

Setenta Anos da Teoria do Estado de Transição.

Progressos Recentes através do Modelo de Intersecção (e Interacção) de Estados

Sebastião J. Formosinho, Luís G. Arnaut, Alberto C. C. Pais, Carlos Serpa e Mónica Barroso,

Departamento de Química, Universidade de Coimbra

Abstract

The concept of “Chemical Reactivity” assumes that atoms and molecules contain the necessary information to describe their evolution in time as they transform from reactants to products. The intersecting- (interacting)-state model (ISM) is a research program in the field of Chemical Kinetics that has pursued such objectives for more than twenty years. ISM theory, initially developed through an empirical approach, is presently a semi-empirical formalism that, when associated with TST, ISM/TST allows the calculation of absolute rates of elementary reactions. Furthermore, ISM enlarges the traditional approach to rationalize reactivity trends and predict the behaviour of new systems. Free-energy relationships have played a central role in this field. However, electronic effects often counter the energetic effects and give rise to “anomalies” or separate correlations. ISM quantifies such effects in terms of the electrophilicity index of Parr, emphasizing in a quantitative manner the role of molecular and electronic factors in Chemistry.

Sumário

O “conceito de reactividade química” pressupõe que as moléculas contêm na sua estrutura a informação necessária ao entendimento do respectivo comportamento químico. O modelo de intersecção- (interacção)-estados (ISM) constitui um programa de investigação nos domínios da Cinética Química desenvolvido num tal pressuposto e, no decurso dos seus vinte e dois anos de actividade, evoluiu de um método empírico para um formalismo semi-empírico que associado à Teoria do Estado de Transição (TST) permite o cálculo de velocidades absolutas de reacção. ISM alarga os entendimentos correntes em química baseados no efeito da energia de reacção na reactividade, ao quantificar os efeitos electrónicos em termos do índice de electrofilicidade de Parr que permite explicar a ocorrência de diversas anomalias nas bem conhecidas relações-lineares de energia livre.

A Teoria do Estado de Transição

Até 1900 a Cinética Química era um domínio inteiramente empírico, com a notável exceção dos trabalhos de Leopold Pfaundler que sugerem, pela primeira vez, em 1867 e 1872, que as moléculas envolvidas em reacções químicas seriam só aquelas com um conteúdo energético crítico e próximo da dissociação. Como explana Keith Laidler no seu trabalho histórico sobre o “Mundo da Química Física”¹, as teorias cinéticas das reacções elementares vão-se desenvolver segundo três grandes linhas de pensamento: termodinâmica, teoria das colisões e mecânica estatística. O começo do papel da termodinâmica no entendimento da velocidade das transformações das moléculas surge, de um modo incipiente, com Svante Arrhenius em 1889, ao propor uma dependência exponencial para o modo como as velocidades de reacção, v , são controladas pela temperatura, T ,

$$v \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

em que E_a é a energia de activação. Este tipo de dependência nem seria o que melhor traduzia empiricamente a variação de v com T , mas afirmou-se como o que tinha significado físico, ao ser interpretado em termos de “uma barreira de energia” que se opõe à reacção química. Como, em geral, se verifica ser $E_a \gg RT$, e RT representa a energia média das colisões moleculares, reconhece-se que em condições de activação térmica à temperatura T só uma pequena fracção das colisões moleculares tem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia E_a .

Em 1910 René Marcelin vem associar a v o conceito de afinidade, isto é, à energia de Gibbs, ΔG . Os trabalhos de van't Hoff e de outros químico-físicos da escola holandesa, entre os anos de 1911 a 1920, vêm permitir estabelecer conceitos de grande importância como a entalpia de activação, ΔH^\ddagger , e de entropia de activação, ΔS^\ddagger . Contudo, não conseguiram formular uma expressão para o denominado factor de frequência, ν , das velocidades de reacção.

Este problema, porém, começa a ter uma formulação entre 1916 e 1918 graças aos trabalhos de Max Trautz e William Lewis. É certo que no contexto de uma “teoria da radiação” que veio a ser desacreditada em muito pelos trabalhos de Frederick Lindemann,

mas permaneceu a ideia de que as velocidades das reacções podem ser controladas pela frequência das colisões moleculares. Nos tratamentos de mecânica estatística destacam-se os trabalhos de Karl Herzfeld de 1919 e de Richard Tolman de 1920 que vêm a ter reflexos no posterior desenvolvimento da Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory* (TST)).

Como aponta John Polanyi², parece paradoxal na história da cinética química que o conhecimento empírico das «barreiras de energia» das reacções químicas tenha antecedido de umas décadas as primeiras medidas³ das *energias de dissociação* de ligações químicas nas moléculas, D . O que se verificou é que a barreira de energia (E_a) de reacções representativas

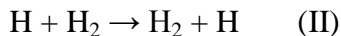


era cerca de um décimo da energia da ligação a quebrar, $E_a \approx 0,1D(B-C)$. Claramente a reacção não ocorria através da prévia dissociação de $B-C$ ($B-C \rightarrow B + C$), reagindo depois um dos átomos livres B com um átomo A ($A + B \rightarrow A-B$). É que tal teria exigido ser $E_a \approx D(B-C)$.

