altera o curso de uma oxidação típica. O mecanismo da clivagem dos glicóis é completamente diferente. A rutura do cis-1,2-ciclohexanediol é consideravelmente mais rápida que a do isómero trans e os rendimentos em trifenilbismuto recuperado são essencialmente quantitativos em todos os casos estudados. Estes resultados sugerem a formação preferencial de um intermediário orgânico de bismuto cíclico, o qual se decompõe com formação exclusiva de trifenilbismuto. Um ciclo catalítico para a clivagem dos α -glicóis é portanto uma possibilidade

Tabela 2

Selectividade do grupo funcional na oxidação com carbonato de trifetil bismuto

Substrato	Tempo/h	Temp./°C	Produto	Rend./%
ALCOOL ALILICO				
(-)-Carveol	1,5	40	(-)-Carvone	84
Colesta-4-eno-3-ol	18	20	Colesta-4-eno-3-ona	97
Geraniol	2,5	40	Geraniol (*)	95
SELECTIVIDADE				
Androsta-4-eno-3, 17-diol	43	20	Testosterona	51
			Androste-4-eno-3,17 diona	15
			Androste-4-eno-3,17 diol	22
Colestano-3 -ol (1 equiv.) + Colestano-4-eno-3-ol (1 equiv.)	5,5	40	Colestano-3 -ol	80
			Colesta-4-eno-3-ona	89
Tiofenol (1 equiv.) + Colesta-4-eno-3 -ol (1 equiv.)	24	20	Colesta-4-eno-3-ona	76
Iso-butil-tiol (1 equiv.) + Colesta-4 eno-3 -ol (1 equiv.)	23	40	Colesta-4-eno-3-ona	95
Pirrolidina (1 equiv.) + (-)-Carved (1 equiv.)	18	20	(-)-Carvone	87
Índole (1 equiv.) + (-)-Carveol (1 equiv.)	24	24	(-)-Carvone	80
N-Acetilfedrina	18	40	N-Acetil- α -metil-amino-propiofenona	75
Efedrina	1,5	40	Benzaldeído (*)	100
TIOIS				
Tiofenol	18	20	Difenildissulfureto	70
orto-Tiocresol	3	20	Di-orto-toluil-dissulfureto	90
para-tiocresol	3	20	Di-para-toluil-dissulfureto	89
Oxima de 5- α -Colestano-3 ona	15	20	5 α -Colestano-3-ona	60
Hidrazona de benzofenona	5	20	Difenildiazometano	97
Hidrazobenzeno	1,5	20	Azobenzeno	90
Fenilhidrazotrifetilmetano	4	20	Fenilazotrifetilmetano	89
1,2,5,6-di-0-isopropilideno-3(N-4-nitrofeniltionocarbamato) α -D-Glucosano (12)	17	40	Dissulfureto (13)	81
CLIVAGEM DE GLICÓIS				
cis-Ciclohexano 1,2-diol	2	40	1,6-Hexanedial	100
meso-Hidrobzoína	1,5	40	Benzaldeído	97
1,2,5,6-di-0-isopropilideno D-Manitol	2	40	2,3-0-isopropilideno α -D-Gliceraldeído	89

Os compostos seguintes não foram oxidados pelo reagente, (composto, temperatura, tempo). Fenilhidrazona de benzofenona, 40,24; 2,4 Dinitrofenilhidrazona de benzofenona, 40, 24; Semicarbazona de benzofenona, 20, 72; Tosilhidrazona de 5 α -colestano-3-ona, 20, 24; Tro-0-acetil glucal, 20, 24; Anilina, 20, 18; N, N-dimetilanilina, 20, 24; 3-Pirrolidina-colesta-3,5 dieno, 20, 24; di-t-butil tiocetona, 40, 16; Xantato de S-metil 3-Colestano, 40, 24; tiocarbamato de N, N dietil 3 β -colestano, 40, 24.

(*) Isolado como derivado 2,4 dinitrofenilhidrazona.

Tabela 3

Clivagem da meso-hidrobenzoína catalisada pelo trifenil bismuto

Trifenil bismuto n.º de Equiv.	Benzaldeído Rend. %			
	Peróxido de hidrogénio (3 Equiv.) + NaCO ₃ (9 Equiv.)	Tempo (H)	T-butil hidroperóxido (3 Equiv.)	Tempo (H)
1,0	98	1	93	2,5
0,5	—	—	93	2,5
0,25	94	1	90	16
0,1	73	2	84	16
0,05	70	16	—	—

prática. Estudos preliminares (Tabela 3) indicam que a ruptura da hidrobenzoína pelo peróxido de hidrogénio na presença de bicarbonato de sódio ou por t-butil hidroperóxido pode ser catalisada por trifenilbismuto.

Em resumo, os resultados indicados constataam que os reagentes de bismuto V são oxidantes estequiométricos, altamente selectivos e compatíveis com vários grupos funcionais. Do ponto de vista prático, condições anidras não são necessárias. Assim, os compostos de Bi (V) constituem reagentes muito úteis em síntese orgânica.

Recebido 23.Maio.1984

REFERÊNCIAS

- [1] J. ROČEK, A.E. RADKOWSKI, *J. Am. Chem. Soc.* (1968), **90**, 2986; P.M. NAVE, W.S. TRAHANOVSKY, *Ibid* (1970), **92**, 1120.
- [2] D.H.R. BARTON, J.P. KITCHIN, W.B. MOTHERWELL, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1978), 1099; D.H.R. BARTON, D.J. LESTER, W.B. MOTHERWELL, M.T.B. PAPOULA, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1979), 705; *Ibid. Chem. Comm.* (1980), 246.
- [3] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Band 47, Bismuth-organische Verbindungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- [4] W. RIGBY, *J. Chem. Soc.* (1950), 1907; C.J.W. BROOKS, J.K. NORZYMBERKI, *Biochem. J.* (1953), **55**, 371.
- [5] W. RIGBY, *J. Chem. Soc.* (1951), 793.
- [6] R.H. REITSEMA, *J. Am. Chem. Soc.* (1957), **79**, 4465.
- [7] R.G. GOEL, H.S. PRASAD, *J. Organometal. Chem.* (1972), **36**, 323.
- [8] D.H.R. BARTON, J.P. KITCHIN, D.J. LESTER, W.B. MOTHERWELL, M.T.B. PAPOULA, *Tetrahedron* (1981), **37**, 73.
- [9] W.A. JACOBS, *J. Biol. Chem.* (1925), **63**, 631.
- [10] R.G. GOEL, H.S. PRASAD, *Can. J. Chem.* (1967), **32**, 2531.

H. J. CHAVES DAS NEVES *

J. S. MARQUES VITAL

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
2825 Monte da Caparica



ISOMERIZAÇÃO HIDRATAÇÃO DO α -PINENO CATALISADA POR RESINAS CATIONICAS DE PERMUTA IÓNICA

I. INFLUÊNCIA DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DO SOLVENTE NA VELOCIDADE DE REACÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS

Quando soluções de α -pineno em acetona aquosa a 93,5 %, 96,0 %, 98,5 % e 99,7 %, são postas em contacto com a resina cationica de permuta iónica Dowex 50W-X8, o α -pineno sofre uma reacção ácido-catalisada de superfície, sendo consumido segundo uma cinética de 1.ª ordem nas condições de equilíbrio. O produto da reacção é uma mistura complexa de álcoois e hidrocarbonetos monoterpénicos, resultantes da ocorrência de duas reacções competitivas: hidratação e isomerização. Os componentes da mistura são os esperados a partir da reactividade de iões em equilíbrio, quer por expansão de anel segundo rearranjos de Wagner-Meerwein, com formação de derivados do bornano e do fenchano, ou por simples abertura do anel ciclopropano para originar derivados do p-mentano. O aumento da concentração em água conduz a uma diminuição do teor em produtos de hidratação, favorecendo a isomerização, com abaixamento da velocidade de conversão. A distribuição de produtos e a velocidade da sua formação é igualmente influenciada pelo grau de hidratação do solvente.

* Autor a quem a correspondência deve ser dirigida.

1 – INTRODUÇÃO

Na presença dos ácidos minerais, o α -pineno reage prontamente, para dar origem a dois tipos fundamentais de produtos: derivados do bornano e fenchano, por expansão de anel segundo rearranjos do tipo Wagner-Meerwein, e derivados do p-mentano por simples abertura do anel ciclobutano. Em condições não aquosas é favorecido o primeiro tipo de produtos enquanto que em presença de água, o segundo tipo de produtos é formado preferencialmente [1].

A reacção de hidratação do α -pineno em solução de acetona aquosa, catalisada por ácido sulfúrico ou ácido perclórico, foi estudada detalhadamente [2]. Como principal produto da reacção em tais condições, forma-se o α -terpineol, acompanhado de quantidades menores de borneol e β -fenchol. Paralelamente, formam-se também apreciáveis quantidades de olefinas monoterpénicas como o terpinoleno e o dipenteno, acompanhadas de quantidades menores de β -pineno, α -terpineno e γ -terpineno [2]. Quando a reacção é levada a cabo em acetona aquosa a 95 %, contendo H_2SO_4 0,073 M, a 75°C, a quantidade de α -fencheno formada é diminuta, aparecendo, porém quantidades apreciáveis de canfeno, cuja concentração chega a atingir os 7 % da mistura [3]. O borneol e o α -fenchol formam-se em quantidades equivalentes, sem que se tenham detectado reacções de desidratação, quer do borneol, quer do isoborneol, levando, assim, os autores a considerar o canfeno como produto primário da reacção, formado directamente a partir do α -pineno [3]. Como consequência da presença da acetona como solvente, o produto aparece contaminado com quantidades apreciáveis de óxido de mesitilo. Na reacção catalisada pelos ácidos minerais em acetona aquosa, a velocidade de reacção é dependente do teor em água, aumentando à medida que se diminui a sua concentração. Em acetona aquosa a 95 %, a reacção catalisada pelo $HClO_4$ 0,0507 M a 75°C, apresenta um valor para a constante de velocidade de 1.ª ordem que é cerca de duas vezes superior ao encontrado para a reacção em

acetona aquosa a 70 %. O teor em álcoois é também superior no primeiro caso [2].

O mecanismo de isomerização sobre catalisadores sólidos em fase de vapor tem sido objecto de vários estudos [5-7]. Em fase de vapor, sobre aluminas ácidas, o α -pineno dá origem a uma mistura de produtos de isomerização, que podem ser interpretados em termos de reacções de um ião carbénio adsorvido à superfície do catalisador. Os produtos de reacção parecem ser determinados pela orientação da dupla ligação à superfície do catalisador durante a protonação. Assim, quando a molécula do α -pineno se orienta à superfície do catalisador, pelo lado da dupla ligação, os produtos bicíclicos e tricíclicos seriam favorecidos, enquanto que a orientação da molécula pelo lado do anel ciclobutano, favoreceria antes a formação de produtos monocíclicos [8].

A natureza ácida do catalisador tem uma nítida influência na selectividade estereoquímica da reacção. Em meios fortemente ácidos os produtos monocíclicos são preferencialmente formados [9].

No presente trabalho, são estudadas as distribuições de produtos em função do teor em água do solvente — a acetona aquosa — e os resultados interpretados em função das relações entre produtos de hidratação e produtos de isomerização, levando em conta, as relações entre os produtos monocíclicos e policíclicos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — INSTRUMENTOS

As análises por c. g. l. foram efectuadas com um instrumento Pye Unicam 204, equipado para cromatografia com coluna capilar, com um repartidor de fluxo e um detector de ionização de chama. Utilizou-se uma coluna capilar de vidro, 35 m \times 0,5 mm d. i., de paredes revestidas com SE-30. Como gás de arrastamento, aplicou-se hidrogénio electrolítico, $\rho = 3,2 \text{ kg/cm}^3$. Repartição de fluxo: 1:64. A temperatura foi programada como se segue: Temperatura inicial 80°C, isotérmica

por 5 min., aumento linear de temperatura de 1°/min. até 190°C. Atenuação 1:64. U = 25,4 cm/seg.

Os resultados foram obtidos com um integrador-computador do tipo SP 4.100, utilizando o n-nonano como padrão interno, adicionado em quantidade conhecida à solução de α -pineno antes de iniciada a reacção. A identificação dos picos foi conseguida através de ensaios de CG/EM [10]. As reacções foram efectuadas à temperatura constante de 60°C \pm 2°C, num banho de água termostatado. A mistura foi mantida em agitação mecânica, por acção de um motor de agitação Heildolf a 60 r.p.m.

2.2 — REAGENTES

O α -pineno foi adquirido à Firma Terpex. É um produto industrial contendo 98,6 % de α -pineno, 1,1 % de canfeno e 0,3 % de β -pineno, tal como determinado por c. g. l.

A acetona p. a. foi adquirida à Firma Merck (Darmstadt) e foi utilizada como solvente, após adição da quantidade adequada de água desionizada necessária à obtenção de soluções de concentração desejada, entrando em linha de conta com os 0,3 % de água contidos no reagente inicial.

O padrão n-nonano foi adquirido à Firma Alltech Associates (padrão para c. g. l.). A resina Dowex 50W-X8, 20-40 mesh sob a forma H⁺ foi comprada à BDH.

2.3 — PREPARAÇÃO DA RESINA

A resina é imersa em água desionizada durante 24 horas, a fim de atingir o grau máximo de hidratação. Em seguida, é lavada com porções sucessivas de água, álcool e acetona até o efluente aparecer incolor. Após lavagem, a resina é tratada com um volume três vezes superior de NaOH 1M, durante cerca de 20 min., com agitação ocasional. Recolhe-se a resina por filtração por sucção e repete-se o tratamento por mais três vezes. Lava-se com água até pH neutro. O processo é novamente repetido nos mesmos moldes

com uma solução 1 M de HCl. A resina neutra, é lavada com acetona e seca, primeiro por sucção e, depois, ao ar.

2.4 – TITULAÇÃO DA RESINA

Cerca de 2 ml de resina húmida, obtida a partir da resina seca por imersão em água durante 24 horas, são tratados com 100 ml de NaOH 0,1 M durante 20 min. A solução alcalina é filtrada para um balão volumétrico de 250 ml através de funil de vidro sinterizado. A resina é lavada com 50 ml de álcool para remover o excesso de álcali, e o líquido de lavagem adicionado ao conteúdo do balão. Completa-se com água o volume de 250 ml. Aliquotas de 50 ml são tituladas com uma solução 0,1 M de HCl, sendo o ponto de viragem determinado potenciométricamente.

3 – RESULTADOS

A reacção de isomerização do α -pineno em presença de catalisadores ácidos, é um processo bem conhecido, quer em solução homogénea na presença de soluções aquosas de

ácidos minerais [1-4], quer em fase de vapor sobre catalisadores sólidos [5-7].

No presente trabalho, foi estudada a reacção de isomerização do α -pineno em soluções de acetona aquosa, sobre uma resina de permuta iónica do tipo ácido forte. Utilizou-se a resina sulfónica Dowex 50W-X8, em contacto com soluções de α -pineno em acetona aquosa a 93,5 %, 96,0 %, 98,7 % e 99,7 % (p/p).

Quando soluções 1,4 M de α -pineno nos solventes referidos são tratadas a uma temperatura constante de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, com uma quantidade de resina correspondente a 0,9 moles de α -pineno por equivalente, obtém-se um produto complexo, fundamentalmente constituído por dois tipos de produtos: derivados do bornano e do fenchano por rearranjo do esqueleto carbonado do tipo Wagner-Meerwein com expansão de anel, e derivados do *p*-mentano por simples abertura do anel ciclobutano. Aparecem, ainda, em quantidades menores, produtos como o triciclono, o *p*-cimeno e vestígios de isopropeniltolueno (Tabela 1).

Tabela 1

Isomerização do α -pineno, em acetona aquosa de diversas concentrações, catalisada pela resina cationica Dowex 50W-X8 ($60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Composição do produto de reacção na zona de maior concentração em álcoois, depois de corrigida para a quantidade de α -pineno não consumido.

Conc. acetona aquosa (% p/p)	99,7	98,7	96,0	93,5
Conversão de α -pineno (%)	38	33	18,5	22,5
Dipenteno	18,4	17,0	14,6	17,5
Terpinoleno	16,6	15,7	14,0	16,6
Canfeno *	17,0	16,0	17,0	17,9
α -Terpineno	2,3	1,2	0,9	1,0
γ -Terpineno	2,0	1,2	0,9	1,0
β -Fenchol	4,0	4,0	3,8	3,8
Isoborneol	1,5	2,2	1,1	1,0
Borneol	2,7	2,8	2,2	2,4
<i>p</i> -Cimeno	0,4	0,3	0,3	0,3
1,4-Cineol	0,8	0,3	—	0,1
α -Fenchol				
Cânfora	1,1	1,2	0,7	0,7
β -Terpineol				
β -Pineno *	0,3	0,3	1,0	0,2
Triciclono	0,5	0,4	0,5	—
α -Terpineol	31,8	39,2	37,8	39,4
Razão álcoois/Hidrocarbonetos	0,91	1,04	0,99	0,93
Tempo de reacção (horas)	10	11	14	17

* Após correcção para o canfeno e β -Pineno presentes no α -pineno como impurezas.

Durante a reacção, as proporções relativas dos vários produtos evoluem de modo característico, dando origem a curvas de distribui-

ção de produtos como as representadas na fig. 1. Estas curvas são obtidas por representação gráfica da variação da concentração

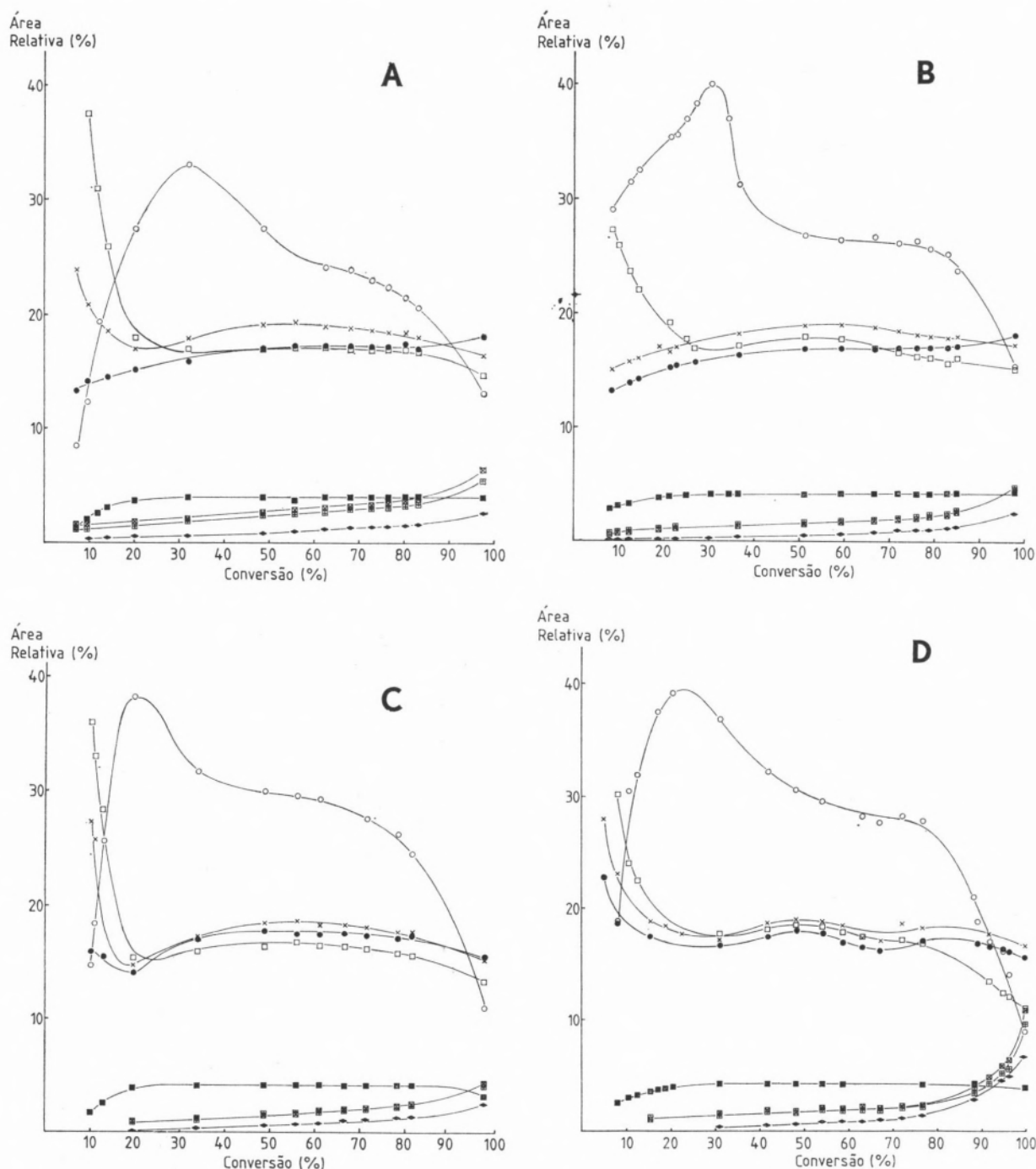


Fig. 1

Curvas de distribuição de produtos em função da percentagem de conversão de α -pineno. A — Acetona aquosa 99,7 % (p/p); B — Acetona aquosa 98,7 %; C — Acetona aquosa 96,0 %; D — Acetona aquosa 93,5 %. \circ — α -Terpineol; \square — Canfeno; \times — Dipenteno; \bullet — Terpinoleno; \blacksquare — β -Fenchoil; \boxtimes — α -Terpineno; \boxplus — γ -Terpineno; \blacklozenge — 1,4-Cineol.

