

NOS PALCOS DA CIÊNCIA UMA APRECIÇÃO ESTÉTICA DA HETERODOXIA CIENTÍFICA

SEBASTIÃO J. FORMOSINHO

IMPRESA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
COIMBRA UNIVERSITY PRESS





I N V E S T I G A Ç Ã O



Coordenação editorial

Imprensa da Universidade de Coimbra

Email: imprensa@uc.pt

URL: http://www.uc.pt/imprensa_uc

Vendas online: <http://livrariadaimprensa.uc.pt>

Concepção gráfica

António Barros

Infografia da Capa

Carlos Costa

Pré-Impressão

Bookpaper

Execução gráfica

Simões & Linhares, Lda

ISBN

978-989-26-0997-3

ISBN DIGITAL

978-989-26-0998-0

DOI

<http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0998-0>

Depósito legal

401469/15

**NOS PALCOS
DA CIÊNCIA**
UMA APRECIÇÃO
ESTÉTICA DA
HETERODOXIA
CIENTÍFICA

SEBASTIÃO J. FORMOSINHO

IMPRESA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
COIMBRA UNIVERSITY PRESS

(Página deixada propositadamente em branco)

SUMÁRIO

<i>Agradecimentos</i>	9
Introdução	11
Capítulo 1 – Os primeiros anos de <i>Intersecting-State Model</i>	25
Reatividade química e velocidade de reação	27
Apreciações sobre a Teoria do Estado de Transição	34
Barreiras de energia de reações e curvas de energia potencial	37
O nascimento do Modelo de Interseção de Estados	43
Aplicação de ISM a reações de troca de electrões	49
Um período de mudança: as relações de estrutura-reatividade	61
Capítulo 2 – Diversidade no parâmetro eletrónico da reatividade química	71
Relações de energia-livre	71
A beleza de um n^\ddagger que assume um contínuo de valores	78
Reações de transferência de grupo metilo	82
Reações de recombinação catião-anião	85

Capítulo 3 – A Tectónica e o Urbanismo da Reação Química	91
A região-invertida prevista por Marcus	91
A previsão da dupla região-invertida por ISM	101
Padrões nas relações de energia-livre em transferência de eletrões ...	104
A eletrofilicidade de Parr	107
Capítulo 4 – As Tradições Teóricas da Reatividade Química	123
Transferência de próton em estados eletrónicos excitados	124
Transferência intramolecular de eletrão	130
O Ano Internacional da Luz	136
Capítulo 5 – A simetria e as malhas do saber	145
As reações de substituição nucleofílicas	146
O centro reativo da bacterioclorofila	152
As mãos de Escher	158
Capítulo 6 – O alcançar do <i>Sublime</i> numa obra pedagógica de Cinética Química	163
O valor pedagógico de ISM	164
Transferência emparelhada de próton e eletrão (PCET)	171
Uma visão estroboscópica para a ciência	181
Capítulo 7 – Os Quarenta Anos da Teoria de Efeito Túnel	189
Os primeiros passos da Teoria de Efeito Túnel	190
Das transições não-radiativas em excímeros e exciplexos até aos processos de supressão de tripletos aromáticos	196

Reações de fotoabstração por cetonas	208
Reações de deslocamento sigmatrópico	212
A conceção de novas moléculas para Terapia Fotodinâmica	217
Epílogo — A Química, uma Ciência Central e uma Linguagem	239
Lista de Siglas	253
Índice Onomástico	255

(Página deixada propositadamente em branco)

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos devidos à minha carreira científica e académica serão prestados ao longo do texto desta obra. Neste prefácio são devidos os reconhecimentos pelo livro. Aos meus colegas Luís Arnaut e Sérgio Rodrigues agradeço a disponibilidade e gentileza pelos comentários, debates e sugestões sobre versões mais preliminares do “manuscrito”. Todo o texto vem enriquecido com figuras e fotografias. É devido reconhecimento ao meu filho Pedro pela melhoria da qualidade das Figuras reproduzidas de artigos científicos por mim publicados ou de outros autores. Igual tributo presto ao Paulo Bernaschina Amaral pelas fotografias que figuram na Introdução. Da minha colega fotoquímica, a Prof.^a Sílvia Costa, recolhi o benefício da disponibilização da “caricatura” dos “Três Mosqueteiros” do Complexo Interdisciplinar do Instituto Superior Técnico.