As reacções passaram, então, a ser vistas como ocorrendo através de espécies moleculares especiais, instáveis e ricas em energia, os denominados *complexos activados* ou *estado de transição*. E que na reacção (I), a formação da ligação química $A-B$ se tem de processar ao mesmo tempo que a ligação $B-C$ se quebra. Johnston e Parr vêm a exprimir o carácter concertado desta transformação em termos de uma conservação da ordem de ligação, n ,

$$n_{AB} + n_{BC} = 1 \quad (2)$$

Em 1931 Eugene Wigner, Henry Eyring e Michael Polanyi construíram a primeira superfície de Energia Potencial (SEP) para a reacção



por recurso a procedimentos semi-empíricos e com base em princípios da mecânica quântica. Em 1932 H. Pelzer e Eugene Wigner vêm a concluir que é a velocidade com que os sistemas moleculares atravessam o *ponto de sela* da SEP que, de facto, controla a velocidade da reacção química, o que em muito contribuiu para o surgimento da Teoria

do Estado de Transição em 1935, proposta de modo independente por Henry Eyring⁴, em Princeton, e por Michael Polanyi e Meredith Evans⁵, em Manchester. A velocidade de reacção em condições de concentrações normalizadas, constante cinética k , pode ser expressa pela expressão

$$k = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \sigma \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger V_{ad}}{RT}\right) \quad (3)$$

Na eq(3) $\kappa(T)$ representa uma correcção de efeito de túnel, σ um factor de simetria, Q as funções de partição e $\Delta^\ddagger V_{ad}$ a barreira de energia de activação vibracionalmente adiabática, isto é, incorporando correcções de energia de ponto-zero.

A TST nunca foi muito do gosto dos físicos que sempre preferiram a “teoria das colisões”, e um dos seu inventores, Henry Eyring, encontrou problemas iniciais na sua publicação⁶. O *referee* escreveu: «*Pensei seriamente no problema, e fiquei convencido que o método de tratamento é falso e o resultado incorrecto*»; segue-se um conjunto de argumentos técnicos que não vêm para o caso. O Editor da revista, Harold Urey rejeitou o artigo com base neste tipo de argumentos mas, graças à intervenção de Hugh S. Taylor e Eugene Wigner, o artigo acabou por ser aceite para publicação.

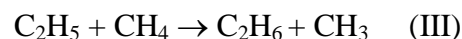
Michael Polanyi com a colaboração de um jovem colega Meredith Evans, e seu sucessor na cátedra, empenhou-se na aventura intelectual de recorrer à termodinâmica para resolver um problema cinético. Assim recorreu à estatística, aplicável só às «moléculas em massa» (em grande quantidade), como já o havia feito para a sua “teoria de adsorção de gases em sólidos”. O problema cinético era resolvido com sucesso pela TST, mas o próprio Polanyi via esta sua teoria com um certo desagrado porque, no seu entendimento, «as colisões moleculares com a adequada geometria e com suficiente energia» devia ser a solução microscópica correcta para o problema das velocidades de reacção. Como nos descreve o seu filho John Polanyi, Michael preferia as linhas de pensamento baseadas na clareza da causalidade, pois a sua intuição era mecânica, e não era tanto do seu agrado o «carácter mais difuso de uma probabilidade»⁷. Apesar de todas estas dificuldades, a TST é hoje considerada uma teoria clássica da química.

O Modelo de Intersecção de Estados

Em termos da TST, o cálculo das velocidades de reacção requer o cálculo da barreira de energia de activação, $\Delta^\ddagger V_{ad}$. Graças aos desenvolvimentos da química computacional vai sendo possível calcular SEP para alguns sistemas poliatómicos, e daí obtém-se a correspondente barreira de energia ao longo do caminho de reacção. Mas nos casos em que um tal cálculo é possível, o resultado alcançado é sempre um valor global fruto do balanço das forças eléctricas que actuam para as configurações internucleares do sistema reactivo entre o estado de reagentes e a região do ponto de sela.

Este modo de proceder está longe do *entendimento químico* que se tem desenvolvido de forma paralela em Cinética Química, o das relações entre estrutura molecular e velocidades de reacção. Tal requer ter como base de partida a *ligação química*, isto é, na reacção (I) conhecer as ligações que se quebram e que se formam, A–B e B–C, em termos de curvas de energia potencial, V_{AB} e V_{BC} , e a partir deste conhecimento e de propriedades moleculares relevantes de reagentes e produtos estimar $\Delta^\ddagger V_{ad}$. Este é o objectivo da Modelo de Intersecção de Estados (*intersecting and interaction-state model* (ISM)), que Noam Agmon⁸ considera no presente como a forma mais desenvolvida dos modelos teóricos que estabelecem correlações entre estrutura molecular e reactividade química, na sequência dos modelos de intersecção de parábolas de Marcus (equação quadrática) e do modelo de entropia de configuração do próprio Agmon e de Levine.

A Figura 1 representa o ícone de ISM em termos de uma reacção específica



que implica a quebra de uma ligação CH no metano e a formação do mesmo tipo de ligação química no etano. Da intersecção das duas curvas de Morse destas ligações, quando a separação horizontal das mesmas curvas, d , representa a soma das distensões dos reagentes e produtos desde as configurações de equilíbrio, $l_{AB,eq}$ e $l_{BC,eq}$, até às configurações do estado de transição, l_{AB}^\ddagger e l_{BC}^\ddagger ,

$$d = (l_{AB}^\ddagger - l_{AB,eq}) + (l_{BC}^\ddagger - l_{BC,eq}) \quad (4)$$

pode estimar-se a barreira clássica da reacção, $\Delta^\ddagger V_{cl}$, pela diferença entre a energia potencial do ponto de cruzamento das curvas de energia, que representa o estado de transição, e a energia potencial do reagente.