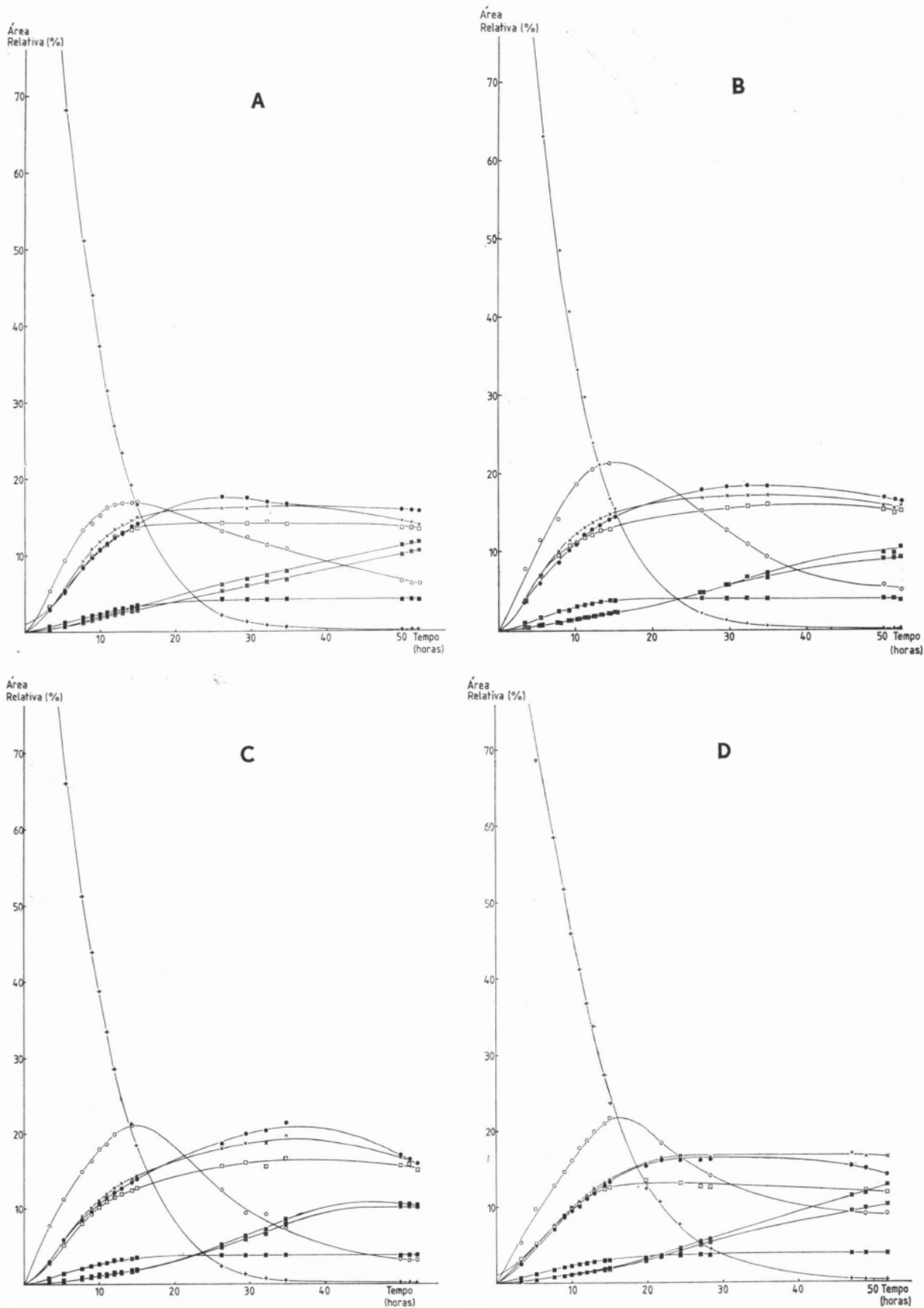


Fig. 2

Curvas cinéticas correspondentes aos produtos de maior expressão quantitativa, na isomerização do α -pineno em acetona aquosa a 60°C sobre resina Dowex 50W-X8. A — Acetona aquosa a 99,7 %; B — Acetona aquosa a 98,7 %; C — Acetona aquosa a 96,0 %; D — Acetona aquosa a 93,5 %; + — α -Pineno; ○ — α -Terpineol; × — Dipenteno; ● — Terpinoleno; □ — Canfeno; ■ — β -Fenchol; ⊠ — α -Terpineno; ⊞ — γ -Terpineno.

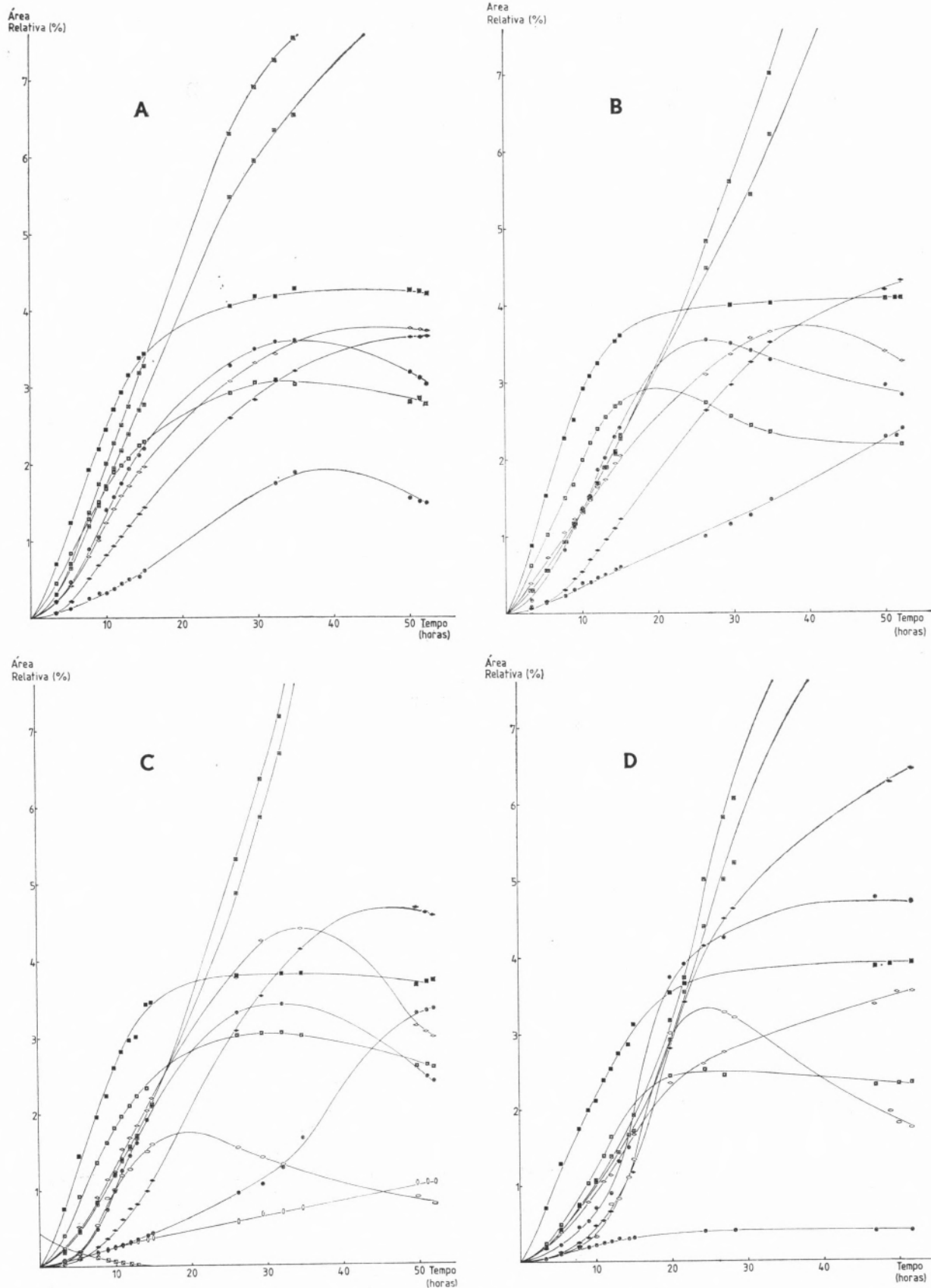


Fig. 3

Curvas cinéticas correspondentes aos produtos de menor expressão quantitativa, na isomerização do α -pineno em acetona aquosa, a 60°C, sobre resina Dowex 50W-X8. A—Acetona aquosa a 99,7 %; B—Acetona aquosa a 98,7 %; C—Acetona aquosa a 96,0 %; D—Acetona aquosa a 93,5 %; \square — α -Terpineno; \oplus — γ -Terpineno; \blacksquare — β -Fencol; \blacklozenge —Isoborneol; \blacklozenge —1,4-Cineol; \oplus —Cânfora + α -Fencol + β -Terpineol; \square —Borneol; \circ — γ -Terpineol; \otimes —p-Cimeno; \emptyset —Triciclono; \square — β -Pineno.

relativa de cada componente da mistura em função da percentagem de α -pineno convertido. O estudo da variação da concentração de cada um dos componentes da mistura reaccional em função do tempo de reacção, dá origem a curvas cinéticas típicas, como as representadas na fig. 2 para os componentes de maior expressão quantitativa. Na fig. 3 estão representadas as curvas cinéticas para os componentes menores.

A fig. 4 mostra a variação do logaritmo da concentração do α -pineno, expressa em moles/litro, em função do tempo. Entre valores de $\log C$ de -1 a -5, aquela variação é linear, indicando uma cinética de 1.^a ordem para a conversão do α -pineno dentro daquela zona

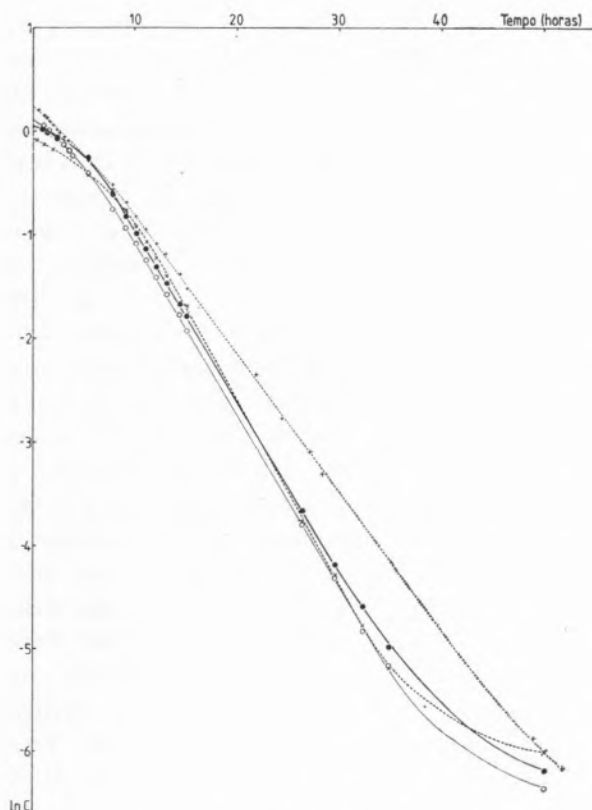


Fig. 4

Varição do logaritmo da concentração do α -pineno com o tempo de reacção, na isomerização sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. ● — Acetona aquosa 99,7 %; ○ — Acetona aquosa 98,7 %; × — Acetona aquosa 96,0 %; + — Acetona aquosa 93,5 %.

de concentrações. Com base nestes valores as constantes de velocidade de 1.^a ordem foram calculadas, para cada um dos sistemas de solventes utilizados e os valores obtidos constam da Tabela 2.

Tabela 2

Constantes de velocidade de 1.^a ordem para a conversão de α -pineno em diversas concentrações de acetona aquosa (60°C \pm 2°C) catalisada pela resina catiónica Dowex 50W-X8.

Acetona Aquosa (%, p/p)	$k \times 10^3 \cdot \text{min}^{-1}$
99,7	2,75
98,7	2,77
96,0	2,97
93,5	2,23

A análise dos valores de k obtidos mostra que o grau de hidratação do solvente influencia claramente a velocidade de reacção: o valor da constante de velocidade diminui com o aumento do teor em água. Esta influência é mais aparente quando a concentração em água no solvente ultrapassa os 1,3 %. Também a relação entre os produtos de hidratação e os produtos de isomerização expressa pelo quociente das concentrações de álcoois totais/hidrocarbonetos totais, é dependente do teor em água no solvente.

Tabela 3

Valores da relação álcoois totais/hidrocarbonetos totais (depois de corrigidos para o α -pineno não consumido) no ponto de máxima concentração em álcoois, na reacção de hidratação do α -pineno em acetona aquosa, catalisada pela resina catiónica Dowex 50W-X8.

Acetona Aquosa (%, p/p)	Relação Álcoois/Hidrocarbonetos
99,7	0,91
98,7	1,04
96,0	0,99
93,5	0,93

Pelos valores apresentados na Tabela 3 pode verificar-se que um aumento da concentração em água não conduz a um aumento do teor em produtos de hidratação, antes se verificando a relação inversa. O teor em álcoois totais aumenta à medida que se passa de acetona a 93,5 % para acetona a 98,7 % (fig. 5) para o que contribuem claramente

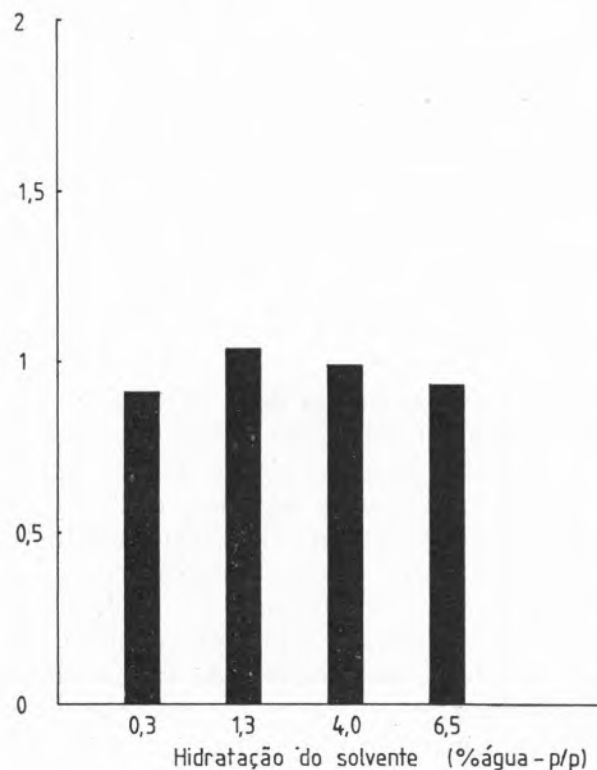


Fig. 5

Varição da relação álcoois totais/hidrocarbonetos totais com o grau de hidratação do solvente, na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C.

as maiores velocidades de formação de álcoois bicíclicos, nomeadamente do borneol, isoborneol e β -fenchol a níveis de hidratação mais baixos (fig. 6). A velocidade de formação do canfeno é igualmente influenciada pelo grau de hidratação do solvente (fig. 7).

A determinação da actividade da resina, antes da reacção e após total consumo do α -pineno, mostra que aquela não é significa-

tivamente afectada, evidenciando a sua acção catalítica (Tabela 4).

Tabela 4

Actividade da resina catiónica Dowex 50W-X8, antes e após a reacção de hidratação do α -pineno em acetona aquosa (60°C \pm 2°C).

Acetona Aquosa (%, p/p)	Actividade da Resina (meq/g)	
	Depois da Reacção	Antes da Reacção
99,7	2,5	2,9
98,7	2,8	2,9
96,0	2,4	2,9
93,5	2,6	2,9

Pelo exame das curvas cinéticas (figs. 2 e 3) verifica-se que, para todas as composições de solvente, há um padrão comum, no que se refere à variação da concentração dos produtos de reacção à medida que a transformação do α -pineno progride. O comportamento dos produtos de hidratação monocíclicos tem como característica comum, o facto de estes atingirem, ao fim de um determinado tempo, uma concentração máxima, sofrendo seguidamente uma queda progressiva de concentração. Este fenómeno é particularmente evidente no caso do α -terpineol. Num estado inicial da reacção, o α -terpineol forma-se com uma velocidade relativa elevada, aumentando paulatinamente a sua contribuição para a composição da mistura até atingir um ponto máximo cuja posição varia com a composição do solvente. Este máximo constitui um ponto de inflexão na curva cinética, a partir do qual se verifica uma queda de concentração acentuada. Produto principal da reacção na fase inicial, o α -terpineol desce bruscamente para concentrações da ordem dos 10 % a níveis elevados de conversão. Embora, como atrás referido, este padrão de comportamento seja comum a todos os tipos de solvente ensaiados, a velocidade de consumo do α -terpineol não é idêntica, sendo máxima para o caso da acetona aquosa a 96 % e mínima para o caso do sol-

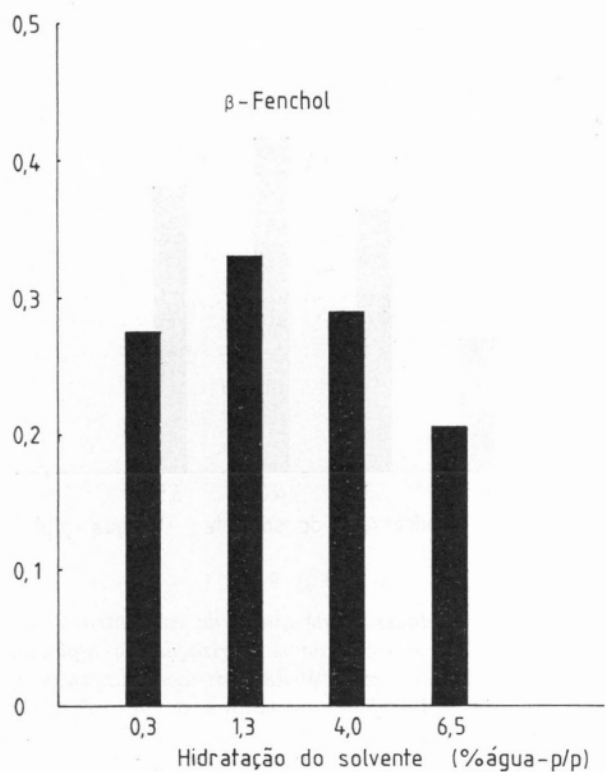
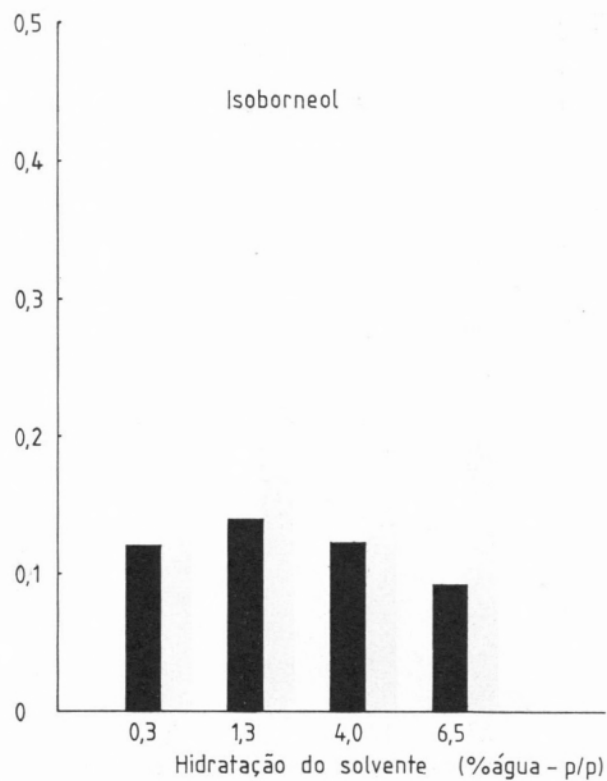
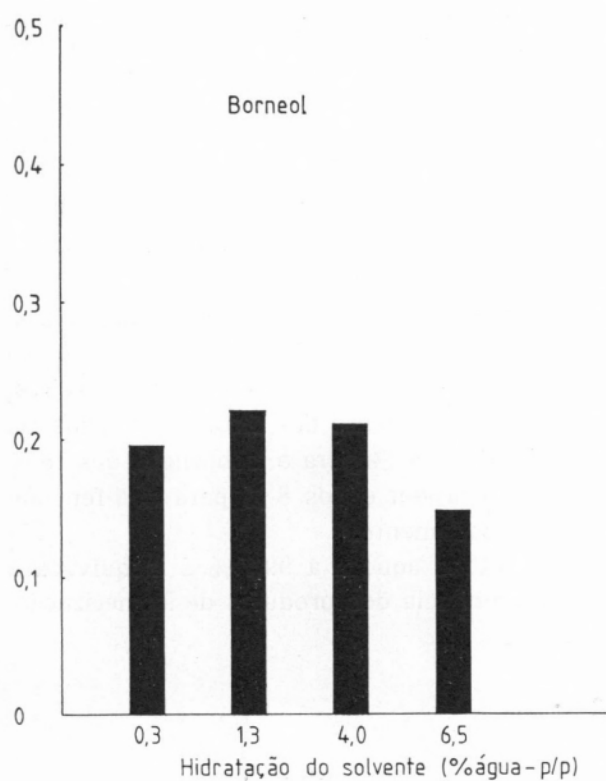


Fig. 6

Varição da velocidade de formação de álcoois bicíclicos com o grau de hidratação do solvente, na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. As ordenadas representam os coeficientes angulares das tangentes às curvas cinéticas na fase inicial da reacção (6 h).

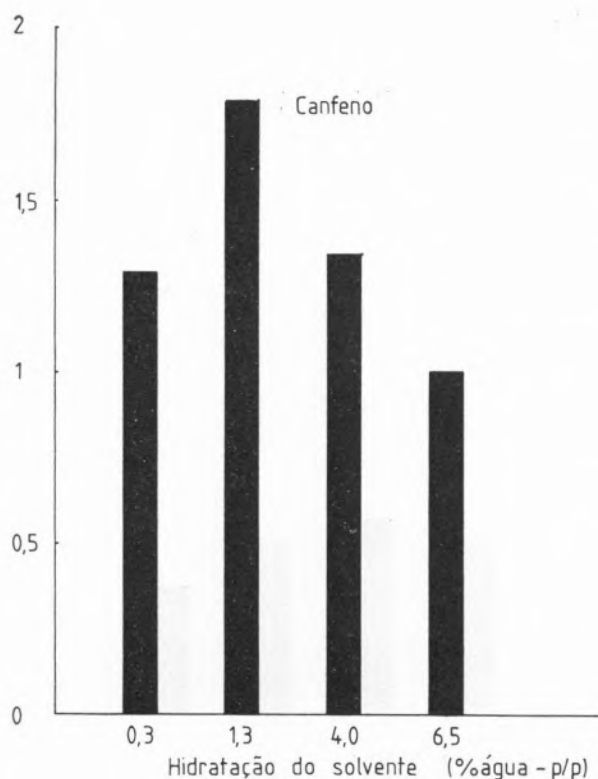


Fig. 7

Varição da velocidade de formação do canfeno, com o grau de hidratação do solvente, na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. As ordenadas representam os coeficientes angulares das tangentes às curvas cinéticas na fase inicial da reacção (6 h).

vente menos hidratado (fig. 8). Paralelamente assiste-se a um aumento das concentrações de β e γ -terpineol, *p*-cimeno e 1,4-cineol. No ponto de máxima concentração em álcoois totais, em acetona aquosa a 93,5 % apenas 22,5 % do α -pineno foi consumido. O α -terpineol constitui então, 39,4 % do produto da reacção, seguido pelo dipenteno, canfeno e terpinoleno, respectivamente com 17,5 %, 17,9 % e 16,6 % (Tabela 1).