Estou grato às Sociedades Científicas e às Casas Editoras, bem como à M. C. Escher Company BV, que permitiram a reprodução de figuras de artigos científicos e de um desenho do artista gráfico holandês Maurits Cornelis Escher, gratidão que é extensivo à Tânia Firmino Cova pelo apoio que me prestou na obtenção de tais permissões.

Desejo prestar o meu grato reconhecimento ao Diretor da Imprensa da Universidade de Coimbra, Prof. Delfim Leão, e à Directora-Adjunta, Dr.^a Maria João Padez de Castro, pelo empenho

e provas de amizade com que cumularam mais uma vez na impressão desta obra. O penhor do meu agradecimento vai igualmente para a Direcção da Bluepharma S.A., na pessoa do Dr. Paulo Barradas, que apoiou financeiramente este projeto.

Sebastião J. Formosinho

INTRODUÇÃO

Numa crónica na “revista” do *Expresso* de um começo de férias do Verão de 2014, José Tolentino Mendonça aborda a problemática da “lente da razão”: «Kant deu o mote à aventura da Modernidade com uma fórmula: “Atreve-te a pensar”. Foi o que fizemos, agigantando o papel da razão, colocando-a como motor e explicação disto que somos no tempo, esperando que fosse ela a fornecer todas as respostas. Rapidamente se passou do “atreve-te a pensar” para um “só é válido o que se possa pensar”. E hoje percebemos, a um alto preço de sofrimento, o erro que isso representou. A razão é uma lente parcial para enxergar o enigma humano. Daí estarmos mais conscientes não só da vantagem mas também da necessidade de chaves múltiplas para nos avizinhamos daquilo que só na aparência é simples. “Atreve-te a pensar [por ti]”. Em suma, teremos de descobrir outros mestres, guias que nos apontem pautas inesperadas como trilhos.¹

Começo para atender a um guia possível, a “configuração de todos os saberes”. Na oração de sapiência que Boaventura de Sousa Santos proferiu na Abertura Solene da Universidade de Coimbra no ano lectivo 1985/86 afirmou: «Ser nenhuma forma de conhecimento,

¹ TOLENTINO MENDONÇA, José – O homem que inventou a roda, *Expresso*, revista, 26 de Julho de 2014, p. 6.

em si mesma, racional; só a configuração de todas elas é racional».² A intuição a reter é que na “configuração de todos os saberes” há algo mais do que apenas num subconjunto de alguns deles. Mas será de facto o *racional*, como afirmou o autor? Para responder a este questionamento que eu mesmo formulo, há que trilhar o percurso do pensamento de Michael Polanyi, um dos maiores pensadores do século XX. Comecei inevitavelmente com os seus trabalhos, de um distinto cinético químico, que desde muito cedo influenciaram o meu percurso científico. Deste ponto de partida, fui sendo atraído pelo seu pensamento de filósofo e sociólogo das ciências e pela profundidade da sua abordagem a respeito do que se veio a denominar “conhecimento tácito”.

”Pós-crítica” é a expressão de Michael Polanyi para a viragem que acreditou ser necessária ocorrer na tradição do pensamento científico e do pensamento em geral. Propõe que a *base* para a atividade cognitiva se encontra no *alicerce tácito* do conhecimento explícito. Assim precisamos de uma nova e mais ampla noção de conhecimento e dos processos de como se adquire o próprio conhecimento.³ É nesta senda que, nos anos 50, Polanyi vem fazer a distinção entre *conhecimento explícito* e *conhecimento tácito* — “sabemos mais do que conseguimos dizer” —, um conhecimento em acção e na prática.⁴

O cabeçalho da *Polanyi Society* traduz bem o pensamento do seu mentor: «O acordo *tácito* e as paixões intelectuais, a partilha de

² SOUSA SANTOS, Boaventura de – Discursos. Abertura Solene das Aulas da Universidade de Coimbra, 4 de Dezembro de 1985, *Anuário da Universidade de Coimbra*, ano de 1985-1986.

³ MULLINS, Phil – Bible Study, Critical Thinking and Post-Critical Thought: Cultural Considerations, em *Critical Thinking and the Bible in the Age of the New Media*, Charles M. Ess (ed.). Lanham, MD: University Press of America, 2004: 269-290; p. 277.