Para estimar d , ISM recorre à equação de Pauling⁹ que relaciona ordens de ligação com comprimentos de ligação. A relação é generalizada para o estado de transição

$$l_{AB}^\ddagger - l_{AB,eq} = -a'(l_{BC,eq} + l_{AB,eq}) \ln(n_{AB}^\ddagger) \quad (5)$$

sendo a' uma constante de escalamento a estimar para uma reacção elementar como a reacção (II). O escalamento envolve os comprimentos de equilíbrio de duas ligações química, uma do reagente e a outra do produto, porque ambas as ligações estão presentes no estado de transição. Os valores da geometria do estado de transição H_3^\ddagger oriundos da SEP de Varandas *et al.*¹⁰ permitem obter $a'=0,182$.

O Modelo de Interação de Estados

Esta foi, em essência, a formulação de ISM a um nível de um modelo empírico, e que veio a ser objecto de anterior comunicação à Academia das Ciências de Lisboa¹¹. A evolução de ISM para uma formulação semi-empírica, que permite o cálculo absoluto de velocidades de reacção quando associada à TST, só veio a ocorrer passados 18 anos e requereu uma formulação¹² que tivesse em conta as interacções de energia ao longo da coordenada de reacção e a quantificação do conceito de ordem de ligação no estado de transição, n^\ddagger .

ISM, na sua formulação de intersecção, baseou-se na metodologia diabática inicialmente proposta por Evans e Polanyi¹³ e na conservação da ordem de ligação ao longo da coordenada de reacção formulada por Johnston e Parr, traduzida pela eq(2). O método diabático consiste em, numa primeira aproximação, desprezar a ressonância entre a estrutura dos reagentes e a dos produtos na região próxima do estado de transição. Segundo Evans e Polanyi, essa energia de ressonância entre os dois estados pode ser tratada separadamente, como um factor adicional; nós mesmos a exprimimos através de

uma ordem de ligação acrescida no estado de transição, isto é,

$$n_{AB}^{\ddagger} + n_{BC}^{\ddagger} = m \quad (6)$$

com $m \geq 1$. Em termos genéricos, m representa a ordem de ligação total no estado de transição.

A quantificação da ressonância requereu o aparecimento do índice de electrofilicidade proposto por Parr e colaboradores¹⁴ em 1999, em termos do potencial químico electrónico, μ_{el} , e da dureza química, η_{el} . A relação entre o valor negativo de μ_{el} , $-\mu_{el}$, e o valor de η_{el} é uma medida do fluxo electrónico que se gera no estado de transição devido à estabilização electrónica entre A e BC. Este índice iguala-se ao valor de m ,

$$m = \frac{-\mu_{el}}{\eta_{el}} = \frac{I_P + E_A}{I_P - E_A} \quad (7)$$

Como o índice de electrofilicidade depende da energia de ionização, I_P , e da afinidade electrónica, E_A , atómicas, verifica-se que m aumenta quando os átomos A ou C permitem uma transferência parcial de carga eléctrica; por exemplo, valores baixos de I_P e/ou valores elevados de E_A . Em tais situações há uma estabilização do estado de transição, como se ilustra na Figura 2 para o caso da reacção $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$.

ISM incorpora no seu formalismo uma tal estabilização electrónica em termos de uma modificação das curvas de energia potencial dos reagentes e produtos. Para curvas de Morse temos, por exemplo,

$$V_{AB} = D_{e,AB} \left[1 - \exp\left(\frac{\beta_{AB} \Delta l_{AB}}{m}\right) \right]^2 \quad (8)$$

onde β representa o coeficiente de Morse e Δl_{AB} a distensão até ao estado de transição do produto AB.

A TST implica a estimativa de uma correcção de efeito túnel, $\kappa(T)$, o que acarreta o conhecimento completo do perfil da barreira de energia da reacção. Um tal perfil não é o de uma cúspide como a formulação de intersecção implicaria. Na sua formulação de

interacção, ISM obtém o caminho de reacção em termos de uma interpolação linear das curvas de energia potencial,

$$V_{cl}(n) = (1-n) V_{BC} + n V_{AB} + n \Delta V^0 \quad (9)$$

sendo $n=n_{AB}$ a ordem de ligação que define a coordenada da reacção e ΔV^0 a energia da reacção.

Cálculos absolutos de velocidades em reacções de transferência de átomos H

As reacções de transferência de átomos de hidrogénio do tipo $R+H_2 \rightarrow RH+H$ têm sido estudadas exaustivamente e constituem um campo de ensaio muito importante para os modelos de reactividade química. A Tabela 1 apresenta as barreiras de energia clássicas para algumas destas reacções, estimadas quer por métodos da mecânica quântica quer através do formalismo apresentado para ISM. Os dados estruturais utilizados podem ser encontrados no Apêndice III do livro de texto *Chemical Kinetics*¹⁵, bem como pormenores relevantes dos procedimentos de cálculo. A conclusão imediata é que ISM está em muito bom acordo com os resultados mais sofisticados da mecânica quântica para estes sistemas. A rapidez de cálculo alcançado veio mesmo a permitir desenvolver uma aplicação informática que permite o cálculo por ISM de barreiras de energia e constantes cinéticas através de um acesso corrente na Internet (Arnaut, L. G.; Barroso, M.; Oliveira, D.; University of Coimbra: Coimbra, 2006; <http://www.ism.qui.uc.pt:8180/ism/>). A Tabela 2 apresenta uma selecção de tais cálculos de constantes cinéticas, k , extraídos da ref.12, em que se verifica um acordo entre o cálculo, $k_{ISM/TST}$, e os dados experimentais, k_{exp} , sempre melhor que uma ordem de grandeza.