Em acetona aquosa a 96,0 %, o valor máximo da relação álcoois/hidrocarbonetos é ligeiramente superior (0,99) ao do caso anterior (0,93), atingido porém a um nível de conversão mais baixo (18,5 %). A concentração do α -terpineol é aqui, ligeiramente inferior (37,8 %), sendo também mais baixas as percentagens de dipenteno (14,6 %) e terpinol-

leno (14 %), mantendo-se o canfeno a níveis próximos do valor anterior (17 %).

O valor mais elevado da relação álcoois/hidrocarbonetos é atingido em acetona aquosa a 98,7 % com um nível de conversão significativamente mais elevado (33 %). O α -terpineol participa na mistura com 39,2 %, conjuntamente com 16 % de canfeno, 17,0 % de dipenteno e 15,7 % de terpinoleno. O deslocamento da relação álcoois/hidrocarbonetos no sentido mais favorável aos primeiros, deve-se ao aumento dos álcoois bicíclicos, da ordem dos 100 % para o isborneol, dos 16 % para o borneol e dos 8 % para o β -fenchol, aproximadamente.

Em acetona aquosa a 99,7 % é inequívoca a predominância dos produtos de isomerização

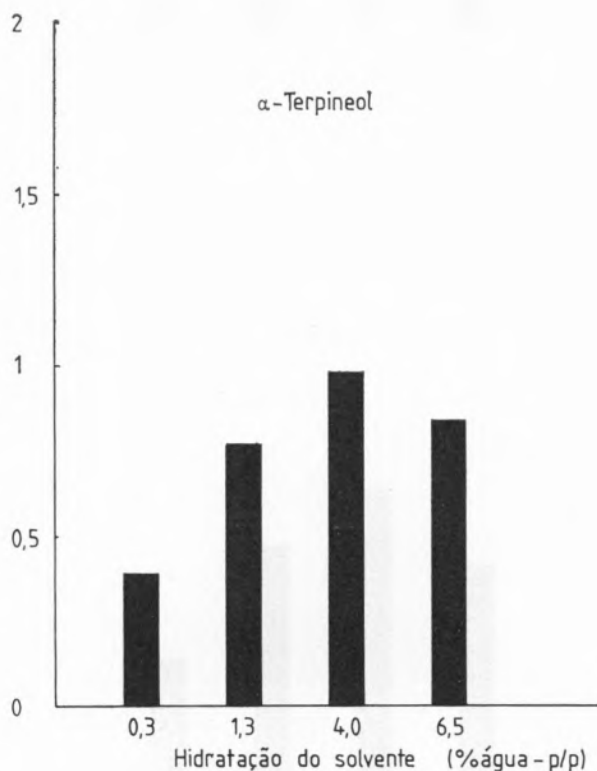


Fig. 8

Varição da velocidade de queda de concentração do α -Terpineol na reacção de isomerização do α -pineno sobre resina Dowex 50W-X8, em acetona aquosa, a 60°C. As ordenadas representam o valor absoluto dos coeficientes angulares das tangentes às curvas cinéticas na fase descendente (27 h).

O canfeno, o dipenteno e o terpinoleno, constituem em conjunto cerca de 52 % da mistura, contribuindo o α -terpineol com apenas 31,8 %. O valor máximo de álcoois totais, porém, atinge-se a uma percentagem de conversão mais elevada que nos casos anteriores (38 %). Estes valores indicam que, embora a competição entre as reacções de hidratação e isomerização do α -pineno, nas nossas condições, seja mais favorável àquela em meios pobremente hidratados, é necessária a presença de uma concentração mínima de água, abaixo da qual as reacções de hidratação são claramente desfavorecidas por razões de natureza estequiométrica.

4 – DISCUSSÃO

Os produtos da reacção do α -pineno em acetona aquosa, sobre a resina catiónica de permuta iónica Dowex 50W-X8 a 60°C, constam das figs. 1, 2 e 3 e da Tabela 1. Com base naqueles dados, a constante de velocidade de 1.^a ordem para o consumo de α -pineno foi calculada para cada um dos sistemas de acetona aquosa ensaiados. Dos valores da Tabela 2, torna-se evidente, que o aumento da concentração em água produz um efeito negativo sobre a velocidade de reacção a qual se torna mais lenta em meios de maior teor em água, portanto de constante dieléctrica mais elevada.

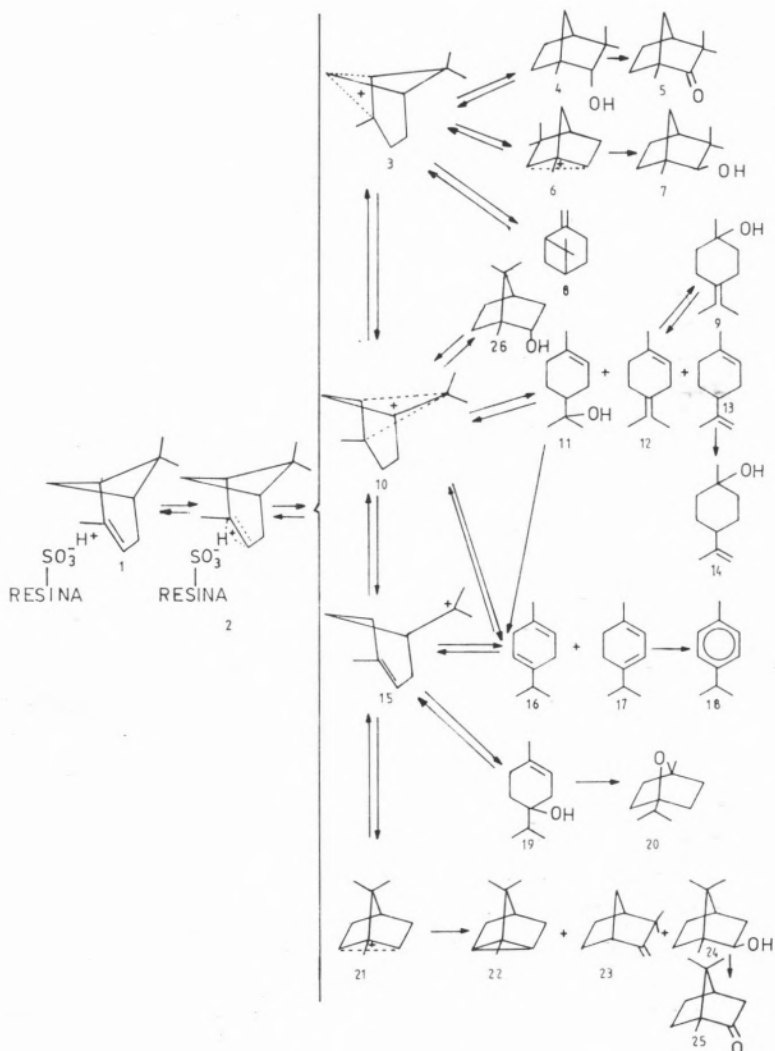
A variação do logaritmo da concentração do α -pineno em função do tempo de reacção é linear para valores de log C (moles/litro) entre -1 e -5. Acima e abaixo daqueles valores, isto é, nas fases inicial e final da reacção há um claro afastamento da linearidade, de acordo com o esperado para uma reacção de superfície. Na fase inicial da reacção assiste-se ao consumo do α -pineno determinado pela sua adsorção à superfície da resina, até serem atingidas as condições de equilíbrio. A reacção prossegue então de acordo com uma cinética de 1.^a ordem respeitando-se as condições do princípio da neutralidade. Muito provavelmente a reacção decorre através de pares iónicos formados à superfície

da resina por interacção entre os locais activos desta — grupos SO_3H — e o α -pineno. De facto, a existência de iões carbénio em solução não parece poder confirmar-se. Se tal fosse o caso, o aumento da polaridade do solvente pela presença de quantidades crescentes de água deveria conduzir a um aumento do valor de k, ao contrário do que se verifica. Por outro lado, com o aumento da concentração em água, os produtos de hidratação deveriam ser favorecidos no mesmo sentido, o que igualmente é contrariado pela evidência experimental. Estes resultados, podem ser convenientemente explicados pelo facto de, em meios de baixa concentração em água, a associação intermolecular das moléculas de água se encontrar total ou parcialmente inibida. As moléculas de água apresentariam, assim uma maior mobilidade de ataque ao produto da protonação do α -pineno pelos prótons ácidos dos grupos sulfónicos da resina. Ao contrário do que se observa nas reacções em meio aquoso em solução homogénea, onde o catalisador ácido se encontra completamente dissociado [3], os rendimentos globais das três classes principais de produtos, fenchanos, bornanos e *p*-mentanos variam em função do tempo, indicando que, pelo menos em alguns casos, a formação a partir do intermediário é reversível. Estas observações vêm em apoio da ocorrência de uma reacção de superfície por intermédio de pares iónicos envolvendo iões carbénio em equilíbrio rápido, adsorvidos sobre o catalisador, quando a natureza e distribuição de produtos é comparada com os resultados obtidos em meio homogéneo [3].

Nas nossas condições, os álcoois bicíclicos aparecem em concentrações moderadas com evidência para os isómeros exo-isoborneol **24** e β -fenchol **7** (esquema 1), este último descrito pela primeira vez como produto da hidratação do α -pineno em concentrações significativas, sendo ainda de notar a elevada percentagem de canfeno **23**. O canfeno chega a alcançar níveis muito elevados, no estágio inicial da reacção, estabilizando posteriormente para valores da ordem dos 17 %.

A protonação do α -pineno pode ter lugar pelo lado da ponte metilénica, caso em que se formará primariamente o ião **3**, ou pelo lado da ponte *gem*-dimetfílica, caso em que o ião **10** será o ião originado. Em ambos os casos, consequências desta protonação, serão a existência de iões carbénio tais como **3**, **6**, **10**, **15** e **21** em rápido equilíbrio [11]. A hidratação através de **3**, dará origem ao α -fenchol **4**.

dições apenas em concentrações mínimas. A significativa percentagem de β -fenchol **7**, parece indicar que, nas nossas condições, a formação de α -fenchol é reversível, argumentando ainda a favor da existência de **6** como uma das espécies em equilíbrio. Embora se possa admitir a formação de canfeno **23** a partir de **10** através de eliminação de um próton em C10, com simultânea migração da



Esquema 1

Embora este seja o principal produto da série dos fenchanos na hidratação do α -pineno pelos ácidos minerais em meio homogéneo de acetona aquosa [3], aparece nas nossas con-

dições apenas em concentrações mínimas. A significativa percentagem de β -fenchol **7**, parece indicar que, nas nossas condições, a formação de α -fenchol é reversível, argumentando ainda a favor da existência de **6** como uma das espécies em equilíbrio. Embora se possa admitir a formação de canfeno **23** a partir de **10** através de eliminação de um próton em C10, com simultânea migração da

leva a sugerir a formação de canfeno, pelo menos parcialmente, a partir de **21** como uma das espécies em equilíbrio. De facto, a formação de canfeno a partir de **21** por eliminação de um protão, é um processo rápido conhecido [12]. A ausência de quantidades detectáveis de α -fenchono pode ser explicada através do deslocamento da «ligação parcial» de C2 para C6, dando preferencialmente origem a β -pineno cuja percentagem na mistura é, aliás, apenas da ordem dos 0,2 %-1 %.

Ataque da água a **10** pode levar a dois tipos de produtos: ataque a C1 com migração da ligação de C1-C7 para C2-C7 conduz à formação de borneol **26** enquanto que o ataque directo a C7 com formação de uma dupla ligação entre C1 e C2 por transposição da ligação C1-C7, dará origem ao α -terpineol **11**, quer directamente, quer através do ião em equilíbrio **15**, resultante de **10** por abertura do anel [11]. Processo idêntico, mas envolvendo eliminação de um protão em C5, dará origem ao terpinoleno **12** ou, ao dipenteno **13** por eliminação em C8 ou C9. O γ -terpineol **9** e o β -terpineol **14** formam-se por hidratação de **12** e **13**, respectivamente. Sendo um álcool terciário, o α -terpineol sofre desidratação fácil nas condições de reacção para dar origem ao ião **15**, o qual, por migração de hidreto entre C5 e C7, seguida de eliminação de protão conduz a α -terpineno **16** e a γ -terpineno **17**, cuja oxidação é uma conhecida reacção de formação do *p*-cimeno **18** [9]. Concomitantemente, a reacção competitiva de substituição dá origem ao 4-terpineol **19**, produto de partida para a formação do 1,4-cineol **20**. Embora o 1,4-cineol possa igualmente ter origem a partir de **9**, o facto de não ter sido detectado 1,8-cineol esperado por reacção idêntica a partir de **14**, leva-nos, por analogia, a não encarar aquela possibilidade, nas condições presentes. O aparecimento de fenchona **5** e cânfora **25** confirmam a possibilidade de reacções colaterais de oxidação (esquema 1).

O mecanismo proposto explica as observações experimentais. O facto de, em meios pobremente hidratados, a formação dos álcoois

bicíclicos ser favorecida, pode ser racionalizado nos termos seguintes: por efeito da diluição, as pontes de hidrogénio formam-se preferencialmente entre as moléculas de água e o solvente, conferindo à água uma maior acção nucleofílica, capaz de atacar os iões carbénio com uma velocidade pelo menos comparável à do estabelecimento do equilíbrio. De facto, com o aumento da diluição da água, a relação álcoois/hidrocarbonetos aumenta.

Se, a baixos valores de conversão, os produtos principais são os produtos resultantes da eliminação directa, o canfeno, o dipenteno e o terpinoleno, à medida que a reacção progride, a concentração relativa destes produtos na mistura, baixa drasticamente, enquanto o nível do α -terpineol sobe aceleradamente até um máximo. A partir deste valor, o α -terpineol passa a competir pelos locais activos da resina, sofrendo desidratação em benefício dos α e γ -terpinenos. A observação das curvas de distribuição de produtos mostra que, o aumento de concentração destas olefinas está associada à queda de concentração do α -terpineol (fig. 1). O perfil das curvas cinéticas correspondentes (fig. 2) segue um percurso aproximadamente parabólico, sugerindo uma sequência reaccional do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$. Este fenómeno é, aliás, igualmente observado nos casos do 4-terpineol e 1,4-cineol. A curva cinética do *p*-cimeno, representa uma situação mais complexa, sugerindo a sua formação como produto de terceira geração. Como confirmação do já referido, vale ainda a pena fazer notar que, com a diminuição da concentração em água a velocidade de formação do 1,4-cineol aumenta, observando-se o inverso no *p*-cimeno.

5 – CONCLUSÕES

Têm sido sugeridos vários mecanismos para a isomerização de olefinas sobre catalisadores sólidos [5-7], todos assumindo a adição de um protão à ligação dupla, acompanhada com reacções subsequentes ou simultâneas

de transferência de electrões de outras partes do ião carbénio formado. Um mecanismo do tipo dador-aceptor, envolvendo ácidos de Bronsted à superfície de catalisadores ácidos, foi proposto para a isomerização do buteno sobre catalisadores sólidos [13].

A reacção do α -pineno sobre a resina catiónica de permuta iónica Dowex 50W-X8 nas condições descritas, decorre segundo dois caminhos paralelos, um dando origem a produtos bicíclicos e tricíclicos, e o outro originando produtos monocíclicos. Em cada um destes caminhos, têm lugar duas reacções competitivas. Por um lado, reacções de eliminação conduzindo a hidrocarbonetos (isomerização) e, por outro, ataque pelas moléculas de água, conduzindo a álcoois (hidratação). Enquanto que o tipo de produtos, no que se refere à organização da cadeia carbonada, é determinado pela orientação do α -pineno à superfície do catalisador, originando produtos bicíclicos e tricíclicos (quando a ligação dupla está dirigida para a superfície) e produtos monocíclicos (caso do anel ciclobutano [8]), já a relação entre produtos de hidratação e produtos de isomerização é dependente da concentração em água do meio. A hidratação é mais favorável em meios de baixo teor em água, dentro dos limites do nosso estudo, devido a uma maior nucleofilia das moléculas de H₂O libertas das suas relações intermoleculares (pontes de hidrogénio) por efeito da diluição em acetona. O α -pineno, atingidas as condições de equilíbrio resina: solvente, é consumido segundo uma cinética de 1.^a ordem, diminuindo o valor da constante de velocidade com o aumento da polaridade do meio por adição de água, facto que favo-

rece a interpretação segundo a existência de pares iónicos adsorvidos nos locais activos da resina.

Recebido 10.Fevereiro.1984

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao INIC e à Petroquímica e Gás de Portugal E.P., o generoso apoio financeiro concedido para a execução deste trabalho, ao abrigo de um protocolo de colaboração com a Universidade Nova de Lisboa (F.C.T.), bem como a autorização para a publicação dos presentes resultados.

5 – BIBLIOGRAFIA

- [1] D.V. BANTHORPE, D. WHITTAKER, *Quart. Rev.*, **20**, 373 (1966).
- [2] G. VALKANAS, N. ICONOMU, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1089 (1963).
- [3] C.M. WILLIAMS, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 668.
- [4] C.W. WILLIAMS, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 960.
- [5] F.C. WHITMORE, *Chem. Eng. News*, **26**, 668 (1948).
- [6] J. TURKEVICH, R.K. SMITH, *J. Chem. Phys.*, **16**, 466 (1948).
- [7] H. PINES, W.O. HAAG, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2488 (1960).
- [8] G.A. RUDAKOV, "Chemistry and Technology of Camphor", Moscovo, Leninegrado, 1961.
- [9] A. STANISLAUS, L.M. YEDDANAPALLI, *Can. J. Chem.*, **50**, 61 (1972).
- [10] H.J. CHAVES DAS NEVES, J.S.M. VITAL, *Rev. Por. Quim.*, **24**, 205 (1982).
- [11] H.C. BROWN, *Tetrahedron*, **32**, 179 (1976).
- [12] P. BELTRAME, C.A. BUNTON, A. DUNLOP, D. WHITTAKER, *J. Chem. Soc.*, 1964, 658.
- [13] A. OSAKI, K. KIMURA, *J. Catal.*, **3**, 395 (1964).

M. CONCEIÇÃO B.S.M. MONTENEGRO *
JOSÉ L.F.C. LIMA
ADÉLIO A.S.C. MACHADO
C.I.Q. (U.P.), Departamento de Química
Faculdade de Ciências, 4000 Porto



ELÉCTRODOS SENSÍVEIS A ANIÕES CLOROACETATOS COM SENSOR DISPERSO EM MEMBRANA DE PVC APLICADA SOBRE RESINA CONDUTORA **

Descreve-se a preparação de eléctrodos selectivos de condutor móvel para os aniões mono-, di- e tricloroacetato, baseados no sistema extractor Aliquat 336, com o sensor disperso numa membrana de PVC aplicada sobre um suporte de resina condutora epoxi. A avaliação das características de resposta dos eléctrodos foi realizada em comparação com as de eléctrodos também com os mesmos sensores dispersos em membrana de PVC, mas construídos pelo processo convencional (com solução e eléctrodo de referência interna). Verificou-se que, globalmente, os dois processos de construção originavam eléctrodos com características semelhantes no que respeita a zonas de resposta linear, declives, tempos de resposta e coeficientes de selectividade potenciométricos. A selectividade dos eléctrodos aumenta pela ordem monocloroacetato < dicloroacetato < tricloroacetato.

* Endereço permanente: Departamento de Química-Física, Faculdade de Farmácia, 4000 Porto.

** Apresentado, em parte, como comunicação ao 6.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Aveiro, 18/21 de Outubro de 1983 (ref. 1).

1 – INTRODUÇÃO

O trabalho descrito neste artigo foi realizado no âmbito de um estudo mais global, em curso neste Departamento, que tem por objectivo geral a construção de eléctrodos selectivos constituídos por um suporte de resina condutora sobre o qual são fixados sensores microcristalinos na forma de pó [2-5] ou sensores constituídos por películas de PVC com sistemas extractores dispersos neste [6-8].

Os objectivos do trabalho foram: investigar a possibilidade de construção, por este último processo, de eléctrodos sensíveis aos aniões monocloroacetato, dicloroacetato e tricloroacetato, usando, numa primeira tentativa, o Aliquat 336, como agente extractor, e o *n*-decanol, como solvente mediador; e efectuar um primeiro estudo sistemático da eventual influência do processo de construção de eléctrodos de membrana de PVC nas características de funcionamento respectivas (nomeadamente nos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos). Este estudo consistiu na comparação dos valores dos parâmetros definidores da qualidade de resposta dos referidos eléctrodos de suporte de resina condutora com os de eléctrodos de membrana de PVC construídos pelo processo desenvolvido, há cerca de dez anos, por MOODY e THOMAS [9, 10] e que hoje se pode considerar clássico para a construção deste tipo de eléctrodos, o qual envolve a inclusão de um eléctrodo de referência interna no eléctrodo selectivo.

O trabalho experimental consistiu, fundamentalmente, na construção de eléctrodos selectivos de condutor móvel sensíveis aos aniões monocloroacetato, dicloroacetato e tricloroacetato, quer de suporte de resina condutora, por um processo recentemente desenvolvido neste Departamento [6-8], quer com referência interna, segundo a referida técnica de MOODY e THOMAS [9, 10]; e, após condicionamento dos eléctrodos numa solução do respectivo ião principal, realizar a avaliação das suas características de resposta. Para isso, efectuou-se o traçado das respectivas curvas

de calibração em resposta ao ião principal, utilizando o método de adição de quantidade conhecida; fez-se a determinação da velocidade de resposta (curvas de variação do potencial com o tempo), quando a concentração do ião principal na solução é brusca-mente alterada; determinou-se a influência no potencial de resposta dos eléctrodos da variação do pH da solução, a concentração fixa em anião principal (diagramas de Reilley); e, finalmente, fez-se a determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos para diversos aniões carboxilatos e aniões nitrato e cloreto, pelo método das soluções separadas.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

APARELHOS DE MEDIDA. Nas determinações de valores de diferença de potencial usou-se um decimilivoltímetro digital de marca Orion, modelo 701 A, com comutador de eléctrodos Orion, modelo 605.

Na determinação da velocidade de resposta (traçado de gráficos de variação de diferença de potencial em função do tempo) usou-se um registador de marca Radiometer, modelo REC 61, acoplado a um decimilivoltímetro da mesma marca, modelo PHM 64.

Nas titulações de anião cloreto usou-se um sistema de titulação automático da marca Radiometer ou, alternativamente, o sistema automático "Titroprocessor" da marca Metrohm, modelo E 636.

APARELHOS PARA MANIPULAÇÃO DE SOLUÇÕES. Os ensaios de determinação das características de resposta dos eléctrodos foram realizados em vasos de vidro com paredes duplas (da marca Metrohm, modelo EA-876-20), entre as quais circulava água a $25^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, termostatada com um sistema regulador de temperatura de marca Heidolph, modelo T 51. Para adicionar as soluções usadas no traçado experimental das curvas de calibração, utili-

zaram-se buretas de pistão de marca Metrohm, modelo E-457, ou, alternativamente, Multi-Dosimat E-415.