⁴ ZHENHUA, Yu – “Being in the World” in a Polanyian Perspective, em *Knowing and Being. Perspectives on the Philosophy of Michael Polanyi*, Tihamér Margitay (ed.), Cambridge Scholars Publishing, 2010, 50-67; pp. 51, 52.

uma língua e de uma herança cultural, a filiação a uma comunidade que pensa do mesmo modo: tais são os impulsos que moldam a nossa visão da natureza das coisas em que nos apoiamos para dominarmos as próprias coisas. Qualquer inteligência, mesmo crítica e original, tem de operar dentro de uma tal *moldura fiduciária*.⁵ Michael Polanyi está implicitamente a propor uma hipótese de trabalho: os praticantes da ciência constroem o seu conhecimento através de matrizes fiduciárias que assentam em *línguas* e *culturas* no sentido que a antropologia cultural dá à palavra, as formas de vida de uma sociedade, as mentalidades, o “imaginário”, os usos e costumes, etc.. E como demonstrámos, o conhecimento científico apresenta, de facto, “marcas culturais”.⁶ Isto é, na “configuração de todos os saberes” não se encontra o racional, mas sim o cultural. Este poderia ter sido um caminho da busca de “novas pautas” para a minha Lição de Jubilação.

FOI EM AGOSTO de 2013 que na Barra, a ver a ria de Aveiro e o mar, preparei a minha “Última Aula” como professor da Universidade de Coimbra, proferida no mês seguinte no dia 20. A aula teve por título “Em busca de um sentido estético para a ciência. Um caso pessoal de heterodoxia científica: ISM (*intersecting-state model*)”. O trilho alternativo que escolhi não proveio do pensamento de Polanyi sobre as molduras fiduciárias do conhecimento científico, mas procurou ver algum do conhecimento que eu e os meus colaboradores gerámos em domínios da Cinética Química, a partir de uma outra perspetiva. O exemplo que vos trago é o da Figura I.1, um edifício da cidade de Coimbra — não muito longe da casa

⁵ POLANYI, Michael – *Personal Knowledge. Towards a Post-Critical Philosophy*, Routledge & Kegan Paul, London, 1958, ed. compulsada paperback 1973, p. 266.

⁶ ALMEIDA, João A. S.; PAIS, Alberto A. C. C.; FORMOSINHO, Sebastião J. – Science indicators and science patterns in Europe, *J. Informetrics*, 3 (2009), 134-142.

onde vivi com os meus pais e irmãos. Visto da entrada principal não se destaca na rua. Todavia, visto a partir da colina oposta, a da Universidade, adquire uma certa beleza e imponência conferida pelos torreões que o ladeiam.



Figura I.1 a) Edifício visto a partir da R. António José de Almeida em Coimbra.



Figura I.1 b) Edifício visto a partir do “Laboratorio Chymico” (no presente Museu da Ciência) onde o autor iniciou a sua actividade de investigação. (Fotografias de Paulo Bernaschina Amaral)

A “colina da Universidade” é agora uma polaridade *Estética* e o “edifício” a observar é uma parte da ciência que cultivei durante a minha carreira, a de maior heterodoxia. O mérito da escolha no pólo da *ciência* devo-o em muito a minha mulher, a quem dedico esta obra. O da *estética* ligada à química vem do Jorge Calado, como seguidamente irei explicar.

Mas este conjunto de imagens suscita ainda uma outra significação no campo cognitivo. As perspetivas teóricas que eu e os meus colaboradores aportámos à comunidade científica, também lhe conferiram uma *nova perspetiva* — “*new eyes*” —, de mais vasto alcance, sem contudo prejudicar o essencial da visão em curso sobre a reatividade química. Como veremos, a nova perspetiva poucas perdas implicou para a visão corrente; mesmo a “reorganização do solvente” ao longo da coordenada de reação permanece, é certo que acoplada à ligação de hidrogénio.