A incorporação das estimativas de ISM na Teoria do Estado de Transição permite ainda obter constantes cinéticas de reacções elementares em função da temperatura, como se ilustra a título exemplificativo na Figura 4 para as reacções $H+D_2 \rightarrow HD+D$ e $D+H_2 \rightarrow HD+H$. Outros exemplos, em que o acordo com os dados experimentais é da mesma natureza, encontram-se no livro de texto já referido, na ref. 12 e num *concept article*¹⁶ recente.

Tabela 1. Barreiras de energia potencial clássicas calculadas por métodos *ab initio* da mecânica quântica, ${}^{\ddagger}V$, e através de ISM, $\Delta{}^{\ddagger}V_{cl}$, para reacções elementares.

Reacção	Mecânica quântica		ISM	
	${}^{\ddagger}V/kJ\ mol^{-1}$	método	m	$\Delta{}^{\ddagger}V_{cl}$
$H+H_2 \rightarrow H_2+H$	41,5	CCSD(T)	1	42,3
$CH_3+CH_4 \rightarrow CH_4+CH_3$	72,4	PMP4	1	74,6
$C_2H_5+C_2H_6 \rightarrow C_2H_6+C_2H_5$	64,9	PMP2	1	76,4
$O+CH_4 \rightarrow OH+CH_3$	55,6	PMP4	1,349	50,0
$Cl+CH_4 \rightarrow HCl+CH_3$	28,9	MP2/SAC	2,161	28,4
$NH_2+H_2 \rightarrow NH_3+H$	39,8	CCSD(T)	1,154	44,2
$H+HCl \rightarrow H_2+Cl$	21,0	MRCI+Q	1,773	21,7
$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	23,5	CCSD(T)	1,327	25,1
$H+SH_2 \rightarrow H_2+SH$	15,1	QCISD(T)	1,572	15,6
$H+SiH_4 \rightarrow H_2+SiH_3$	23,2	G2/QCISD	1,418	21,5

Tabela 2. Constantes cinéticas, k , a 300 K para reacções de transferência de átomos H.¹²

Reacção	$\Delta V^0/kJ\ mol^{-1}$	m	$k/mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$	
			exp.	ISM/TST
$H+H_2$	0	1	$1,3 \times 10^5$	$9,7 \times 10^4$
$H+CH_4$	2,1	1	$5,1 \times 10^2$	$2,3 \times 10^2$
$H+CH_3CH_3$	-13,8	1	$3,0 \times 10^4$	$3,5 \times 10^3$
$H+OH$	-9,1	1,241	$6,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$
$H+HCl$	-4,7	1,773	$1,7 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$
$H+HBr$	-69,8	1,796	$3,8 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$

Relações entre estrutura molecular e reactividade química

Vamos retomar a Tabelas anteriores para colocarmos algumas questões que incidem sobre a relação entre a estrutura molecular e a reactividade química medida em termos de constantes de velocidade de reacção, k , ou de barreiras de energia. Começamos por atentar nas reacções $H+CH_4 \rightarrow H_2+CH_3$ e $H+CH_3CH_3 \rightarrow H_2+CH_2CH_3$ da Tabela 2. As ligações que se quebram, C–H, e que se formam, H–H, são da mesma natureza. O valor de m é o mesmo, $m=1$, pelo que as variações de k são devidas a alterações na energia de reacção, ΔV^0 . Trata-se de um efeito bem conhecido em reactividade química que por

meados dos anos trinta Bell, Evans e Polanyi deram uma expressão quantitativa na equação que hoje tem os seus nomes, $E_a \propto \alpha \Delta H^0$.

Prosseguindo no nosso estudo, vamos recorrer à Tabela 1 para comparar dois processos atérmicos. Qual a razão estrutural para que, à temperatura ambiente, a reacção $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ seja cerca de 2×10^5 vezes mais rápida do que o processo elementar $\text{CH}_3+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_3$. Os cálculos da mecânica quântica não permitem responder a este tipo de questionamento. Mas ISM dá uma resposta clara numa perspectiva de explicação química, como se atesta na Tabela 3. O único parâmetro estrutural que distingue as duas reacções é o comprimento de ligação. O facto de $l_{\text{eq,HH}}$ ser cerca de 30% inferior ao da ligação $l_{\text{eq,CH}}$ dá conta da menor barreira de energia para H/H_2 , cerca de 30 kJ/mol, e da sua maior velocidade.