Nas determinações da velocidade de resposta dos eléctrodos, a adição de pequenos volumes da solução mais concentrada de ião principal foi efectuada com uma microseringa programável, marca Hamilton, modelo Microlab P.

ELÉCTRODOS DE REFERÊNCIA. Na maioria das determinações, utilizou-se um eléctrodo de prata recoberta com cloreto de prata (I) de dupla junção, da marca Orion, modelo 90-20-00, com uma solução da mesma marca (ref. 90-00-02) no compartimento interior, e uma solução de cloreto de sódio 0,1 M no compartimento exterior*. A primeira solução confere ao eléctrodo o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos.

Nas titulações potenciométricas usou-se um eléctrodo saturado de calomelanos de dupla junção de marca Radiometer, modelo K 711.

ELÉCTRODOS INDICADORES. Nas medições de pH realizadas para efectuar o traçado dos diagramas de Reilley, foi usado um eléctrodo de vidro de marca Philips, modelo GAH 110. Nas titulações potenciométricas de ácido-base do ácido fórmico, usou-se um eléctrodo de vidro combinado da marca Sargent-Welch, modelo S-30072-15.

Nas titulações potenciométricas do anião cloreto com solução de nitrato de prata (I) padrão, usou-se um eléctrodo de membrana cristalina, de suporte de resina condutora [2, 3], com sensor de sulfureto de prata (I).

ELÉCTRODOS DE REFERÊNCIA INTERNA. Na construção dos eléctrodos sensíveis aos aniões monocloroacetato, dicloroacetato e tricloroacetato de tipo convencional [9, 10],

* Não se utilizou nitrato no compartimento exterior dos eléctrodos de referência; a utilização de cloreto é justificada pelo seu baixo K^{pot} (cerca de 0,1) e pela velocidade de escorrimento ser baixa relativamente ao volume de solução usada. Não se verificou qualquer "drifting" sistemático do potencial dos eléctrodos que pudesse ser atribuído à contaminação da solução por cloreto.

foram utilizados como eléctrodos de referência interna, alternativamente, eléctrodos de prata recoberta de cloreto de prata (I), preparados por electrólise, ou eléctrodos selectivos de anião cloreto de suporte de resina condutora [2, 3], com sensor constituído por uma mistura de cloreto de prata (I) e sulfureto de prata (I) [2-4].

2.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES

REAGENTES. Foram usados reagentes de qualidade *p.a.* ou semelhante, sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional. No doseamento das soluções de formiato de sódio, usou-se uma resina permutadora de catiões (resina sulfónica) de marca BDH (Amberlite IR-120 H).

Na preparação dos vários sensores utilizados usou-se Aliquat 336 (Fluka, ref. 91042).

ÁGUA. A água usada em todos os ensaios foi desionizada e bidestilada.

SOLUÇÕES. As soluções dos aniões utilizadas nos ensaios, referidos a seguir, foram obtidas por diluições rigorosas sucessivas, a partir de soluções mais concentradas, preparadas e tituladas como se indica.

MONOCLOROACETATO E TRICLOROACETATO. As soluções foram preparadas por diluição do sal de sódio do respectivo anião e tituladas potenciométricamente, após hidrólise, com uma solução padrão de nitrato de prata (I).

DICLOROACETATO. A solução foi obtida por reacção quantitativa do respectivo ácido com hidróxido de sódio. A titulação desta solução foi efectuada de modo análogo ao descrito para o caso anterior.

ACETATO E PROPIONATO. As soluções foram obtidas por diluição do sal de sódio do respectivo anião e tituladas potenciométricamente com ácido nítrico padrão.

FORMIATO. A solução foi obtida por dissolução de formiato de sódio e titulada potenciométricamente com hidróxido de sódio, após passagem por uma coluna com uma resina permutadora, na forma ácida.

CLORETO. Solução obtida comercialmente (Tritrisol, ref. 9959).

NITRATO. Solução obtida a partir de nitrato de sódio, por pesagem e diluição rigorosa.

2.3 – PREPARAÇÃO DOS SENSORES

Os sensores foram preparados permutando o anião cloreto do Aliquat 336 (que é constituído fundamentalmente pelo cloreto do trioctilmetilamónio) pelo anião cloroacetato pretendido, pelo processo descrito anteriormente [11, 12], em que se usou *n*-decanol como solvente para o permutador.

2.4 – PREPARAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Para cada um dos aniões, prepararam-se eléctrodos de membrana plástica com referência interna [9, 10] e eléctrodos de sensor imobilizado em PVC aplicado num suporte de resina condutora [6-8].

ELÉCTRODOS COM REFERÊNCIA INTERNA. Foram preparados pelo processo proposto por MOODY e THOMAS [9, 10], com ligeiras modificações descritas anteriormente [11, 12]. Como solvente usou-se tetra-hidrofurano; as quantidades de PVC e permutador usadas são indicadas na Tabela 1.

ELÉCTRODOS DE SUPORTE DE RESINA CONDUTORA. Para a construção destes eléctrodos [6-8] começou-se por aplicar uma pequena camada de resina condutora (EPO-TEK 410), de cerca de 0,7 cm de espessura, no extremo de um tubo de perspex (diâmetro cerca de 1 cm e comprimento cerca de 15 cm) e fixou-

-se-lhe, pelo interior, um cabo condutor blindado; esta camada foi endurecida em estufa, a 100°C, durante uma hora. Seguidamente, talhou-se, na parte central, uma cavidade cilíndrica com cerca de 2 a 3 mm de profundidade. A cavidade foi, depois, lixada, para regularizar a sua superfície, ficando pronta a receber a membrana.

Para aplicar a película constituinte da membrana, dissolveu-se PVC em tetra-hidrofurano e juntou-se-lhe o sensor; aplicou-se a solução obtida, gota a gota, na cavidade talhada na

2.5 – AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Os eléctrodos foram avaliados por processos bem estabelecidos, descritos anteriormente [11, 12], pelo que a seguir só se apresentam detalhes específicos.

Os aniões para os quais a extensão das interferências foi avaliada, foram, além dos próprios aniões cloroacetatos, aniões para os quais os sais de Aliquat 336 foram usados como sensores na construção de eléctrodos (formiato, acetato, propionato, nitrato e cloreto) [13].

Tabela 1

Quantidade de PVC e permutador ^(a) usados na construção das membranas.

Anião	Tipo de construção			
	Referência interna		Resina condutora	
	PVC	Permutador	PVC	Permutador
	g	cm ³	g	cm ³
Monocloroacetato	0,1	0,3	0,08	0,4
Dicloroacetato	0,1	0,3	0,08	0,4
Tricloroacetato	0,08	0,4	0,08	0,4

(a) Obtido por extracção de Aliquat 336 (12 cm³ em 8 cm³ de *n*-decanol) com solução 0,1 M do sal de sódio do anião (25 cm³), repetida 6 vezes.

base de resina, e deixou-se evaporar o solvente, ao ar, obtendo-se uma delgada película de PVC, com sensor imobilizado, sobre a resina. A operação foi repetida o número de vezes necessário para preencher totalmente a cavidade. As quantidades de PVC e permutador usadas são indicadas na Tabela 1.

Verificou-se que, algum tempo depois de serem preparadas, as membranas dos eléctrodos sensíveis a anião tricloroacetato apresentavam uma coloração avermelhada, mas não originavam eléctrodos de qualidade inferior aos eléctrodos sensíveis a monocloroacetato e dicloroacetato.

RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS AO ANIÃO PRINCIPAL. O traçado experimental das respectivas curvas de calibração foi feito usando o método de adição de quantidade conhecida [14], ou o método das soluções separadas [14], sem efectuar ajuste de força iónica e mantendo uma agitação suave da solução durante as determinações.

Nas determinações pelo método de adição de quantidade conhecida partiu-se de uma solução do anião principal com concentração de cerca de 10⁻⁴ M (10 cm³), rigorosamente conhecida, que se foi aumentando por adição de uma solução mais concentrada do mesmo anião.

VELOCIDADE DE RESPOSTA. A velocidade de resposta dos eléctrodos foi determinada pelo processo seguinte: mergulhou-se o eléctrodo numa solução de concentração de cerca de 5×10^{-3} M no anião principal e registou-se a variação do potencial com o tempo quando a concentração da solução foi sendo alterada por adição de pequenos volumes de uma solução mais concentrada do mesmo anião.

DIAGRAMAS DE REILLEY. Estes foram obtidos a partir de uma solução 10^{-1} M do ácido do anião principal, cujo pH se ajustou, com solução de hidróxido de sódio muito concentrada, antes de se mergulhar o eléctrodo selectivo na solução, a cerca de 2 ou a cerca de 12, conforme se pretendia fazer o traçado no sentido crescente ou decrescente de pH, respectivamente. A subida de pH foi conseguida por adição de solução de hidróxido de sódio concentrada; a descida, por adição de solução 10^{-1} M do ácido do anião principal. Em alguns casos, fez-se o traçado dos diagramas sucessivamente nos dois sentidos (subida de pH, seguida de descida de pH).

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS. Estes valores foram determinados pelo método das soluções separadas [10, 11], a quatro níveis de concentração: 5×10^{-3} M, 10^{-2} M, 5×10^{-2} M e 10^{-1} M.

2.6 – CÁLCULO DOS RESULTADOS

CORRECÇÃO PARA A VARIAÇÃO DA FORÇA IÓNICA. Os valores das actividades do ião principal foram calculados a partir das respectivas concentrações por meio do factor de actividade do anião (f_i), calculado pela equação de Debye-Huckel aproximada

$$-\log f_i = 0,511 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right)$$

em que I é a força iónica e Z_i é a carga do ião.

COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS. Os coeficientes de selectividade potenciométricos foram calculados, a partir dos valores dos potenciais de resposta do eléctrodo em soluções separadas, com concentrações iguais, do ião interferente (E_2) e do ião principal (E_1), pela expressão seguinte (aplicável só para casos, como os encontrados no presente trabalho, em que a carga do ião principal é unitária e igual à do ião interferente), em que s é o valor real do declive determinado imediatamente antes de o eléctrodo ser colocado na solução da espécie interferente:

$$\log K_{A, B}^{\text{POT}} = \frac{E_2 - E_1}{s}$$

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS. Os valores apresentados para todos os parâmetros de resposta dos eléctrodos são as médias de oito valores, obtidos em determinações repetidas com quatro eléctrodos, afectadas dos respectivos desvios padrões.

Os cálculos das médias e desvios padrões foram efectuados por um programa que incluiu o "teste Q" de Dean e Dixon [15] para a rejeição de resultados, com uma calculadora de marca Texas, modelo TI 59, acoplada a um impressor da mesma marca, modelo PC 100.

3 – RESULTADOS

3.1 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESPOSTA

PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO. Na Tabela 2 apresentam-se valores médios dos parâmetros de calibração de quatro unidades de cada tipo.

Os resultados mostram que as duas técnicas de construção conduzem a unidades com valores semelhantes para os parâmetros de

Tabela 2
Parâmetros de calibração dos eléctrodos (a)

Parâmetros (b)	Tipo de construção	
	Referência interna	Resina condutora
	<i>Monocloroacetato</i>	
Declive (mv/década)	-55 ± 1	-56 ± 1
L.I.R.L. (M)	(1,9 ± 0,7) × 10 ⁻³	(3,8 ± 0,4) × 10 ⁻³
L.I.D. (M)	(9,6 ± 0,9) × 10 ⁻⁴	(6,3 ± 0,2) × 10 ⁻⁴
	<i>Dicloroacetato</i>	
Declive (mv/década)	-55 ± 1	-52 ± 1
L.I.R.L. (M)	(2,3 ± 0,8) × 10 ⁻³	(1,8 ± 0,4) × 10 ⁻³
L.I.D. (M)	(4,1 ± 1,0) × 10 ⁻⁴	(1,7 ± 0,2) × 10 ⁻⁴
	<i>Tricloroacetato</i>	
Declive (mv/década)	-51 ± 2	-50 ± 1
L.I.R.L. (M)	(2,7 ± 0,7) × 10 ⁻³	(3,0 ± 0,5) × 10 ⁻³
L.I.D. (M)	(3,0 ± 1,0) × 10 ⁻⁴	(3,0 ± 0,5) × 10 ⁻⁴

(a) Os valores representados são valores médios de 8 resultados, obtidos em determinações repetidas com 4 eléctrodos de cada tipo, sendo incluídos os respectivos desvios padrões.

(b) L.I.R.L. = Limite inferior de resposta linear.

L.I.D. = Limite inferior de detecção.

calibração. De referir, porém, que a dispersão de valores dos limites inferiores de resposta linear e de detecção encontrada para os eléctrodos de suporte de resina condutora foi, para os três casos, algo inferior à dos eléctrodos com referência interna.

Os declives obtidos foram sempre significativamente inferiores aos teóricos.

REPRODUTIBILIDADE DE RESPOSTA. Quando se efectuou o traçado repetido das curvas de calibração a intervalos de duas ou três horas, observou-se deslizamento da resposta, menor no caso dos eléctrodos sensíveis a monocloroacetato (cerca de 1 mV/hora) do que no caso dos eléctrodos sensíveis a dicloroacetato

(entre 3 a 5 mV/hora) ou a tricloroacetato (cerca de 5 mV/hora). O deslizamento de resposta ocorria em extensão semelhante, no sentido crescente do potencial, para os eléctrodos sensíveis a monocloroacetato ou tricloroacetato, independentemente da técnica de preparação. Para os eléctrodos sensíveis a dicloroacetato, porém, o deslizamento ocorria no sentido crescente de potencial para os eléctrodos com referência interna mas no sentido decrescente para os de resina condutora.

DURABILIDADE. Para o caso do monocloroacetato, as unidades construídas por qualquer

dos dois processos apresentavam um tempo de vida de cerca de três dias, ao fim do qual começavam a perder qualidade de resposta. O primeiro sintoma de deterioração era um nítido decréscimo do declive e um desvio de linearidade para valores de concentração em anião monocloroacetato abaixo de cerca de 5×10^{-2} M.

Para o caso do dicloroacetato, a durabilidade dos eléctrodos era um pouco mais longa, da ordem de cinco dias, independentemente do processo de construção.

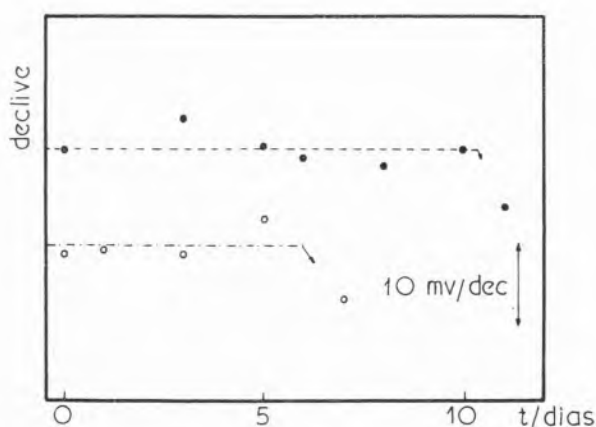


Fig. 1

Declives (s, mv/década) de eléctrodos selectivos para anião tricloroacetato de suporte de resina condutora (●, ---) e com referência interna (○, - - - - -), em função do tempo. As linhas indicam o valor médio do declive enquanto este não começou a decrescer (setas). Fez-se uma translação vertical (de 10 mv/década) entre os dois conjuntos de valores para evitar sobreposições.

Os eléctrodos de tricloroacetato apresentavam durabilidade ainda mais longa, e significativamente mais longa no caso das unidades de resina condutora (cerca de dez dias) do que nas unidades com referência interna (cerca de seis ou sete dias), como indicam os resultados incluídos na fig. 1. Nesta figura, representam-se resultados típicos para a variação do declive com o tempo de dois eléctrodos de tricloroacetato, um de resina condutora e outro com referência interna.

VELOCIDADE DE RESPOSTA. Verificou-se que, para qualquer um dos três casos, o tempo necessário para atingir um valor de potencial estável a menos de $\pm 0,2$ mV, para ambos os tipos de eléctrodos, era de cerca de um minuto, quando se duplicava, aproximadamente, a concentração de anião principal na solução em que os eléctrodos estavam mergulhados, não se observando uma variação de comportamento significativa ao longo de toda a gama de concentrações registadas (10^{-3} M a 10^{-1} M).

Contudo, como é habitual, para valores de concentrações inferiores ou próximas do limite inferior de resposta linear, a velocidade de resposta era menor, particularmente quando os eléctrodos eram submetidos a grandes variações de concentrações no sentido decrescente.

3.2 -- DIAGRAMAS DE REILLEY

Os resultados obtidos no traçado experimental de diagramas de Reilley (fig. 2) revelaram que não ocorriam variações significativas do potencial de resposta, para ambos os tipos de eléctrodos, quando o pH da solução em que os eléctrodos estavam mergulhados variava entre cerca de 4 a 11 unidades, nos casos do monocloroacetato e do dicloroacetato, e entre 3 e 11 unidades, no caso do tricloroacetato. A fig. 2 mostra, também, que os diagramas obtidos quando se aumentava o pH ou quando se diminuía o pH eram semelhantes.

Na zona de valores de pH superiores a 11, observou-se o mesmo comportamento para os três casos: ocorria um aumento do potencial dos eléctrodos com o pH, provavelmente originado por hidrólise do anião principal, da qual resulta uma diminuição da concentração na solução deste anião e formação do anião cloreto. De facto, a diminuição da concentração da solução em anião principal origina um aumento do potencial de resposta; o aumento da concentração em

anião cloreto, por si só, provocaria uma diminuição do potencial, mas este efeito é desprezável em face do primeiro, uma vez

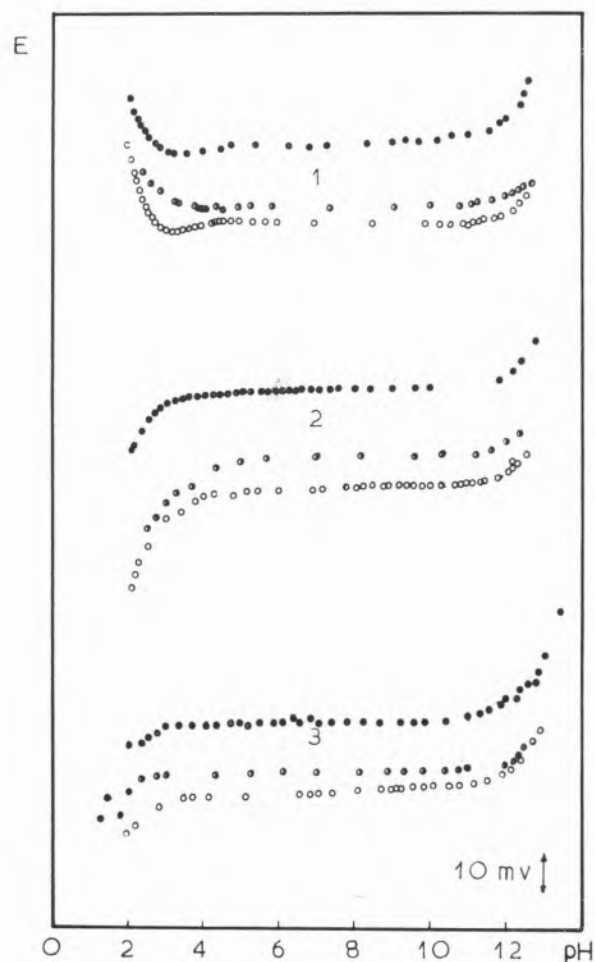


Fig. 2

Diagramas de Reilly para os electrodos selectivos de (1) monocloraacetato (2) dicloroacetato e (3) tricloroacetato, com referência interna (electrodo de resina condutora com sensor de $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$) (●) e de suporte de resina condutora obtidos com o pH a crescer (○) ou a decrescer (○). A concentração do ião primário era 0,1 M em todos os casos. Fizeram-se translações verticais dos valores para evitar sobreposições.

que o valor do coeficiente de selectividade potenciométrico é menor que a unidade em qualquer dos três casos, para o nível de concentrações ensaiadas.

Para valores de pH inferiores a 4 unidades, quando a acidez do meio crescia, observou-se, no caso dos electrodos de monocloraacetato, uma ligeira diminuição de potencial (no intervalo de pH de 4 a 3) seguida de um aumento deste; no caso dos electrodos de dicloroacetato, observou-se apenas uma diminuição monótona do potencial, o mesmo sucedendo no caso dos electrodos de tricloroacetato (embora só a partir de valores de pH mais baixos, de cerca de 3). O aumento de potencial observado no caso dos electrodos de monocloraacetato pode ser atribuído à diminuição da concentração deste anião resultante da sua protonação (para o ácido monocloraacético, $\text{pK}_a = 2,8$). Nos outros dois casos não se observa um aumento de potencial porque a protonação das bases é menos extensa, para um mesmo valor de pH (ácido dicloroacético, $\text{pK}_a = 1,5$; ácido tricloroacético, $\text{pK}_a = 0,7$).

Quanto à diminuição de potencial com a acidez, observada para os electrodos de dicloroacetato e de tricloroacetato (e, incipientemente, para os de monocloraacetato), sendo um efeito comum a todos os três casos, deve ter uma causa geral: pode ser devido a alteração das membranas, resultante da esterificação do *n*-decanol usado como solvente mediador, ou da protonação do anião na própria membrana, que arrastará como consequência alteração na sua capacidade extractiva, tratando-se, portanto, de uma interferência de electrodo.

3.3 — COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS

Os valores obtidos experimentalmente para estes parâmetros são apresentados na Tabela 3. Na tabela incluem-se, também, os desvios padrões dos valores que, por vezes, são muito elevados, em termos relativos. Este facto significa que, nos valores dos coeficientes de selectividade, só a ordem de grandeza tem significado.