Tabela 3. Parâmetros estruturais e barreiras de energia para duas reacções elementares atérmicas: o efeito do comprimento de ligação.

reacção	parâmetros estruturais		ISM	
	$l_{\text{eq,AB}}/\text{Å}$	$\beta/\text{Å}^{-1}$	m	$\Delta^\ddagger V_{\text{cl}}$
$\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$	0,74144	1,939	1	42,3
$\text{CH}_3+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_3$	1,0870	1,947	1	74,6

Retomemos o mesmo tipo de questão para explicar o facto de, à temperatura ambiente, a reacção $\text{Cl}+\text{CH}_4\rightarrow\text{HCl}+\text{CH}_3$ ser cerca de 8 ordens de grandeza mais rápida do que $\text{CH}_3+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_3$, que tomamos como a reacção de referência.

Como se mostra na Tabela 4, a reacção mais rápida é ligeiramente endotérmica. Tal contribuiria para a tornar um pouco mais lenta, por cerca de um factor de 4 vezes. Por outro lado, este mesmo efeito poderia ser reforçado por um soma de comprimentos de ligação cerca de 9% superior ao da reacção de referência, mas tal é anulado por um menor coeficiente de Morse na ligação dos produtos (65% inferior). Em resumo, a diferença de reactividade não pode ser explicada em termos destes factores estruturais. É o índice de electrofilicidade que permite entender a enorme diferença de reactividade entre os dois processos elementares, pois m mais do duplica.

Tabela 4. Parâmetros estruturais e barreiras de energia para as reacções entre CH₃ e CH₄ e entre Cl e CH₄: o efeito do índice de electrofilicidade.

Reacção	energia de reacção	parâmetros estruturais		ISM	
	$\Delta V^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$l_{\text{eq,AB}}+l_{\text{eq,BC}}/\text{Å}$	$\beta_{\text{AB}}/\text{Å}^{-1}$	m	$\Delta^\ddagger V_{\text{Cl}}$
CH ₃ +CH ₄ →CH ₄ +CH ₃	0	2,160	1,947	1	74,6
Cl+CH ₄ →HCl+CH ₃	6,8	2,362	1,275	2,161	28,4

ISM tem pois os ingredientes necessários e suficientes para entendermos os tradicionais princípios de relações entre estrutura e reactividade — postulado de Hammond, relações lineares de energia livre, relações quadráticas de energia livre, princípio de reactividade selectividade, relação de Ritchie, etc. —, bem como a existência das correspondentes anomalias. Tudo isto se encontra desenvolvido no Capítulo 7 da ref. 15 e na ref. 16. De um modo resumido, os padrões tradicionais verificam-se quando as variações de reactividade estão dominadas por modificações na energia de reacção, ΔE^0 , ΔH^0 ou ΔG^0 . Mas efeitos electrónicos, que se exprimem mediante variações nos índices de electrofilicidade (em m) dão conta de efeitos igualmente muito significativos, ao ponto de, em casos extremos, conduzirem a comportamentos de ambifuncionalidade¹⁷ e a efeitos de solvente muito significativos, nomeadamente nas reacções de substituições nucleofílica¹⁸.

Durante os vinte e dois anos de actividade que tem o programa de investigação de ISM, foram publicados 47 artigos (SCI) que recolheram mais de 1000 citações. Mas este programa ainda se encontra activo no que diz respeito a reacções de transferência de protões que, em publicação recente¹⁹, foi o “10th most accessed paper Jan-Mar 07”, e para processos que não envolvem quebra e formação de ligações químicas, como são as reacções de transferência de electrões. Neste campo foi previsto um novo padrão de reactividade química, «dupla-região invertida»²⁰, que veio a ser também por nós confirmado experimentalmente²¹.

As controvérsias científicas que ISM suscitou ao longo deste período foram também objecto de um relato num estilo mais autobiográfico²².

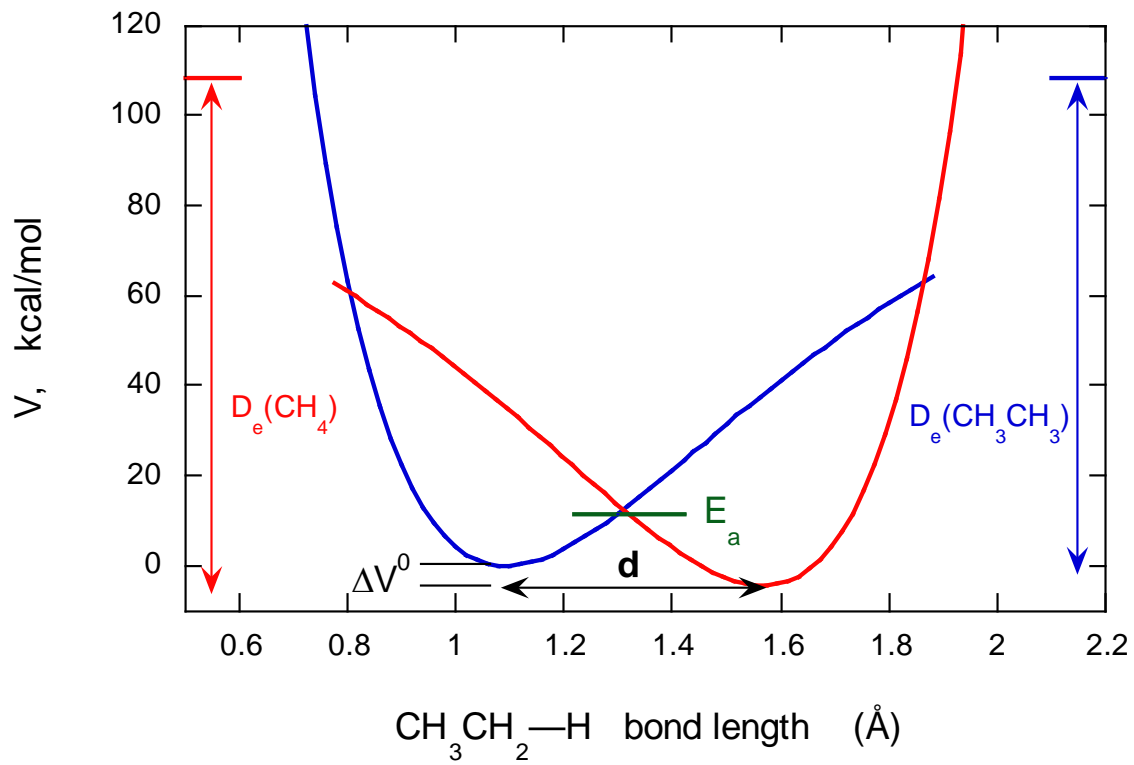
Considerações Finais

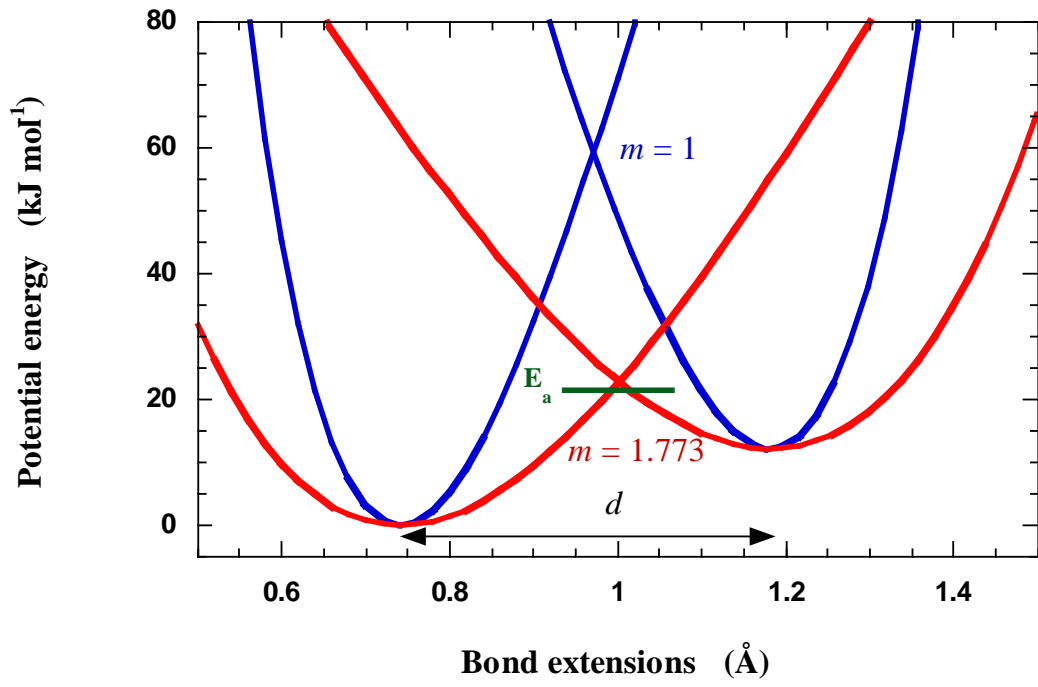
Atentemos agora na perspectiva de Keith J. Laidler (1916-2003), um cientista com uma intensa actividade no campo da cinética química²³. Trabalhou com grandes nomes neste domínio, nomeadamente com C. N. Hinshelwood para o seu B.A. em Oxford em 1938, e para o seu Ph.D. em Princeton, em 1940, com Henry Eyring. A ele se juntou, bem como a Samuel Glasstone, para publicarem em 1941 a obra “The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion, and Electrochemical Phenomena”, hoje verdadeiramente um clássico da Química. Seguiram-se outros manuais universitários no domínio: Chemical Kinetics (1965) e, em obra inteiramente revista, em 1987, Theories of Chemical Reaction Rates (1969). A *Royal Society of Canada*, apresenta este químico-físico do seguinte modo: «*as one of the twentieth-century pioneers in the remarkable progress made in chemical kinetics leading to the development of transition state theory which provides the modern kinetic theory*». Em suma, Laidler pelo conhecimento pessoal adquirido na sua aprendizagem com grandes mestres e através de investigação própria, adquire um crédito singular quando escreveu em 1993: «*Although it is still difficult to make reliable rate calculations on the basis of transition-state theory, or indeed of any theory, transition state theory has proved of great value in providing a working tool for those who are not so much concerned with making accurate calculations as with gaining some insight into how chemical and physical chemistry processes occur*»²⁴.