A tabela mostra que, para cada um dos três casos, os coeficientes de selectividade são

Tabela 3

Coeficientes de selectividade potenciométricos (a)

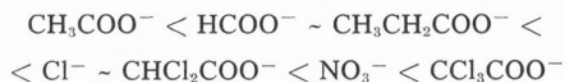
Ião interferente	Concentrações (b) (M)	Eléctrodo					
		Monocloroacetato		Dicloroacetato		Tricloroacetato	
		Referência interna	Resina condutora	Referência interna	Resina condutora	Referência interna	Resina condutora
CH ₃ COO ⁻	5 × 10 ⁻³	3,9 × 10 ⁻¹ ± 6 × 10 ⁻²	3,8 × 10 ⁻¹ ± 4 × 10 ⁻²	1,2 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	1,5 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	1,5 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	1,8 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³
	10 ⁻²	2,9 × 10 ⁻¹ ± 5 × 10 ⁻²	2,5 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	8,0 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻²	1,0 × 10 ⁻¹ ± 7 × 10 ⁻³	7 × 10 ⁻³ ± 2 × 10 ⁻³	1,0 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³
	5 × 10 ⁻²	1,4 × 10 ⁻¹ ± 9 × 10 ⁻³	1,2 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	3,0 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³	5,0 × 10 ⁻² ± 5 × 10 ⁻³	3,9 × 10 ⁻³ ± 8 × 10 ⁻⁴	6 × 10 ⁻³ ± 2 × 10 ⁻³
	10 ⁻¹	1,2 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	9,0 × 10 ⁻² ± 5 × 10 ⁻³	2,0 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻² ± 5 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻³ ± 0	4 × 10 ⁻³ ± 1 × 10 ⁻³
HCOO ⁻	5 × 10 ⁻³	5,8 × 10 ⁻¹ ± 6 × 10 ⁻²	5,5 × 10 ⁻¹ ± 8 × 10 ⁻²	1,5 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	1,7 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	2,9 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻³	4,3 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³
	10 ⁻²	4,2 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	3,3 × 10 ⁻¹ ± 4 × 10 ⁻²	9,0 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻²	1,0 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	2,2 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻³	2,8 × 10 ⁻² ± 5 × 10 ⁻³
	5 × 10 ⁻²	2,7 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	2,2 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	4,0 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻³	1,3 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻³	1,4 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³
	10 ⁻¹	2,2 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	1,9 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	2,4 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	9 × 10 ⁻³ ± 1 × 10 ⁻³	1,0 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻³
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	5 × 10 ⁻³	6,3 × 10 ⁻¹ ± 9 × 10 ⁻²	5,9 × 10 ⁻¹ ± 7 × 10 ⁻²	1,3 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	1,4 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	2,4 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³	2,2 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻³
	10 ⁻²	4,4 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	4,4 × 10 ⁻¹ ± 6 × 10 ⁻²	1,0 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	9 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻²	1,6 × 10 ⁻² ± 4 × 10 ⁻³	1,6 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³
	5 × 10 ⁻²	2,8 × 10 ⁻¹ ± 4 × 10 ⁻²	2,9 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	5,0 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻² ± 5 × 10 ⁻³	9 × 10 ⁻³ ± 3 × 10 ⁻³	9 × 10 ⁻³ ± 2 × 10 ⁻³
	10 ⁻¹	2,3 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	2,1 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	3,0 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	6 × 10 ⁻³ ± 2 × 10 ⁻³	6 × 10 ⁻³ ± 1 × 10 ⁻³
Cl ⁻	5 × 10 ⁻³	1,4 ± 2 × 10 ⁻¹	1,4 ± 2 × 10 ⁻¹	4,0 × 10 ⁻¹ ± 5 × 10 ⁻²	3,8 × 10 ⁻¹ ± 8 × 10 ⁻²	8,3 × 10 ⁻² ± 9 × 10 ⁻³	9,2 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻²
	10 ⁻²	1,17 ± 8 × 10 ⁻²	1,2 ± 1 × 10 ⁻¹	2,7 × 10 ⁻¹ ± 5 × 10 ⁻²	2,5 × 10 ⁻¹ ± 4 × 10 ⁻²	5,8 × 10 ⁻² ± 9 × 10 ⁻³	6,3 × 10 ⁻² ± 9 × 10 ⁻³
	5 × 10 ⁻²	7,5 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	8,8 × 10 ⁻¹ ± 6 × 10 ⁻²	1,3 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	1,2 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	2,8 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	3,6 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³
	10 ⁻¹	6,5 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	7,4 × 10 ⁻¹ ± 6 × 10 ⁻²	1,0 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	8,0 × 10 ⁻² ± 9 × 10 ⁻³	1,7 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻³	2,5 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³
CH ₂ ClCOO ⁻	5 × 10 ⁻³	—	—	3,4 × 10 ⁻¹ ± 9 × 10 ⁻²	3,9 × 10 ⁻¹ ± 6 × 10 ⁻²	7,2 × 10 ⁻² ± 9 × 10 ⁻³	9 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻²
	10 ⁻²	—	—	2,5 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	2,8 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	5,1 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	5,9 × 10 ⁻² ± 6 × 10 ⁻³
	5 × 10 ⁻²	—	—	1,50 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻³	1,7 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	3,0 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³	3,8 × 10 ⁻² ± 4 × 10 ⁻³
	10 ⁻¹	—	—	1,26 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻³	1,4 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	2,5 × 10 ⁻² ± 2 × 10 ⁻³	2,7 × 10 ⁻² ± 3 × 10 ⁻³
CHCl ₂ COO ⁻	5 × 10 ⁻³	1,7 ± 1 × 10 ⁻¹	1,7 ± 2 × 10 ⁻¹	—	—	3,5 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	3,6 × 10 ⁻¹ ± 5 × 10 ⁻²
	10 ⁻²	4,8 ± 8 × 10 ⁻¹	5 ± 1	—	—	2,6 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	2,5 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²
	5 × 10 ⁻²	10,8 ± 8 × 10 ⁻¹	9 ± 1	—	—	1,7 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²	1,6 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²
	10 ⁻¹	11,3 ± 7 × 10 ⁻¹	11,1 ± 6 × 10 ⁻¹	—	—	1,4 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻³	1,3 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²
NO ₃ ⁻	5 × 10 ⁻³	5 ± 2	3,1 ± 8 × 10 ⁻¹	1,2 ± 1 × 10 ⁻²	1,32 ± 7 × 10 ⁻²	3,6 × 10 ⁻¹ ± 7 × 10 ⁻²	4,3 × 10 ⁻¹ ± 8 × 10 ⁻²
	10 ⁻²	11 ± 3	7 ± 2	1,1 ± 2 × 10 ⁻¹	1,21 ± 7 × 10 ⁻²	2,6 × 10 ⁻¹ ± 7 × 10 ⁻²	3,1 × 10 ⁻¹ ± 7 × 10 ⁻²
	5 × 10 ⁻²	16 ± 1	15 ± 2	9 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻¹	8,6 × 10 ⁻¹ ± 5 × 10 ⁻²	1,2 × 10 ⁻¹ ± 1 × 10 ⁻²	1,8 × 10 ⁻¹ ± 2 × 10 ⁻²
	10 ⁻¹	14,8 ± 7 × 10 ⁻¹	14 ± 2	6,4 × 10 ⁻¹ ± 4 × 10 ⁻²	7,4 × 10 ⁻¹ ± 3 × 10 ⁻²	9 × 10 ⁻² ± 1 × 10 ⁻²	1,19 × 10 ⁻² ± 7 × 10 ⁻³
CCl ₃ COO ⁻	5 × 10 ⁻³	2,1 ± 7 × 10 ⁻¹	1,7 ± 1 × 10 ⁻¹	2,0 ± 6 × 10 ⁻¹	1,5 ± 3 × 10 ⁻¹	—	—
	10 ⁻²	30,5 ± 4 × 10 ⁻¹	17 ± 2	5 ± 3	5,8 ± 6 × 10 ⁻¹	—	—
	5 × 10 ⁻²	1,2 × 10 ² ± 3 × 10 ¹	1,3 × 10 ² ± 3 × 10 ¹	122 ± 1	11 ± 1	—	—
	10 ⁻¹	1,5 × 10 ² ± 2 × 10 ¹	1,6 × 10 ² ± 3 × 10 ¹	133,0 ± 6 × 10 ⁻¹	12 ± 2	—	—

(a) Os valores apresentados são valores médios de 8 resultados, obtidos em determinações repetidas com quatro eléctrodos, sendo incluídos os respectivos desvios padrões.

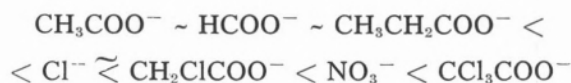
(b) Concentrações totais.

globalmente semelhantes para ambos os tipos de eléctrodos. Os resultados permitem ordenar os aniões interferentes por ordem crescente da extensão de interferências, segundo as seqüências seguintes (figs. 3 a 5):

Eléctrodos de monocloroacetato:



Eléctrodos de dicloroacetato:



Eléctrodos de tricloroacetato:

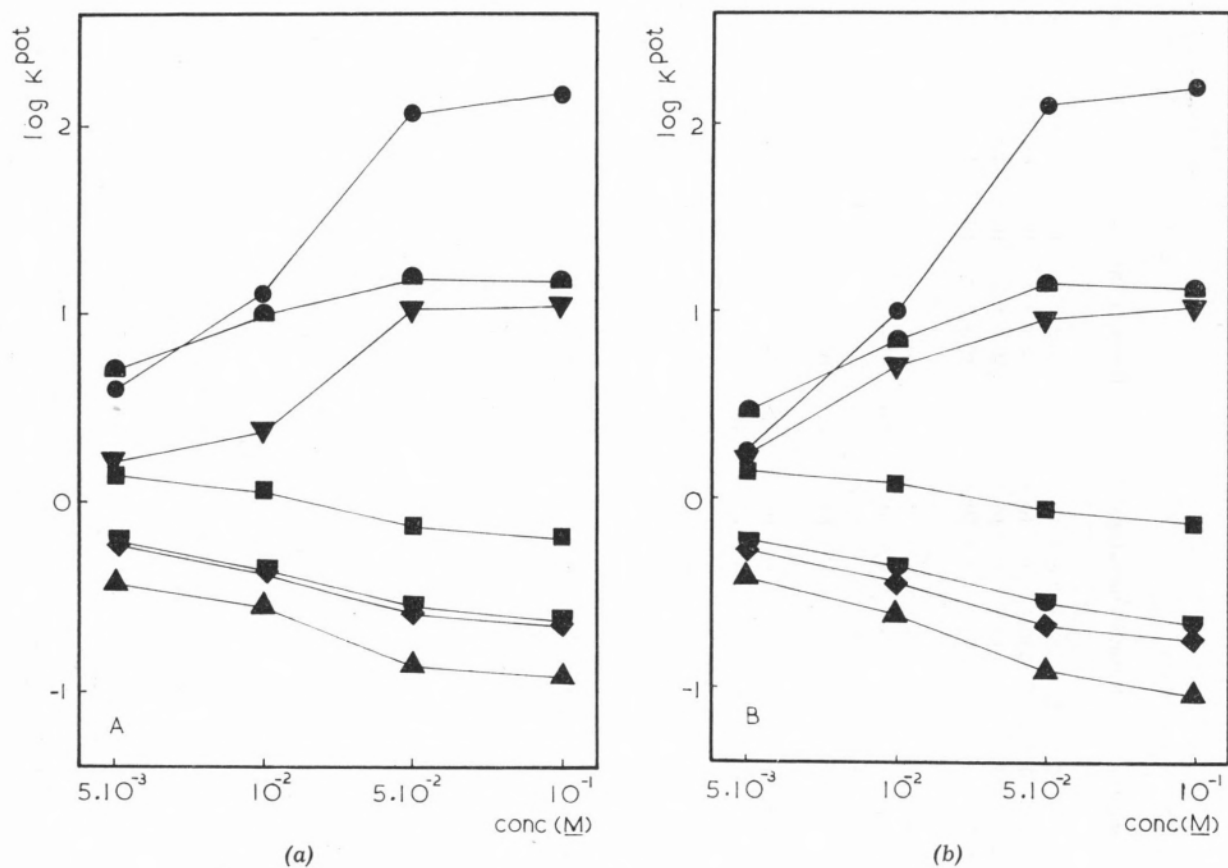
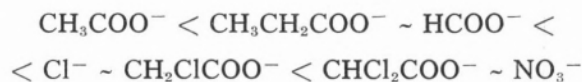


Fig. 3

Coeficientes de selectividade (logaritmos) para eléctrodos selectivos de monocloroacetato (a) com referência interna (b) de suporte de resina condutora, com respeito aos aniões:

- triclouroacetato
- ▲ nitrato
- ▼ dicloroacetato
- cloreto
- ◐ propionato
- ◆ formiato
- ▲ acetato

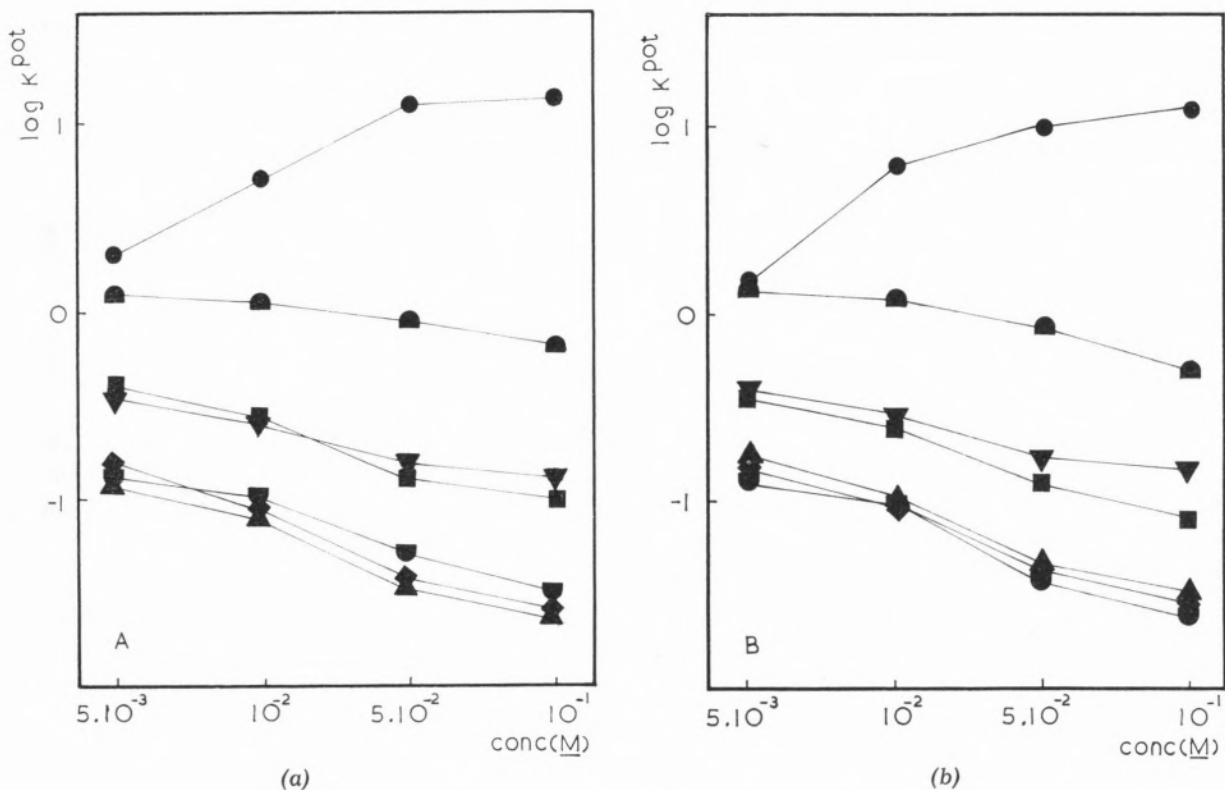


Fig. 4

Coefficientes de selectividade (logaritmos) para eléctrodos selectivos de dicloroacetato (a) com referência interna (b) de suporte de resina condutora, com respeito aos aniões:

- tricloroacetato
- nitrato
- ▼ monocloroacetato
- cloreto
- propionato
- ◆ formiato
- ▲ acetato

A comparação das figs. 3 a 5 mostra que a extensão das interferências provocadas por cada anião interferente é menor nos eléctrodos sensíveis a tricloroacetato do que nos sensíveis a dicloroacetato e menor nestes últimos do que nos eléctrodos sensíveis a monocloroacetato. E que, para os eléctrodos sensíveis a monocloroacetato, a extensão das interferências para os aniões nitrato, dicloroacetato e tricloroacetato aumenta com a concentração, enquanto que para os aniões formiato, acetato, propionato e cloreto su-

cede o contrário; para os eléctrodos sensíveis a dicloroacetato, só para o anião tricloroacetato é que a extensão das interferências aumenta com a concentração; finalmente, para os eléctrodos sensíveis a tricloroacetato, a extensão das interferências diminui com o aumento da concentração para qualquer dos aniões interferentes.

Finalmente, refira-se que, dado o tipo de sistema extractor utilizado, não são de esperar interferências de espécies catiónicas, pelo que não foram investigadas.

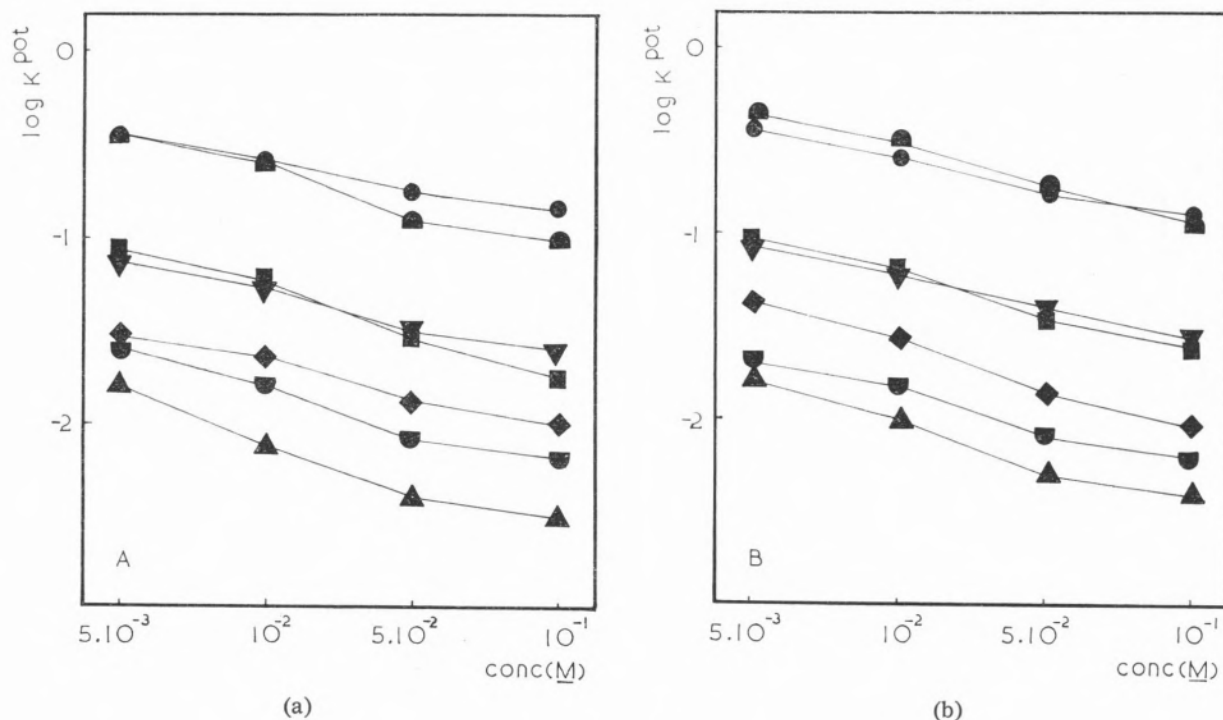


Fig. 5

Coeficientes de selectividade (logaritmos) para eléctrodos selectivos de tricloroacetato (a) com referência interna (b) de suporte de resina condutora, com respeito aos aniões:

- dicloroacetato
- nitrato
- ▼ monocloroacetato
- cloreto
- proprionato
- ◆ formiato
- ▲ acetato

4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O trabalho realizado confirmou que a utilização de um suporte de resina condutora para aplicação de membranas sensoras de PVC [6-8], permite implementar uma técnica de construção de eléctrodos selectivos de condutor móvel de aplicação geral, pois foi possível obter eléctrodos sensíveis aos aniões monocloroacetato, dicloroacetato e tricloroacetato.

As características de resposta dos eléctrodos obtidos não foram, porém, totalmente satisfatórias: os eléctrodos apresentaram zonas de resposta linear limitadas (os limites inferiores de resposta linear obtidos foram da

ordem de grandeza de 10^{-3} M), declives baixos (50-55 mV/década), irreprodutibilidade de resposta apreciável (deslizamento de alguns milivolts em duas ou três horas) e tempo de vida limitado (ver discussão a seguir). Apesar destas limitações, como os eléctrodos apresentaram invariavelmente tempos de resposta baixos (cerca de 1 minuto para duplicação da concentração), poderão encontrar utilidade em certas aplicações analíticas, nomeadamente titulações ou determinações pelo método da adição de quantidade conhecida.

As referidas limitações na qualidade de resposta foram também encontradas para os correspondentes eléctrodos com referência interna, construídos pela técnica de MOODY e THOMAS [9, 10] que, genericamente, apresentam características de resposta análogas. Em consequência, as limitações de qualidade de resposta devem resultar da própria membrana sensora de PVC e não da técnica da sua montagem no eléctrodo. De referir que as propriedades plastificantes do *n*-decanol são consideradas más, originando perda contínua de sensor da membrana de PVC [16]. Muito recentemente, já depois de realizado o trabalho experimental aqui relatado, surgiu descrito na literatura [17] um eléctrodo sensível a dicloroacetato, baseado no extracto dicloroacetato de tetraoctilamónio dissolvido em nitrotolueno, aplicado num corpo de eléctrodo comercial (com membrana porosa). Embora não sejam fornecidos dados sobre o tempo de vida do eléctrodo, indica-se [17] uma zona de resposta linear mais ampla (até 2×10^{-5} M) que a dos correspondentes eléctrodos aqui descritos, e uma irreprodutibilidade de resposta inferior (variação de 2 mV por dia). Estes valores mostram que o eléctrodo obtido tem qualidade superior à dos eléctrodos sensíveis a dicloroacetato preparados por nós. Estes factos sugerem que as deficiências de qualidade de resposta observadas nestes últimos poderão ser ultrapassadas por utilização de outro solvente mediador que não o *n*-decanol.