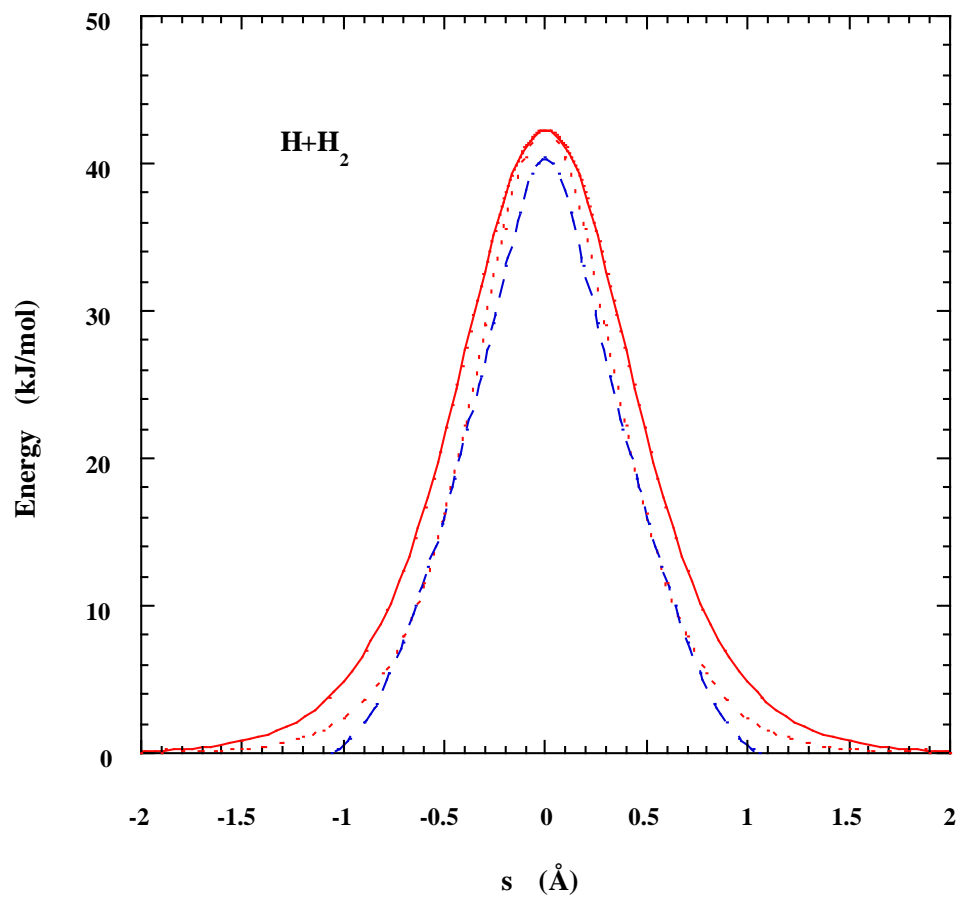
Pelos resultados já apresentados podemos inferir que ISM não só vem conferir, pela primeira vez, cálculos de velocidades de reacção de boa exactidão à TST, como vem alargar o significado conceptual físico e químico deste importante domínio da Química. Como um dos *referees* enfatizou: «*The ISM model uses only a small number of effective parameters and thus offers the possibility for human “understanding”*».

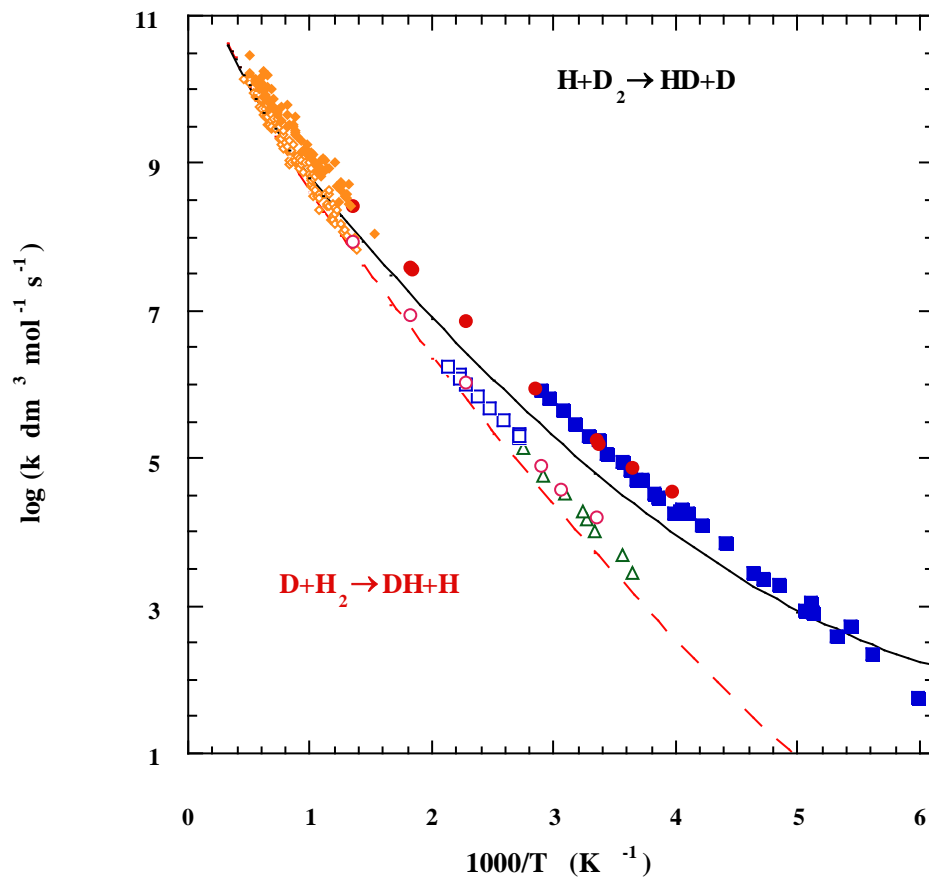
Agrdecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao FEDER pelo apoio financeiro prestado através do projecto POCI/QUI/55505/2004.









Legendas para as Figuras

Figura 1. Diagrama de intersecção de curvas de energia potencial de ligações CH para a reacção $C_2H_5 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$. O diagrama ilustra a relação entre a barreira de energia da reacção, $\Delta^\ddagger V$, e a separação horizontal, d (soma de distensões das ligações reactivas CH até ao estado de transição) e vertical, ΔV^0 (energia de reacção), das curvas de energia potencial.

Figura 2. Diagrama equivalente ao da figura anterior para a reacção $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$, ilustrando o efeito do aumento do índice de electrofilicidade m na barreira de energia de reacção. Um tal efeito de ressonância é modelado através de um escalamento no parâmetro de Morse.

Figura 3. Perfil das barreiras de energia potencial para a reacção $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. ISM ...; DMBE

Figura 4. Gráficos de Arrhenius para o cálculo por ISM/TST das velocidades absolutas em função da temperatura para as reacções $H+D_2 \rightarrow HD+D$ e $D+H_2 \rightarrow HD+H$. Para efeitos comparativos, na figura apresentam-se igualmente os dados experimentais.

Referências

- ¹ K. J. Laidler, “The World of Physical Chemistry”, Oxford Univ. Press, New York, 1995, pags. 242-249.
- ² J. Polanyi, “The Transition State”, em *The Chemical Bond*, A. Zewail (ed.), Academic Press, San Diego, 1992, págs. 149-173.
- ³ T. L. Cottrell, “The Strengths of Chemical Bonds”, Butterworths, Londres, 1958.
- ⁴ Henry Eyring, “The Activated Complex in Chemical Reactions”, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935).
- ⁵ M. Polanyi e M. G. Evans, “Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution”, *Trans. Faraday Society*, **31**, 1375 (1935).
- ⁶ Ver “Chemical Past Times”, *Nouv. J. Chem.*, (1990) **14**, 257.
- ⁷ J. Polanyi, “Michael Polanyi, the Scientist”, *Tradition & Discovery*, XXXI, nº 1, 7-10 (2004-2005).
- ⁸ N. Agmon, “Elementary steps in excited state proton transfer”, *J. Phys. Chem.*, **109**, 13-35 (2005).
- ⁹ L. Pauling, “Atomic radii and interatomic distances in metals”, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 542-553 (1947).
- ¹⁰ A. J. C. Varandas, F. B. Brown, C. A. Mead, D. C. Truhlar e B. C. Garrett, “A double many-body expansion of the 2 lowest-energy potential surfaces and nonadiabatic coupling for H₃”, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6258-6269 (1987).
- ¹¹ S. J. Formosinho, A. J. C. Varandas, “Uma Perspectiva Racionalizadora da Reactividade Química: o Modelo de Intersecção de Estados”, *Mem. Acad. Ciências (Lisboa)*, **29**, 55-111 (1988).
- ¹² L. G. Arnaut, A. A. C. C. Pais, S. J. Formosinho, M. Barroso, “Absolute Rate Calculations for Atom Abstractions by Radicals. Energetic, Structural and Electronic Factors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5236-5246 (2003).
- ¹³ M. G. Evans e M. Polanyi, “Inertia and driving force of chemical reactions”, *Transactions Faraday Soc.*, **34**, 11-23 (1938).
- ¹⁴ R. G. Parr, L. von Szentpály e S. B. Liu, “Electrophilicity index”, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1922-1924 (1999).
- ¹⁵ Luis Arnaut, Sebastiao Formosinho e Hugh Burrows, “Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity”, Elsevier, Amsterdam, 2007; pags. 495-498.
- ¹⁶ L. G. Arnaut e S. J. Formosinho, “Patterns of reactivity viewed by the intersecting-state model”, *Chem. Eur J.*, em publicação.
- ¹⁷ S.J. Formosinho e L.G. Arnaut, “The Role of Reaction Energy and Transition State Bond Order on the Reactivity of Ambifunctional Compounds”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* 1947-1952 (1989).
- ¹⁸ L. G. Arnaut e S. J. Formosinho, “The Rates of S_N2 Reactions and their Relation to Molecular and Solvent Properties”, *Chem. Eur J.*, **13**, 8018-8028 (2007).
- ¹⁹ M. Barroso, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, “Absolute Rate Calculations. Proton Transfers in Solution”, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 591-602 (2007).
- ²⁰ L.G. Arnaut, S.J. Formosinho, “Free-Energy Relationships in Organic Electron Transfer Reactions”, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **233**, 209-228 (1991).
- ²¹ C. Serpa, P. J. S. Gomes, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, J. Pina e J. Seixas de Melo, “Electron Transfer in Supercritical Carbon Dioxide: Ultraexothermic Charge Recombination at the End of the «Inverted Region»”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 5014-5023 (2006).
- ²² Sebastião Formosinho, “Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois”, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2007.
- ²³ Ver nota biográfica na net “Keith J. Laidler (1916-2003)” produzida pela Division of History of Chemistry of the American Chemical Society:
<http://www.scs.uiuc.edu/~mainzv/HIST/awards/Dexter%20Papers/LaidlerDexterBioJJB.pdf>; acesso em 29 de Abril de 2008.
- ²⁴ K. J. Laidler, “The World of Physical Chemistry”, *ob. cit.*, pag. 249.