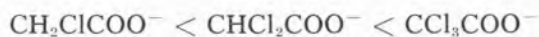
Embora as características de resposta dos eléctrodos de suporte de resina condutora e dos correspondentes eléctrodos com referência interna fossem geralmente semelhantes, observaram-se algumas diferenças. Para cada um dos três casos, verificou-se que a dispersão dos valores dos limites inferiores de resposta linear e de detecção era algo menor nos primeiros que nos segundos. Mais significativamente, observou-se que, embora para os casos do monocloroacetato e do dicloroacetato não se tivesse notado diferença quanto ao tempo de vida dos eléctrodos preparados pelas duas técnicas (cerca de três e de cinco dias, respectivamente), no caso

do tricloroacetato, os eléctrodos com a membrana sensora de PVC aplicada sobre resina condutora apresentaram maior durabilidade (tempo de vida de cerca de dez dias) do que os com referência interna (cuja durabilidade era de cerca de sete dias). É interessante notar que anteriormente referimos [6] como sendo de quinze a vinte dias o tempo de vida do eléctrodo sensível a catião potássio com membrana de PVC aplicada sobre suporte de resina condutora por nós construído [6], enquanto que THOMAS e colaboradores [18], para um eléctrodo de membrana de PVC com referência interna com o mesmo sensor, relataram um tempo de vida que, na melhor das hipóteses, não excede os catorze dias. Estes factos parecem sugerir que a durabilidade dos eléctrodos em que a membrana de PVC é aplicada sobre suporte de resina condutora é um pouco superior à dos correspondentes eléctrodos com referência interna; esta diferença poderá ser explicada por, nestes últimos, a perda de sensor ocorrer por dois lados da membrana (quer para a solução interna quer para a externa), ao passo que, no primeiro, só ocorre para a externa. A espessura da membrana pode ter também influência na diferença de durabilidade dos eléctrodos. Note-se que o relativamente curto tempo de vida dos eléctrodos com sensor disperso em PVC não constitui uma limitação muito grande no que respeita à sua utilização prática, dada a facilidade com que estes eléctrodos podem ser construídos, particularmente os de suporte de resina condutora.

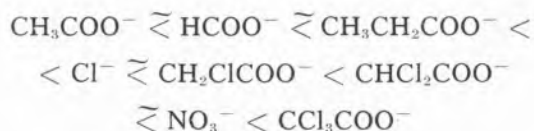
Um dos aspectos que se estudou com mais detalhe, neste trabalho, foi a comparação dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos de suporte de resina condutora com os dos eléctrodos com referência interna, já que a literatura não contém dados que permitam fazer uma comparação directa da eventual influência do processo de montagem dos eléctrodos de membrana de PVC nas respectivas selectividades.

Foram determinados os coeficientes de selectividade potenciométricos para os dois tipos de eléctrodos sensíveis a cada anião cloroacetato, relativamente aos aniões formiato,

acetato, propionato, nitrato, cloreto e aos outros dois cloroacetatos. Genericamente, os resultados mostram que, para ambos os tipos de técnica de construção dos eléctrodos, a selectividade aumentava pela ordem



Quanto à extensão das interferências, aumenta aproximadamente pela ordem



Esta ordem é, no que diz respeito às espécies comuns, a mesma que foi encontrada por HIRSCH e ORDERMAN [19] para a interferência de carboxilatos e tricloroacetato em eléctrodos de condutor móvel sensíveis ao anião nitrato e ao anião perclorato. Os resultados obtidos no presente estudo confirmam que a extensão das interferências depende, para aniões semelhantes, do respectivo tamanho e da densidade electrónica no oxigénio do grupo carboxilato, que variam com os substituintes introduzidos (a densidade electrónica depende do efeito indutivo do substituinte). O aumento de selectividade pela ordem indicada acima, para os eléctrodos sensíveis aos três aniões cloroacetatos, e o aumento da extensão das interferências relativas provocadas pelos mesmos aniões nos eléctrodos, pela ordem também indicada, são uma consequência do efeito indutivo dos átomos de cloro, bastante electronegativos.

HULANICKI e LAWANDOWSKI [20], num estudo da selectividade de eléctrodos de membrana de PVC baseados em Aliquat 336S, para diversos aniões inorgânicos, encontraram uma correlação linear entre os coeficientes de selectividade potenciométricos (logaritmos) e as entalpias de hidratação dos aniões. Por falta de dados sobre esta última grandeza para os aniões carboxilatos e cloroacetatos não foi possível investigar até que ponto tal correlação era verificada na situação descrita no presente estudo.

Globalmente, os resultados obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos não mostram, quando se comparam entre si eléctrodos preparados pelas duas técnicas de construção, qualquer diferença nítida de comportamento: as pequenas diferenças de valores encontrados não são significativas porque, devido aos valores bastante elevados da dispersão dos resultados, só as respectivas ordens de grandeza são significativas.

Em conclusão, o presente estudo comparativo das características de resposta de eléctrodos de membrana de PVC aplicada directamente sobre um suporte sólido (resina condutora epoxi à base de prata) [6-8] e de eléctrodos com o mesmo tipo de membrana mas com solução e eléctrodo de referência interna [9, 10], mostra que não há diferenças nítidas entre os dois tipos de eléctrodos. As vantagens dos eléctrodos com suporte de resina condutora relativamente aos de referência interna consistem na sua construção ser mais fácil e em poderem ser usados em qualquer posição; além disso, parecem ter durabilidade um pouco superior, mas esta vantagem necessita de ser confirmada, por investigação adicional, em situações para as quais a resposta dos eléctrodos seja perfeitamente satisfatória.

Recebido 15.Março.1984

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, o apoio financeiro concedido no âmbito da Linha 4A (Construção e Aplicações de Eléctrodos Selectivos de Iões) do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Um de nós (M.C.B.S.M.M.) agradece à Faculdade de Farmácia do Porto as facilidades concedidas para trabalhar, em tempo parcial, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, durante a realização da parte experimental deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.C.B.S.M. MONTENEGRO, J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, "Resumos das Comunicações ao VI Encontro Nacional de Química", Aveiro, 1983, Comunicação PC45.

- [2] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, "Inexpensive ISE's with Solid Sensor Coatings Applied to Electrically Conductive Epoxy", em J. ALBAIGES (ed.), "Analytical Techniques in Environmental Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press (1982), pág. 419.
- [3] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979).
- [4] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153 (1979).
- [5] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 156 (1982).
- [6] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, "Resumo das Comunicações da IV Reunião Nacional de Electroquímica", Braga, 1983, Comunicação 30.4.
- [7] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, "Comunicaciones a la VI Reunion del Grupo de Electroquímica de la RSEQ", Murcia, 1983, Comunicación E-16.
- [8] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, a publicar.
- [9] G.J. MOODY, R.B. OKE, J.D.R. THOMAS, *Analyst*, **95**, 910 (1970).
- [10] J.E.W. DAVIES, C.J. MOODY, J.D.R. THOMAS, *Analyst*, **97**, 87 (1972).
- [11] J.F.P.M. INÁCIO, J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **23**, 133 (1981).
- [12] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **20**, 70 (1978).
- [13] C.J. COETZEE, H. FREISER, *Anal. Chem.*, **41**, 1128 (1969).
- [14] Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, IUPAC, "Recommendations for Nomenclature of Ion Selective Electrodes", *Pure Appl. Chem.*, **48**, 129 (1976).
- [15] R.A. DAY JR., A.L. UNDERWOOD, "Quantitative Analysis" Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, N.J. (1960), p. 17.
- [16] A. CRAGGS, L. KEIL, G.J. MOODY, J.D.R. THOMAS, *Talanta*, **22**, 907 (1975).
- [17] J.G. PENTARI, C.E. EFSTATHION, *Anal. Chim. Acta*, **153**, 161 (1983).
- [18] J.E.W. DAVIES, G.J. MOODY, W.M. PRICE, J.D.R. THOMAS, *Lab. Practice*, **22**, 20 (1973).
- [19] R.F. HIRSCH, G.H. OLDERMAN, *Anal. Chem.*, **48**, 771 (1976).
- [20] A. HULANICKI, R. LEWANDOWSKI, *Chem. Anal. (Warsow)*, **19**, 53 (1974).

Mono-, di- and trichloroacetate selective electrodes with sensors dispersed in PVC membrane applied on conductive epoxy support.

Mono-, di- and trichloroacetate selective electrodes based on Aliquat 336 have been prepared by applying the sensor dispersed in a PVC membrane on a conductive epoxy support. Their response characteristics have been evaluated in comparison with those of PVC membrane electrodes with the same sensors but prepared by the conventional procedure (with internal solution and reference electrode). On the whole, both types of electrodes present similar response performance with respect to range of linear response, slope, response time and potentiometric selectivity coefficients. The selectivity increases following the order: monochloroacetate < dichloroacetate < trichloroacetate.

F. RAMÓA RIBEIRO

Grupo de Estudos de Catálise Heterogénea
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex
Av. Rovisco Pais



OS ZEÓLITOS NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA *

We report some important applications of zeolite catalysts in industrial process of petroleum refining and petrochemistry.

The acid properties of zeolite Y and mordenite, as well as their high capacity of ion exchange, allowing the introduction of noble metal cations presenting hydrogenating properties, explain the growing application in processes such as cracking and hydrocracking.

The molecular shape-selective catalytic properties of zeolite ZSM-5 and the high resistance to coke deposition are the basis for its application in the hydroisomerization of C₈ aromatics, disproportionation of toluene and the methanol-to-gasoline conversion.

* Comunicação convidada proferida no 7.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, realizado em Lisboa (9-14 de Julho de 1984).

1 – INTRODUÇÃO

Os processos catalíticos de refinação do petróleo e petroquímica têm evoluído de forma notável ao longo dos últimos anos, para o que muito tem contribuído a utilização crescente dos zeólitos como catalisadores.

O primeiro sucesso dos zeólitos na indústria petrolífera aconteceu na década de 60, substituindo as sílica-aluminas amorfas no cracking catalítico em leito fluidizado.

Actualmente, conhecem-se mais de 30 zeólitos naturais e uma centena de zeólitos obtidos por síntese, embora só alguns como o zeólito Y, mordenite e ZSM-5 tenham interesse industrial.

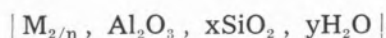
Os zeólitos têm centros ácidos que catalisam reacções de cracking e isomerização, podendo por permuta iónica introduzir-se catiões metálicos que favorecem reacções de hidrogenação. Estas propriedades explicam a enorme aplicação dos catalisadores zeolíticos na indústria petrolífera [1, 2], nomeadamente no cracking, hidrocracking, hidroisomerização de alcanos em C₅ e C₆, hidroisomerização de aromáticos em C₈, dismutação de tolueno, produção de gasolina a partir do metanol, etc. Existe actualmente um número elevado de centros de investigação universitários e de companhias petrolíferas que trabalham no sentido de obter catalisadores zeolíticos mais activos, selectivos e resistentes aos venenos, possibilitando assim uma notável economia de energia. Como consequência, têm-se efectuado modificações na tecnologia e nos catalisadores dos processos de refinação e petroquímicos, de modo a responder à evolução quase constante verificada no preço do petróleo bruto desde 1973.

2 – ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS ZEÓLITOS

Os zeólitos são silico-aluminatos cristalinos, apresentando uma estrutura muito porosa com aberturas de poros de dimensões bem definidas (3 a 10 Å) que limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar

no seu interior. Este tipo de estruturas permite aos zeólitos efectuar a separação de moléculas e, daí, a designação de peneiros moleculares.

Os elementos estruturais de base [3] são os tetraedros $|\text{AlO}_4|^-$ e $|\text{SiO}_4|$, ligados entre si pelos vértices de oxigénio, originando assim, uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros $|\text{AlO}_4|^-$ são compensadas por cationes alcalinos, situados pelo menos em parte, na porosidade acessível da estrutura. A fórmula empírica é:



M – catione de compensação de valência n

x – razão atómica Si/Al

y – número de moléculas de água

Conforme o arranjo dos tetraedros assim se obtém uma grande variedade de estruturas cristalinas. Na figura 1, apresenta-se a estrutura do zeólito Y,

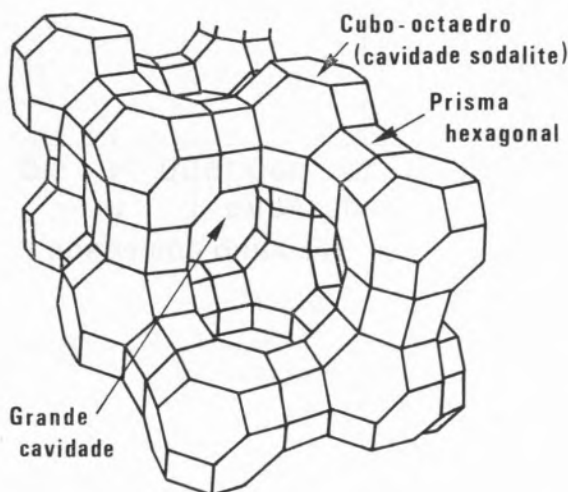


Fig. 1

Estrutura do zeólito Y.

tura do zeólito Y, que é constituída pelo empilhamento de três tipos de poliedros: prisma hexagonal, cubo-octaedro (cavidade sodalite) e poliedro de 26 faces (supercavidade).

Na figura 2, mostra-se também um corte passando pelo centro das diferentes cavidades da estrutura zeolítica.

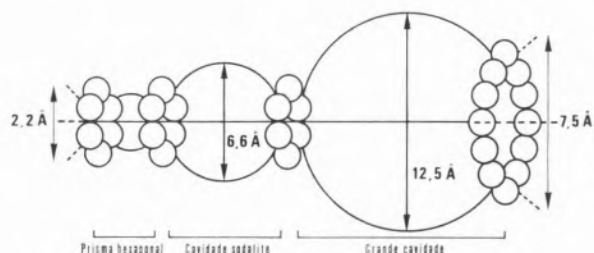


Fig. 2

Diferentes cavidades da estrutura do zeólito Y.

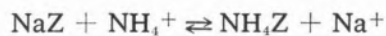
A actividade e selectividade dos zeólitos podem ser orientados de modo a catalisar reacções específicas desejadas, como consequência das suas excepcionais propriedades de que podemos salientar:

- excelente capacidade de permuta iónica
- propriedades ácidas
- elevada resistência térmica
- selectividade de forma

A excelente capacidade de permuta iónica dos seus cationes de compensação permite a introdução de diferentes cationes que serão os centros catalisadores das reacções.

Os centros ácidos de Brønsted e de Lewis podem ser obtidos por calcinação do zeólito na forma amónio, obtido por permuta iónica com um sal de amónio.

Assim, teremos:



Na^+ – catione de compensação

Z – zeólito

Por calcinação da forma NH_4Z obtém-se a forma protónica HZ e os centros de Brønsted, que podem originar centros de Lewis por calcinação (desidroxilação) a temperaturas superiores a 300°C .

Os centros ácidos de Brønsted e Lewis catalisam reacções de cracking e isomerização.

SELECTIVIDADE DE FORMA MOLECULAR

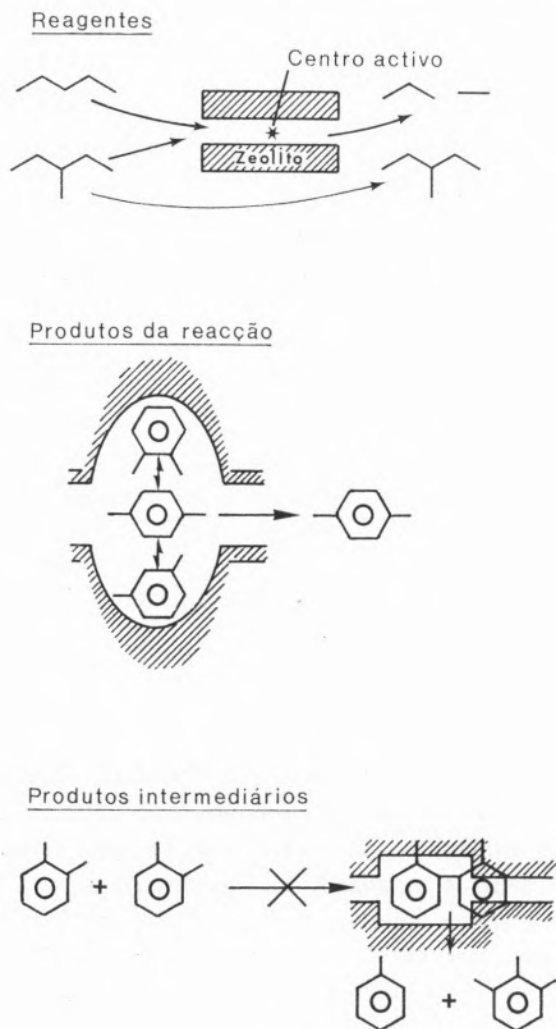


Fig. 3

Efeito da selectividade de forma molecular na catálise zeolítica (referência [5]).

Por permuta iónica podem-se introduzir cationes metálicos, que após calcinação e redução sob hidrogénio em condições seleccionadas (temperaturas e caudais) de modo a evitar a sinterização do metal e a destruição da estrutura zeolítica, originam centros metálicos que catalisam reacções de hidrogenação-desidrogenação.

Alguns zeólitos apresentam elevada estabilidade térmica que varia conforme a estrutura, a natureza dos cationes permutados e os tratamentos térmicos. Por calcinação em atmosfera húmida a temperaturas elevadas, pode-se obter a forma dita "ultra-estável" [3] do zeólito HY resistente a temperaturas superiores a 700°C.

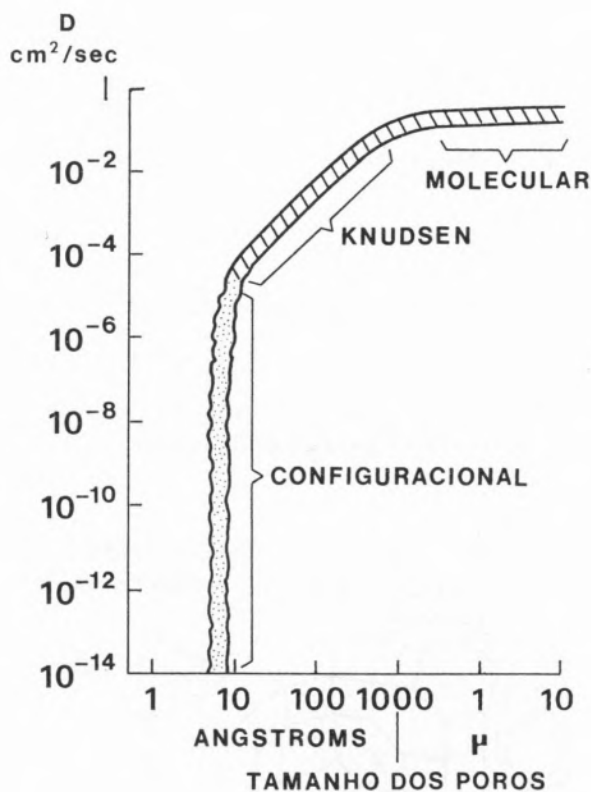


Fig. 4

Difusividade em função do tamanho dos poros num zeólito (referência [10]).

Uma das propriedades mais importantes dos zeólitos é a selectividade de forma, propriedade que foi referida pela primeira vez por Weisz e Frilette [4], em 1960, e que engloba efeitos puramente geométricos, bem como efeitos cinéticos ligados à difusão. Recentemente, Derouane [5,6] e Weisz [7] apresentaram trabalhos de revisão sobre catálise zeolítica por selectividade de forma. Como vimos o acesso aos centros catalíticos tem dimensões moleculares e, Derouane [8]

refere, nomeadamente, três tipos de selectividade de forma para reagentes, produtos intermediários e produtos de reacção.

Na figura 3, visualizam-se estes três tipos de selectividade, que têm a maior importância num grande número de processos catalíticos da indústria petroquímica, nomeadamente na produção de gasolina a partir do metanol sobre ZSM-5 [9].

No que se refere aos efeitos cinéticos ligados à difusão, os zeólitos apresentam para além das propriedades gerais dos sistemas porosos (difusão molecular e de Knudsen) a chamada difusão configuracional [10], que se faz sentir para poros de dimensões inferiores a 10 Å, conforme se indica na figura 4.

Estes efeitos difusionais são particularmente importantes no zeólito ZSM-5 (Zeolite Synthetic Mobil) que apresenta uma estrutura particular (figura 4) com dois tipos de canais — sinusoidais de abertura circular (5,4 a 5,6 Å) e rectilíneos de abertura elíptica (5,2 a 5,8 Å) — tendo os elementos de intersecção dimensões críticas da ordem dos 9 Å, que impedem a formação de poliaromáticos precursores do coque, nas reacções com hidrocarbonetos.

O zeólito ZSM-5 devido à sua estrutura particular efectua o chamado “controlo do tráfico molecular” [8]. De facto, como se verifica pela figura 5, as moléculas reagentes (P_1^0) entram pelos canais circulares, difun-

dindo-se as moléculas dos produtos de reacção (P_2^0) pelos canais elípticos. Para um zeólito com um único tipo de canais haveria contradifusão dos reagentes (moléculas dos produtos de reacção maiores do que as moléculas reagentes) que impediria a difusão dos produtos de reacção.

3 — PRINCIPAIS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Como já referimos anteriormente, os zeólitos têm sido utilizados com enorme sucesso como catalisadores. Assim, têm mostrado elevada actividade e boa selectividade numa grande gama de reacções, desde processos que necessitam de catalisadores com elevada força iónica, até aqueles que exigem catalisadores de elevadas áreas específicas (suportes), mas propriedades não iónicas. Presentemente, a produção e consumo mundiais de zeólitos para a refinação de petróleo e petroquímica é de largas dezenas de milhares de toneladas por ano.

3.1 — REFINAÇÃO DO PETRÓLEO

Os produtos da destilação do petróleo não têm normalmente as especificações necessárias à sua utilização imediata, e daí serem

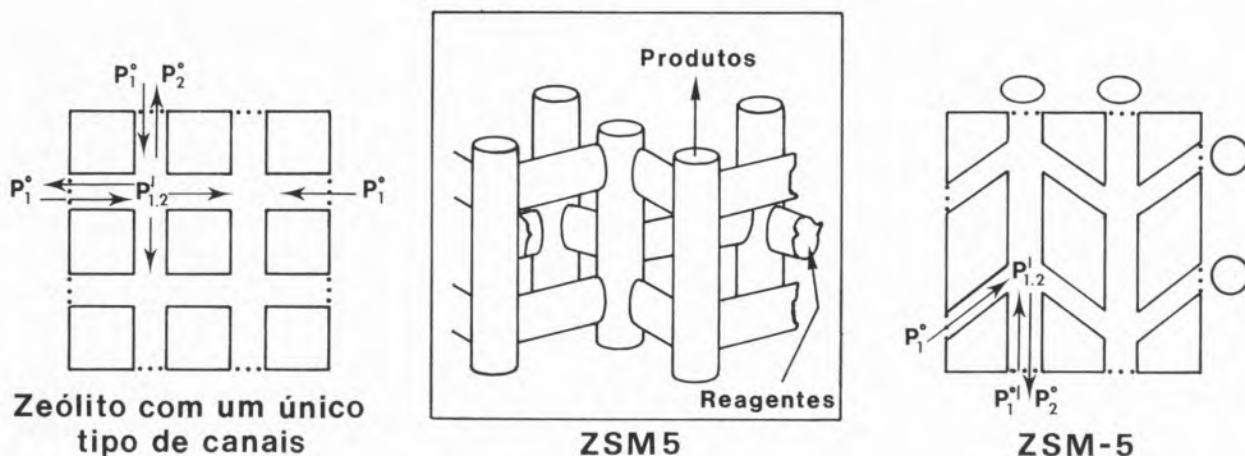


Fig. 5

Estrutura do zeólito ZSM-5, com visualização do controlo do tráfico molecular.

necessárias operações de refinação como o cracking, hidrocracking e hidroisomerização para a obtenção, nomeadamente, de carburantes de índice de octano elevado. Estes processos de refinação utilizam zeólitos como catalisadores.

3.1.1 - CRACKING CATALÍTICO

Os zeólitos começaram a ser utilizados em catálise, no cracking catalítico, como alternativa às sílica-aluminas amorfas.

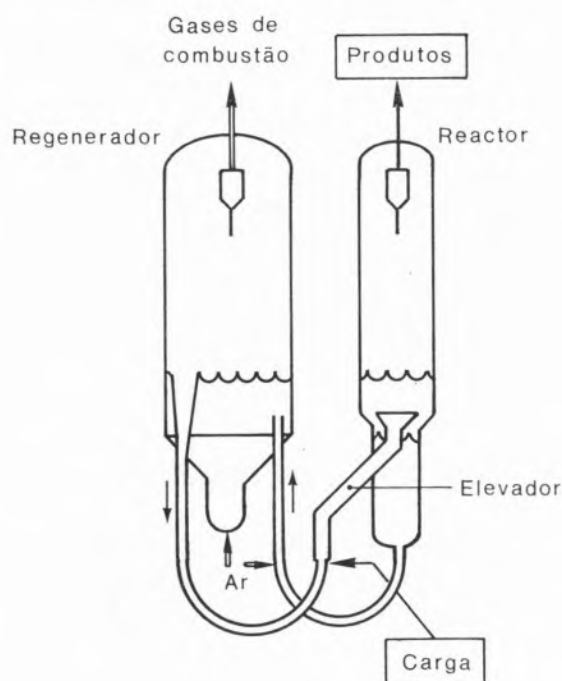


Fig. 6

Representação esquemática do processo de cracking catalítico.

O zeólito Y na forma protónica, devido à sua grande acidez apresenta uma actividade de cracking 10^4 vezes superior à das sílica-aluminas, permitindo assim temperaturas de trabalho muito baixas. Do ponto de vista estrutural, tem aberturas de poros da ordem dos 7-8 Å o que permite a passagem de alquil-aromáticos e a sua forma HY "ultra-estabilizada" [3, 11, 12] apresenta uma elevada estabilidade térmica. Esta última propriedade é

extremamente importante, pois como se indica no esquema da figura 6, no cracking catalítico industrial há uma regeneração contínua a temperaturas elevadas do catalisador zeolítico, para queima do coque depositado durante a reacção.

Mais recentemente, têm vindo a introduzir-se no zeolítico Y, catiões de terras raras como o lantânio e o cério, o que influencia as propriedades ácidas e a estabilidade do catalisador zeolítico.

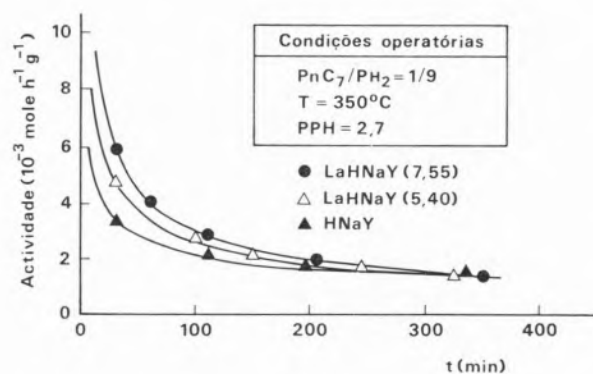


Fig. 7

Influência do teor em lantânio nos zeólitos LaHNaY, sobre a actividade de cracking do n-heptano em função do tempo.

Investigações efectuadas por F. Lemos [13, 14] permitiram tirar conclusões sobre a influência da presença de lantânio e cério na actividade do zeólito HY no cracking do n-heptano. Da observação da figura 7, ressalta a elevada actividade inicial do zeólito HY de teor mais elevado em lantânio, o que tem consequências importantes no rendimento em gasolina dos reactores de cracking catalítico de leito fluidizado que apresentam tempos de contacto muito baixos, da ordem dos segundos. Finalmente, é de salientar que a utilização dos zeólitos originou importantes modificações na tecnologia do reactor. De facto, devido à elevada actividade inicial dos catalisadores zeolíticos a reacção de cracking dá-se totalmente na tubagem (elevador) à entrada do reactor, funcionando o "reactor" como colector e separador do catalisador e dos efluentes. Essa separação deve ser bastante

rápida para evitar reacções consecutivas de cracking em produtos mais leves, e consequentemente diminuição do rendimento em gasolinas.

3.1.2 - HIDROCRACKING

O hidrocracking faz a conversão das fracções pesadas do petróleo em compostos mais valorizáveis de peso molecular mais baixo [15]. Este processo tem como principal inconveniente o consumo elevado de hidrogénio. No entanto, após a crise petrolífera de 1973, com a necessidade de converter uma maior quantidade de produtos petrolíferos pesados, várias unidades de hidrocracking têm sido implantadas na Europa e, sobretudo nos Estados Unidos.

Para o sucesso deste processo, muito contribui a utilização de catalisadores zeolíticos bifuncionais (Pd-Zeólito HY) que apresentam em relação aos catalisadores clássicos de sílica-alumina, uma maior actividade bem como uma maior resistência aos compostos azotados e sulfurados.

A desactivação destes catalisadores resulta essencialmente de:

- envenenamento da função ácida por compostos azotados
- sinterização do paládio
- deposição de coque

Para aumentar a resistência à desactivação pelo coque e, paralelamente ao que se fez com o "reforming", têm-se vindo a efectuar investigações com catalisadores bimetálicos zeolíticos. C. Henriques [16] verificou para o hidrocracking do n-heptano, para uma gama de temperaturas de 220 a 300°C e pressão de 60 bares, que o catalisador Sn/Pd HY apresentava uma maior resistência ao envenenamento pelo coque, do que o Pd HY. Pensa-se que há um fenómeno de "spill-over" de hidrogénio induzido pelo estanho, havendo difusão no catalisador de hidrogénio atómico extremamente reactivo que vai hidrogenar as espécies precursoras de coque.

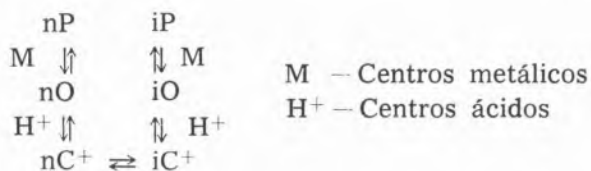
3.1.3 - HIDROISOMERIZAÇÃO

Os produtos de destilação do petróleo em C₅ e C₆ contêm cerca de 50 % de n-parafinas e um índice de octano relativamente baixo (~ 70) que não pode ser, geralmente, melhorado pelo "reforming".

A isomerização das n-parafinas e isoparafinas, conduz a um aumento apreciável nas qualidades antidetonantes das gasolinas, evitando-se assim a adição de aditivos como alquil-chumbo que são poluentes atmosféricos.

De acordo com a termodinâmica da reacção (exotérmica), o aumento no índice de octano será tanto mais elevado [17, 18] quanto mais baixa for a temperatura da reacção. Investigações efectuadas permitiram obter catalisadores bifuncionais com um metal nobre, platina ou paládio, impregnado num zeólito ácido (mordenite ou zeólito Y), sendo activos a baixas temperaturas.

As n-parafinas são isomerizadas por um mecanismo bifuncional com intervenção sucessiva do metal e dos centros ácidos segundo o esquema reaccional:



Os centros metálicos catalisam a formação de olefinas intermediárias e os centros ácidos a sua isomerização.

Um dos pontos importantes é a determinação do teor em metal a introduzir de modo a otimizar a actividade isomerizante.

A isomerização do n-hexano [19, 23] foi estudada num reactor dinâmico à temperatura de 260°C e à pressão de 30 bares, para uma série de catalisadores PtHY e PtH mordenite com teores em platina variáveis de zero até aos valores correspondentes à saturação.

Na figura 8 compara-se as actividades isomerizantes das duas séries de catalisadores, sendo a actividade da série PtHM superior à da série PtHY.

Para baixos teores em platina, a actividade isomerizante é proporcional ao teor em metal, sendo a reacção de hidrogenação-desidrogenação a etapa limitante. Acima de teores superiores a 0,5 % (em peso) de platina, as reacções de hidrogenação tornam-se mais rápidas do que a isomerização das olefinas,

ca-se que para teores elevados em platina há um aumento da energia de activação de isomerização para os catalisadores PtHY e PtHM. Em relação à selectividade, há uma diminuição de isómeros bi-ramificados para maiores teores em platina, sendo a diminuição mais acentuada nos catalisadores PtHY.

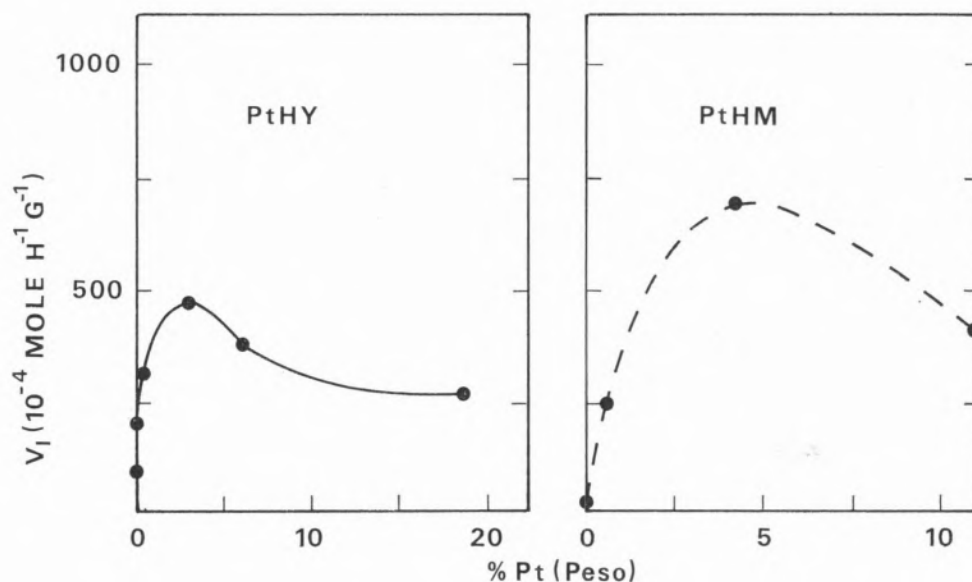


Fig. 8

Comparação da actividade isomerizante do *n*-hexano em função do teor em platina para as séries PtHY e PtH mordenite ($T = 260^\circ\text{C}$, $P_t = 30 \text{ b}$)

sendo a actividade independente do teor em metal. No entanto, para teores elevados em platina, pode-se observar uma diminuição da actividade isomerizante provavelmente devido a uma maior deposição de carbono, essencialmente sobre os centros metálicos [22], que se pode explicar por um aumento da actividade de hidrogenólise sobre os centros metálicos [23] que é comprovada pelas percentagens elevadas de hidrocarbonetos em C_1 e C_2 .

O aumento do teor em platina tem também enorme influência na selectividade e na energia de activação de isomerização, explicável por uma mudança do passo limitante do mecanismo bifuncional metal-ácido. Assim, verifi-

A comparação das duas séries de catalisadores mostra pois uma maior actividade e maior selectividade da série PtH mordenite. Isso explica a escolha da PtH mordenite como catalisador industrial no processo Hysomer da Shell [24] que converte hidrocarbonetos em C_5 e C_6 de baixo índice de octano, em produtos de maior índice de octano, contendo isopentanos e dimetilbutanos.

3.2 – INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A utilização dos zeólitos, como catalisadores em processos petroquímicos, está ligada fun-

damentalmente a duas das suas propriedades que referimos anteriormente: selectividade de forma e acidez.

As principais aplicações industriais são a isomerização dos xilenos, a dismutação do tolueno em benzeno e xilenos, a alquilação do benzeno em etilbenzeno e a produção de gasolina a partir do metanol.

A Mobil desenvolveu um processo de isomerização dos xilenos com o ZSM-5, que é extremamente selectivo para o p-xileno (isómero de maior valor comercial) (fig. 3B), não havendo praticamente dismutação dos xilenos em tolueno e trimetilbenzenos, pois impede-se a formação do complexo bimolecular intermediário da reacção (fig. 3C).

Para aumentar a produção de xilenos, a partir do tolueno excedentário, faz-se a sua dismutação sobre mordenite permutada com um metal de transição.

O etilbenzeno importante para a produção do estireno, pode ser obtido por alquilação do benzeno pelo etileno em presença de ZSM-5 na forma ácida. Este zeólito apresenta enormes vantagens (selectividade, não corrosivo, etc.) em relação aos catalisadores tradicionais do tipo Friedel e Crafts.

Finalmente, uma das mais recentes aplicações dos zeólitos tipo ZSM é a produção de gasolina a partir do metanol [9]. O ZSM-5 apresenta elevada resistência à deposição de coque e é muito selectivo, sendo a gasolina rica em aromáticos e olefinas, não contendo hidrocarbonetos mais pesados do que os tetrametil-benzenos. Não existem também limitações contra-difusionais, havendo caminhos preferenciais para os reagentes e produtos de reacção (fig. 5).

Tendências futuras

A possibilidade de modificação da estrutura e composição química dos zeólitos já conhecidos (zeólito Y e mordenite), com a consequente melhoria das suas propriedades, permitirá a sua utilização crescente em processos de refinação de petróleo, nomeadamente no hidrocracking.

O aparecimento da nova classe de zeólitos tipo ZSM, com elevadas selectividades de forma e resistência à deposição de coque, abriu novas perspectivas à indústria petroquímica, com saliência para a sua utilização na conversão de metanol em gasolina.

Poderemos pois afirmar como Edith Flanigen que "the future of zeolites looks bright" [25].

Recebido 17. Setembro. 1984

REFERÊNCIAS

- [1] D.E.W. VAUGHAN, em "Properties and applications of zeolites", Ed. R.P. Townsend, The Chemical Society, London, 1980.
- [2] A.P. BOLTON, em "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J. Rabo, American Chemical Society, Washington, 1976.
- [3] D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieves", J. Wiley and Sons, New York, 1974.
- [4] P.B. WEISZ, V.J. FRILETTE, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382, 1960.
- [5] E. DEROUANE, em "Catalysis Zeolites", Eds. B. Imelik *et al.*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
- [6] E. DEROUANE, em "Intercalation Chemistry", Eds. M.S. Whittingham e A.J. Jacobson, Academic Press, New York, 1982.
- [7] P.B. WEISZ, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2091, 1980.
- [8] E. DEROUANE, em "Zeolites: Science and Technology", Eds. F. Ramôa Ribeiro *et al.*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984.
- [9] C. CHANG, "Hydrocarbons from methanol", Marcel Dekker, New York, 1983.
- [10] P. WEISZ, *Chem. Tech.*, **3**, 498, 1973.
- [11] U.S. 3.897.327, 1975.
- [12] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, em "Recent Progress Reports, 5th Int. Conference on Zeolites (Napoli, 1981)", Eds. R. Sersale, C. Colella, R. Aiello, p. 135, Giannini, Napoli, 1981.
- [13] F. LEMOS, *Tese de Mestrado*, Instituto Superior Técnico, 1984.
- [14] F. LEMOS, F. RAMÔA RIBEIRO, M.F. PORTELA, G. GIANETTO, M. GUISET, *Actas do IX Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Lisboa, 1984.
- [15] J.P. FRANCK, C. MARCILLY, em "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [16] C. HENRIQUES, *Tese de Mestrado*, Instituto Superior Técnico, 1984.

- [17] A.P. BOLTON, em "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J.A. Rabo, *American Chemical Society*, Washington, 1976.
- [18] H.W. KOUWENHOVEN, em "Molecular Sieves", Eds. W.M. Meier e J.B. Uytterhoeven, *Adv. Chem. Ser.*, 121, p. 259, *American Chemical Society*, Washington, 1976.
- [19] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISET, *J. Catal.*, 78, 267, 1982.
- [20] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISET, *J. Catal.*, 78, 275, 1982.
- [21] F. RAMÔA RIBEIRO, em "Zeolites: Science and Technology" Ed. F. Ramôa Ribeiro *et al.*, *Martinus Nijhoff Publishers*, The Hague, 1984.
- [22] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISET, *Applied Catalysis*, 13, 281, 1985.
- [23] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISET, E. FREUND, H. DEXPERT, em "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [24] *Hydrocarbon Process*, 53 (9), 212, 1974.
- [25] E. FLANIGEN, em "Zeolites: Science and Technology", Eds. F. Ramôa Ribeiro *et al.*, *Martinus Nijhoff Publishers*, The Hague, 1984.

RESUMO

Referem-se algumas importantes aplicações dos zeólitos em processos catalíticos de refinação do petróleo e em petroquímica.

As propriedades ácidas do zeólito Y e da mordenite, bem como a sua elevada capacidade de permuta iônica, permitindo a introdução de cátions de metais nobres que lhes conferem propriedades hidrogenantes, explicam a sua utilização crescente em processos como o cracking e hidrocracking.

As propriedades catalíticas de selectividade de forma molecular do zeólito ZSM-5, aliada à sua elevada resistência à deposição de carbono, permite a sua utilização na hidroisomerização de aromáticos em C₈, dismutação do tolueno e, mais recentemente, na produção de gasolina a partir do metanol.

C. ALVAREZ HERRERO
M.^A I. DIAZ GÜEMES PEREZ
M.^A A. GARCIA CIUDAD
M.^A A. MARTIN RAMOS

Departamento de Química Analítica
C/ Serrano, 115 dup.
Madrid-6 — España



ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS METODOS ANALITICOS DE ESPECTROANALISIS DE EMISION Y DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA APLICADOS A LA DETERMINACION DE ELEMENTOS TRAZA EN PLANTAS PRATENSES

Se han puesto a punto los métodos analíticos de Espectroanálisis de Emisión y de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación en plantas pratenses de los elementos Al, Fe, Mn y Zn. Los resultados por ambas técnicas son comparables, con buena precisión y reproducibilidad, siendo la sensibilidad y rapidez de la determinación mayor en Espectrofotometría de Absorción Atómica.

1 — INTRODUCCION

Dada la diversidad de técnicas físicas de que se dispone en estas décadas para el análisis químico y las ventajas específicas de cada una de ellas, se comprende que la mayoría se hayan aplicado, con mayor ó menor éxito, al estudio de elementos minerales en materiales biológicos, agrícolas y edafológicos. Sin embargo, de entre todas ellas las más utilizadas son el Espectroanálisis de Emisión y la Espectrofotometría de Absorción Atómica (WATSON [1], JONES and ISAAC [2] y JONES [3, 4]).

El análisis espectrográfico presenta ventajas como son: registro simultáneo y amplio rango de aplicabilidad ya que las líneas características de cada elemento pueden seleccionarse de acuerdo con las altas ó bajas concentraciones del elemento a analizar (KENWORTH [5]), además es muy útil para análisis semi-cuantitativo. Sin embargo, el método tiene limitaciones, las más importante es que la sensibilidad es pequeña para algunos elementos y por lo tanto la precisión también..

Las limitaciones citadas no se presentan en la Espectrofotometría de Absorción Atómica, técnica más exacta (BRECH [6]), si bien, presenta el inconveniente de ser más susceptible a las interferencias. Por lo antedicho y como la reproducibilidad de los resultados analíticos en plantas es difícil, se emplean ambas técnicas conjuntamente, con el fin de poder llegar a resultados más fidedignos.

Nosotros en el presente trabajo, las empleamos para la determinación de Al, Fe, Mn y Zn en plantas pratenses, habiendo resultado evidente que el empleo conjunto de ambas técnicas proporciona resultados comparables y óptimos en la determinación en tejidos de planta, de los elementos considerados, con buena precisión y reproducibilidad, siendo la sensibilidad y rapidez mayor en Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Para ello, ha sido preciso la puesta a punto del método de Espectroanálisis de Emisión para todos los elementos enumerados y del de Absorción Atómica para el Aluminio, ele-

mento difícil de analizar por las numerosas y no bien conocidas interferencias que presenta.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de la muestra

Previamente a su análisis químico, las muestras de plantas pratenses de comunidades naturales (parte aérea) se secan en una estufa de aire forzado a una temperatura de 80°C aproximadamente durante 24 horas. A continuación, la materia seca obtenida se desmenuza y se muele con un molino sistema "culatti" con una tamiz de malla de 1 mm. Las muestras molidas se homogeneizan por "cuarteo". Posteriormente, se pesan en cápsulas de porcelana y se introducen en un horno de mufla donde permanecen 8 h; a 450°C. con lo que se consigue su mineralización. La elevación de la temperatura debe hacerse lenta y gradualmente para evitar proyecciones. Para las determinaciones por Espectroanálisis se ha necesitado 5 g. de muestra seca, mientras que para la Espectrofotometría de Absorción Atómica han bastado muestras de 2 g.

Espectroanálisis de Emisión.

Aparatos y materiales.

Espectrógrafo. Hilger modelo E. 478.303 de gran dispersión y montaje Litrow.

Microfotómetro. Hilger modelo H. 671.301 en su modalidad de no registrador.

Electrodos. Cobre electrolítico (Anodo de 5 mm. de diámetro y forma cónica con 60° de inclinación y Cátodo de 4 mm. de profundidad y 1.5 mm. de diámetro).

Rendija. 1 mm. de longitud y 15 μ de anchura. Material fotográfico. Película Spectrum Analysis n.º 1, revelador D-19, Fijador rápido.

Condiciones experimentales.

Excitación: Arco de corriente continua; voltaje, 230 voltios; intensidad, 6 Amperios; distancia entre los electrodos 2 mm; tiempo de excitación 90 s.

Procedimiento general.

Un primer análisis cualitativo y semicuantitativo ha puesto de manifiesto la necesidad de una concentración previa de la muestra (extracción).

Las cenizas resultantes de la mineralización de los 5 g. de muestra, una vez pesados, se tratan con 50 ml. de una mezcla ácida HCl/HNO₃/H₂O destilada en la proporción 1:1:8 y se llevan a sequedad en placa. El residuo obtenido se pasa a un tubo de decantación de 100 ml, juntamente con 3 ml. de HCl 0.003 N para lavar y arrastrar todo el contenido (Esta acidez se eligió después de un minucioso estudio en el que resultó ser la más adecuada). Se adicionan 2 ml. de una solución recientemente preparada al 2 % de ácido 1-pirrolidinditio-carboxílico (APDC) en agua, y se agita para conseguir que se mezclen completamente. A continuación se agregan 5 ml. de isobutil-metil-cetona (MIBK), se agita vigorosamente durante 1 minuto y se deja reposar 15 minutos hasta conseguir la separación de las dos capas (acuosa y orgánica). Esta operación se realiza dos veces.

Se recoge la fase orgánica en la cápsulas de porcelana, y se evapora hasta sequedad.

El residuo procedente de la evaporación está constituido por los complejos del reactivo con los micronutrientes, conteniendo gran proporción de materia orgánica. Para eliminar ésta, se calcina el residuo en horno de mufla a 450°C durante 4 h en la forma indicada para la mineralización de las muestras. Se obtienen así aproximadamente 10 mg. de residuo procedentes de la extracción.

Para la determinación del Al no es necesaria la extracción. Este elemento, debido a que se encuentra en concentraciones superiores a las del resto de los elementos estudiados, se analiza directamente de las cenizas obtenidas en la mineralización de la muestra.

Patrones.

Los patrones se preparan a partir de los óxidos de los elementos Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂ y ZnO. Se preparó 1 g. del patrón más con-

centrado y a partir de él, por sucesivas diluciones con CuO (base diluyente), los restantes.

Tabla 1

Estudio de la proporción muestra-patrón interno

Proporción muestra-patrón interno	Al	Fe	Mn	Zn
1 : 0	sm	sm	t	t
1 : 0	sm	sm	t	sm
1 : 0	t	t	t	t
1 : 0,25	sm	sm	t	t
1 : 0,25	sm	sm	sm	sm
1 : 0,25	t	t	t	t
1 : 0,5	sm	sm	sm	sm
1 : 0,5	sm	t	t	t
1 : 0,5	sm	sm	t	t
1 : 1	m	m	sm	sm
1 : 1	m	m	sm	sm
1 : 1	m	m	sm	sm
1 : 1,5	sm	sm	sm	sm
1 : 1,5	sm	sm	t	t
1 : 1,5	m	m	t	—
1 : 2	sm	sm	—	—
1 : 2	t	t	—	—
1 : 2	t	t	—	—

Notación empleada: — no contiene, t: traza, sm: sub-micro, m: micro.

Por último, se les adiciona el patrón interno GeO₂ (regulador espectroquímico) en la proporción 1:1, que resultó ser la óptima como se puede comprobar en la Tabla 1.

Naturalmente las muestras de plantas a analizar también se mezclan con el patrón interno en la misma proporción. Las concentraciones de los patrones espectrales cubren el intervalo 10.000-10 ppm.

Los pares analíticos seleccionados son:

Al: 3092,71 Å	Fe: 3581,19 Å
Ge: 3067,01 Å	Ge: 3067,01 Å
Mn: 2794,82 Å	Zn: 3345,02 Å
Ge: 2829,01 Å	Ge: 3067,01 Å

Las curvas de calibrado son totalmente lineales para las concentraciones comprendidas entre 5×10^{-10} ppm para Al y de 3×10^{-10} ppm para Fe, Mn y Zn, que engloban la zona de trabajo.

Espectrofotometría de Absorción Atómica

Aparatos. Espectrofotómetro de Absorción Atómica "VARIAN-TECHTRON" Modelo 1250
Condiciones Experimentales.

	Aluminio	Hierro	Manganeso	Zinc
Corriente de lámpara	17 mA	15 mA	6 mA	6,5 mA
Longitud de onda	308,7 nm	248,3 nm	279,4 nm	213,3 nm
Altura de mechero	2,90	1,8	3,2	4,5
Paso de banda	0,2 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,2 nm
Presión de acetileno	7	2	1,3	1,3
Presión de aire	—	7,9	5,5	5,5
Presión de nitroso	8	—	—	—

Procedimiento general.

Las cenizas resultantes de la mineralización de 2 g. de muestra seca se atacan con $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ destilada en la proporción 1:1:8 y se enrasan hasta 25 ml con la misma mezcla. En la solución así obtenida se determinan Fe, Mn y Zn. El análisis de Al requiere la adición a la mezcla ácida de 2.000 ppm de La para eliminar interferencias (PINTA [7]).

Preparación de patrones.

Para los elementos estudiados Al, Fe, Zn y Mn se parte de metal en polvo y de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Se prepara una solución ácida de 1.000 ppm. Por sucesivas diluciones

cada una de ellas los procedimientos generales descritos en la parte experimental. De los valores resultantes de las 10 determinaciones se calcularon: el valor medio, la desviación típica, el error standard y el coeficiente de variación (Tabla 2).

Se deduce de ésta que los resultados de ambas técnicas son, en general, comparables, si bien en Espectrofotometría de Absorción Atómica se alcanza mayor precisión que en Espectroanálisis de Emisión, excepto para el Fe, uno de los elementos estudiados de mayor concentración en la planta. La diferencia entre ambas técnicas, se acentúa en los elementos de concentraciones más bajas, como son el Mn y el Zn.

Tabla 2

Resultados Estadísticos en 10 determinaciones	Al		Fe		Mn		Zn	
	(E.E.)	(E.A.A.)	(E.E.)	(E.A.A.)	(E.E.)	(E.A.A.)	(E.E.)	(E.A.A.)
Media (ppm)	72,14	72,40	49,01	39,90	31,09	39,60	15,10	23,30
Desv. típica	1,86	0,85	1,22	4,41	2,01	0,95	0,76	0,30
Error Standard	0,59	0,26	0,39	1,39	0,63	0,30	0,24	0,09
Coef. de Variación (%)	2,59	1,17	2,48	4,70	6,45	2,40	5,06	1,30

Notación empleada: E.E. : Espectroanálisis de Emisión.
E.A.A. : Espectrofotometría de Absorción Atómica.

se obtienen las soluciones patrones con concentraciones comprendidas entre 10-200 ppm para Fe, 5-100 ppm para Zn, 10-200 ppm para Al y 8-200 ppm para Mn.

A las soluciones patrones de Al se, añaden 2.000 ppm de La en forma de solución ácida de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Las curvas de calibrado son totalmente lineales para todos los elementos en los intervalos de concentración citados, que comprenden la zona de trabajo.

3 - RESULTADOS Y DISCUSION

Precisión.

Para el estudio comparativo de la precisión de los métodos propuestos, se emplearon 10 muestras iguales de alfalfa (*Medicago sativa L.*), antes de gemación, aplicando a

Recuperación.

Para conocer el grado de recuperación de los elementos estudiados, se adicionaron cantidades conocidas de cada elemento sobre cinco muestras iguales de alfalfa (*Medicago sativa L.*) y se determinaron las concentraciones respectivas (Tabla 3).

Tabla 3

Técnicas utilizadas	Recuperación media %			
	Al	Fe	Mn	Zn
E.E.	99,01	98,86	96,91	96,74
E.A.A.	99,70	97,73	98,43	101,27

Notación empleada: la misma de la Tabla 2.

Como puede observarse respecto a la recuperación ambas técnicas son buenas.

Sensibilidad.

La sensibilidad es, en general, mayor en el análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica, como lo pone de manifiesto el hecho de no ser necesario el proceso de extracción. Por Espectroanálisis de Emisión el único elemento de los estudiados, cuya determinación no precisa de concentración previa, es el Al.

tras (cada muestra compuesta por mezclas herbáceas de dichas plantas) clasificadas en tres niveles: contenido alto (3000-700 ppm), medio (400-100 ppm) y bajo con valores inferiores a 50 ppm. El pH de todos los suelos de las plantas estudiadas es ácido, alrededor de 5. En la Tabla 4 se resumen los resultados de los análisis por ambas técnicas, presentando los correspondientes a cuatro muestras de cada nivel.

Tabla 4

	Aluminio (ppm)		Hierro (ppm)		Manganeso (ppm)		Zinc (ppm)	
	E.A.A.	E.E.	E.A.A.	E.E.	E.A.A.	E.E.	E.A.A.	E.E.
Valores altos	2750	2945	1938	2180	—	—	—	—
	1500	1700	1425	1600	—	—	—	—
	887,5	985,3	1290	1350	—	—	—	—
	825	1000	1263	1400	—	—	—	—
Valores medios	325,0	321,5	388,0	398,9	310,0	308,7	—	—
	275,0	272,9	345,0	343,6	237,5	230,5	—	—
	162,5	160,5	280,0	275,6	175,0	173,0	—	—
	150,0	145,2	185,0	190,5	162,5	163,0	—	—
Valores bajos	—	—	—	—	—	—	37,5	30,0
	—	—	—	—	—	—	32,5	23,5
	—	—	—	—	—	—	27,5	19,9
	—	—	—	—	—	—	17,5	12,5

Notación empleada: la misma de la Tabla 2.

Rapidez.

La rapidez es mayor por Espectrofotometría de Absorción Atómica, pues la técnica de Espectroanálisis de Emisión exige una puesta a punto del método de determinación mucho más laboriosa.

Una vez establecida la bondad de los métodos propuestos, se pasó a estudiar su aplicación a plantas pratenses de comunidades naturales con contenidos variables de los cuatro elementos considerados. Se escogieron 35 mues-

Se ve que, para contenidos altos, los valores más elevados los proporciona el Espectroanálisis de Emisión y, para los contenidos bajos, la Espectrofotometría de Absorción Atómica. Es en los niveles medios donde los resultados de ambas técnicas se aproximan mucho.

En conclusión, para la determinación de elementos traza en plantas, parece aconsejable el empleo conjunto de las técnicas de Espectroanálisis de Emisión y Espectrofotometría de Absorción Atómica por sus características

complementarias, que permitem obter valores fiáveis em quanto ao conteúdo de los mesmos em unos materiais de difícil análise com exactitud.

Recebido 18.Junho.1984

BIBLIOGRAFIA

- [1] WATSON, M.E., *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, **12**, 601 (1981).
- [2] JONES, J.B., ISAAC, R.A., *Agron. J.*, **61**, 393 (1969).
- [3] JONES, J.B., *J. of the AOAC*, **58**, 764 (1975).
- [4] JONES, J.B., *J. of Plant Nutr.*, **3**, 77 (1981).
- [5] KENWORTH, A.L., *Proceedings of the 36th Annual Meeting of the Council of Fertilizer application*, 39 (1960).
- [6] BRECH, F., *J. of the AOAC*, **51**, 132 (1968).
- [7] PINTA, M., *Spectrometrie d'absorption atomique*. Tome I. Problèmes généraux. 2.^a edition. Masson. Paris (1979).

SUMMARY

Comparison of Emission Spectroscopy and Atomic Absorption Spectrophotometry for determining trace elements in pasture plants.

Analytical methods of Emission Spectroscopy and Atomic Absorption Spectrophotometry for the determination in pasture plants of the elements Al, Fe, Mn and Zn, have been developed. The results for both techniques are comparable, with good precision and reproducibility. The sensibility and the time of the determination are better in Atomic Absorption Spectrophotometry than in Emission Spectroscopy.

RESUMO

Desenvolveram-se métodos analíticos de espectroanálise de emissão e de espectrofotometria de absorção atómica para a determinação dos elementos Al, Fe, Mn e Zn em plantas de pastagens. Os resultados obtidos pelas duas técnicas são comparáveis com boa precisão e reprodutibilidade, sendo a sensibilidade e rapidez de determinação maior em espectrofotometria de absorção atómica.



ENTHALPY OF FORMATION OF $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{OCOCCL}_3)_2$

While the question "What are the systematics of the metal-ligand bond energies in organometallic compounds?" was considered fundamental in an area recently proposed as being of top priority in the USA [1], relatively little work is currently being done worldwide on the thermochemistry of this class of compounds. Such work is, in our view, an essential part in answering that question.

We have been determining the enthalpies of formation and bond enthalpy contributions in a series of organometallic compounds of general type MCp_2L_2 (M = transition metal; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; L = ligand). In particular for M = Ti and L = oxygen donor atom ligand we have previously reported the results of our studies on compounds $\text{TiCp}_2(\text{OR})_2$ (R = C_6H_5 , 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 2- ClC_6H_4) [2] and $\text{TiCp}_2(\text{OCOR})_2$ (R = C_6H_5 and CF_3) [3], aiming to investigate the influence of the group R in the titanium-oxygen bond strength. The results obtained for the bond enthalpy terms, $E(\text{Ti-O})$, and the mean bond dissociation enthalpies, $\bar{D}(\text{Ti-O})$, suggest that the titanium-oxygen bond strength is fairly insensitive to the nature and position of group R. In this note we report thermochemical data related to the complex $\text{TiCp}_2(\text{OCOCCL}_3)_2$.

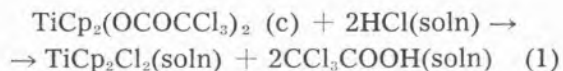
The reaction and solution enthalpies were measured in the reaction-solution calorimeter previously described [4]. The thermochemical measurements were not made under nitrogen, since the compound studied is not affected by exposure to air or moisture for short periods. However, trichloroacetic acid (Carlo Erba) was purified by sublimation and always handled under nitrogen due to its hygroscopic character. $\text{TiCp}_2(\text{OCOCCL}_3)_2$ was also prepared under nitrogen atmosphere and using Schlenk tube techniques, by reacting TiCp_2Cl_2 with NaOCOCCL_3 in stoichiometric amounts, in dichloromethane. After refluxing for two hours, the reaction mixture was filtered and crystals were obtained by slow removal of the solvent. The orange product was washed with diethyl ether and recrystallized twice from benzene. The solution

ALBERTO R. DIAS
MARGARIDA S. SALEMA
JOSÉ A. MARTINHO SIMÕES

Centro de Química Estrutural, Complexo I
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex, Portugal

used in the thermochemical studies was prepared from Merck p. a. hydrochloric acid and acetone (which were used without any further purification).

Thermochemical measurements on reaction (1),



were used as the main source of data to derive bond-enthalpy contributions. The solvent for this reaction was a 1:4 mixture of 10.0 mol dm⁻³ aqueous hydrochloric acid and acetone [3]. Reaction (1) was found to be fast and quantitative and its products were confirmed by i. r. spectroscopic analysis.

The reaction and solution enthalpies presented below are mean values from at least five independent experiments and are referred to 298.15 K. The associated uncertainties are twice the standard deviations of those means. As auxiliary data, the following standard enthalpies of formation and enthalpies of sublimation at 298.15 K were used in evaluating the thermochemical results: $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, \text{soln}) = -172.59 \pm 0.51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [3]; $\Delta H_f^\circ(\text{CCl}_3\text{COOH}, \text{c}) = -503.3 \pm 8.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [5]; $\Delta H_f^\circ(\text{TiCp}_2\text{Cl}_2, \text{c}) = -383.2 \pm 7.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [6]; $\Delta H_s^\circ(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 75.0 \pm 0.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (determined by Calvet microcalorimetry) [7]; $\Delta H_s^\circ(\text{TiCp}_2\text{Cl}_2) = 118.8 \pm 2.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [6]; $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}, \text{g}) = 121.302 \pm 0.008 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [8]; $\Delta H_f^\circ(\text{H}, \text{g}) = 217.997 \pm 0.006 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [8]. The thermochemical results obtained are $\Delta H_r = 26.4 \pm 1.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (enthalpy of reaction (1)), $\Delta H_{d1} = 16.3 \pm 1.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (enthalpy of solution of $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2(\text{c})$ in the mixture of aqueous HCl and acetone plus stoichiometric amounts of CCl_3COOH), $\Delta H_{d2} = -4.02 \pm 0.26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (enthalpy of solution of CCl_3COOH in the reaction mixture) and $\Delta H_{d4} = -3.66 \pm 0.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (enthalpy of solution of H_2O in the reaction mixture). These values and the auxiliary data given above yield $\Delta H_f^\circ[\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2, \text{c}] = -1095.0 \pm 18.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. The enthalpy of sublimation of the

complex is estimated as $130 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, leading to $\Delta H_f^\circ[\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2, \text{g}] = -965.0 \pm 20.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

The titanium-oxygen mean bond dissociation enthalpy $\bar{D}(\text{Ti-O})$ and the bond enthalpy term $E(\text{Ti-O})$ in the complex $\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2$ can be obtained through equations (2) and (3), respectively, as discussed in previous papers [2,9]:

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{Ti-O}) = & E(\text{Ti-Cl}) + \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_3\text{COO}, \text{g}) - \\ & - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ[\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2, \text{g}] - \\ & - \Delta H_f^\circ(\text{TiCp}_2\text{Cl}_2, \text{g}) / 2 + ER_3 / 2 \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Ti-O}) = & E(\text{Ti-Cl}) + \Delta H_f^\circ(\text{CCl}_3\text{COO}^*, \text{g}) - \\ & - \Delta H_f^\circ(\text{Cl}, \text{g}) - \Delta H_f^\circ[\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2, \text{g}] - \\ & - \Delta H_f^\circ(\text{TiCp}_2\text{Cl}_2, \text{g}) / 2 + (ER_3 - ER_1) / 2 \quad (3) \end{aligned}$$

CCl_3COO^* is the unreorganized ligand and ER_3 and ER_1 are the reorganization enthalpies of the fragments TiCp_2 from the dichloride complex and from $\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2$, respectively. ER_3 was calculated as ca. -10 kJ.mol^{-1} , by using extended Hückel molecular orbital calculations [10]. ER_1 cannot be evaluated since the structure of the complex has not been determined. However, considering that compounds TiCp_2L_2 have very similar structural parameters [9, 11] and assuming that the Cp-Ti-Cp angles in $\text{TiCp}_2(\text{OCOCCl}_3)_2$ and in $\text{TiCp}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ [12] are similar, then $ER_1 \approx -8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, which makes the correction terms negligible ($ER_3 - ER_1 \approx -1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Another usual assumption to be considered here is that structures of L in LH and in complexes MCp_2L_2 are comparable [2, 9], so that $\Delta H_f^\circ(\text{L}^*, \text{g})$ can be obtained through the Laidler term $E(\text{O-H}) = 451 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [13]. An experimental value for $D(\text{CCl}_3\text{COO-H})$ is not available. Studies on the effects of halogen substituents on the intrinsic acidity of carboxylic acids determined by measurements of gas-phase ion equilibria showed that the introduction of a halogen substituent leads to a large increase of acidity [14, 15]. However, it is generally accepted that $D(\text{RCOO-H})$

is not very dependent on the nature of R [14]. So we have assumed that $\overline{D}(\text{CCl}_3\text{COO-H}) \approx \overline{D}(\text{CH}_3\text{COO-H}) = 433 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [16]*. The calculated $\overline{D}(\text{Ti-O})$ and $\overline{E}(\text{Ti-O})$ results in the complex $\text{TiCp}_2(\text{OCOCCL}_3)_2$ are shown in Table 1, together with the equivalent bond enthalpies for the benzoate and trifluoroacetate complexes [3], corrected for ΔH_{d4} . These values rely on $\overline{E}(\text{Ti-Cl}) = 430.5 \pm 1.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [2, 6, 9].

Table 1 *

Complex	$\overline{D}(\text{Ti-O})/$ /kJ.mol ⁻¹	$\overline{E}(\text{Ti-O})/$ /kJ.mol ⁻¹
$\text{TiCp}_2(\text{OCOCCL}_3)_2$	446 ± 11	464 ± 9
$\text{TiCp}_2(\text{OCOCF}_3)_2$	433 ± 11	451 ± 9
$\text{TiCp}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$	440 ± 6	455 ± 9

* Values do not include $\text{ER}_3/2$ and $(\text{ER}_3\text{-ER}_1)/2$ corrections.

The results support our conclusion that titanium-oxygen "bond strengths" in compounds of type $\text{TiCp}_2(\text{OCOR})_2$ are not greatly affected by the nature of group R. Furthermore, the determined values of $\overline{E}(\text{Ti-O})$ in these complexes are comparable with $\overline{E}(\text{Ti-O})$ in the series of complexes $\text{TiCp}_2(\text{OR})_2$ (430-462 kJ.mol⁻¹) [2]. Finally, a mean value $\overline{E}(\text{Ti-O}) = 452 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ in organometallic compounds of the type TiCp_2L_2 is not far from the reported $\overline{E}(\text{Ti-O}) = 466 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ in $\text{Ti}(\text{OR})_4$ compounds (R = C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{sec-C}_4\text{H}_9$, $\text{ter-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{ter-C}_5\text{H}_{11}$, [11, 17, 18].

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Dr. Geoffrey Pilcher (University of Manchester, U.K.) for

* The reported results for $\overline{D}(\text{CH}_3\text{COO-H})$ cover a wide range of values. The use of a "high" value for $\overline{D}(\text{CH}_3\text{COO-H})$, ca. $443 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [D.F. McMillen and D.M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493 (1982)] would yield larger values in Table 1.

measuring the enthalpy of sublimation of trichloroacetic acid. Thanks are due to the Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica and to the Instituto Nacional de Investigação Científica for financing this work. M.S.S. thanks Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial for granting her leave of absence to participate in this project.

Received 4.May.1984; in revised form 30.December.1984

REFERENCES

- [1] See *Chemical and Engineering News*, **62**, 8 (1984).
- [2] A.R. DIAS, M. S. SALEMA and J.A. MARTINHO SIMÕES, *J. Organometal. Chem.*, **222**, 69 (1981).
- [3] J.C.G. CALADO, A.R. DIAS, M.S. SALEMA and J.A. MARTINHO SIMÕES, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1174 (1981).
- [4] J.C.G. CALADO, A.R. DIAS, J.A. MARTINHO SIMÕES and M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 129 (1979).
- [5] J.B. PEDLEY and J. RYLANCE' "Sussex — N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds", University of Sussex, Brighton (1977).
- [6] V.I. TEL'NOI and I.B. RABINOVICH, *Usp. Khim.*, **46**, 1337 (1977).
- [7] G. PILCHER, *Private Communication* (1981).
- [8] CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics (1977), *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 903 (1978).
- [9] A.R. DIAS and J.A. MARTINHO SIMÕES, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 191 (1982).
- [10] M.J. CALHORDA, R. GOMES DA COSTA, A.R. DIAS and J.A. MARTINHO SIMÕES, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2327 (1982).
- [11] M.S. SALEMA, *Tese de Doutoramento*, Lisboa (1984).
- [12] D.M. HOFFMANN, N.D. CHESTER and R.C. FAY, *Organometallics*, **2**, 48 (1983).
- [13] J.D. COX and G. PILCHER, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London/New York, 1970.
- [14] R. YAMDAJNI and P. KEBARLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4050 (1973).
- [15] K. HIRAOKA, R. YAMDAJNI and P. KEBARLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6833 (1973).
- [16] K.D. COOK and J.W. TAYLOR, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **30**, 93 (1979).
- [17] D.C. BRADLEY and M.J. HILLYER, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2367 (1966).
- [18] D.C. BRADLEY and M.J. HILLYER, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2374 (1966).

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/(JK⁻¹ 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.