A PRESENTE OBRA é especialmente dedicada a um conjunto de químicos do Instituto Superior Técnico que vos apresento numa destas caricaturas de tempos estudantis, gentilmente facultada pela Sílvia — “Os Três Mosqueteiros” (Figura I.2). Como na obra de Alexandre Dumas, foram quatro os mosqueteiros: Jorge Calado, Alberto Romão Dias, Sílvia Costa e António Xavier, ao serviço do “príncipe” Fraústo da Silva na linha científica que remonta a Herculano de Carvalho. Razões para tal? Sem dúvida a elevada consideração que os meus mestres de Coimbra me transmitiram pelo percurso que a “Química” do Instituto Superior Técnico havia assumido na década de sessenta do século XX na preparação dos seus docentes mediante o doutoramento no estrangeiro, num caminho paralelo ao da Universidade de Coimbra. A convivência que na *Royal Institution* tive com a Sílvia no grupo do Professor George Porter; eu a preparar o meu doutoramento, a Sílvia a realizar um *post-doc*. Admito ainda uma razão mais inconsciente, mais recôndita. Como escrevi em “Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois”, «já no meu 5.º ano do liceu eu queria ir para química, mas podia ser ou engenharia química ou físico-químicas, dado haver restrições económicas na família. Os meus pais tinham-se deslocado para Coimbra exactamente para poderem dar educação aos filhos, e engenharia química, nessa época, obrigava a três anos de “Preparatórios” na Universidade de Coimbra e outros três fora de Coimbra, em Lisboa ou no Porto. Nessa conjuntura fui para o curso de Físico-Químicas⁷. Se tivesse ido cursar engenharia-química, hipótese que nunca se colocou, iria inevitavelmente para Lisboa, para casa de familiares em Oeiras, vila onde nasci. Então teria sido colega dos mais novos destes “mosqueteiros”.

⁷ FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2007, p. 34.



Figura I.2 “Os Três Mosqueteiros” do Complexo Interdisciplinar do Instituto Superior Técnico. Caricatura gentilmente disponibilizada pela Prof.^a Sílvia Costa. A caricatura foi feita para ilustrar um trabalho de fim de curso em Sociologia (1979?) da Margarida Martinez (na altura Secretária do António Xavier) intitulado, “Razões de Sucesso do Centro de Química Estrutural”. A caricatura foi feita com a “assistência” usual do Alberto Romão Dias, e representa a necessidade de em ciência haver necessidade do debate de ideias e da convivalidade científica.

O sentido deste preito de homenagem brotou na “7.^a Conferência de Química Inorgânica” da Sociedade Portuguesa de Química, que ocorreu em Fátima de 30 de Novembro a 1 de Dezembro de 2007. Neste congresso teve lugar uma sessão de homenagem ao nosso saudoso colega Alberto Romão Dias, recente e inesperadamente falecido. A sessão “*Remembering Romão Dias*” foi presidida e coordenada pelo seu primeiro filho-científico, Carlos Romão. Ana Margarida Martins, sua neta-científica, na comunicação intitulada “*Highlights on Organometallic Chemistry in Romão Dias Group*”, afirmou com grande ênfase que para a síntese de alguns dos compostos com que trabalham os membros do grupo, são insuficientes as “receitas”.

Requer-se uma aprendizagem com quem os sabe fazer. Um exemplo bem claro de *conhecimento tácito* em química, um conhecimento que não se consegue exprimir plenamente por palavras ou proposições mas requer uma *ação* para ser transmitido. E logo nessa ocasião decidi escrever um artigo em homenagem ao Alberto sobre o papel do conhecimento tácito em química, que na sua carreira de investigador e de professor era exemplo paradigmático.⁸ O mais surpreendente é que estando o conhecimento tácito tão presente em todas as formas do conhecimento e das realizações humanas, esteja tão ignorado em todo o processo educativo.

Em 2010, numa palestra que proferi na Universidade do Porto na qualidade de recipiendário da medalha Ferreira da Silva da Sociedade Portuguesa de Química (1984), também prestei homenagem ao António Xavier que, no mesmo ano, havia recebido o mesmo prémio *ex-aequo*, mas que já não estava fisicamente entre nós. E não pude deixar de recordar o último encontro que tivemos, durante a sessão da Lição de Jubilação do Hernâni Maia, nosso colega de química da Universidade do Minho. Foi todo um dia que estivemos sentados lado a lado, o António e eu, falando sobre a sua doença, mas também sobre ciência, a dele e a minha. E inevitavelmente sobre a *teoria de Marcus*, pois o contacto que estabeleci com este distinto e gentil Prémio Nobel da Química foi devido à atenção e interesse do António. Como ele me referiu, as dificuldades de defrontar “uma teoria com nome”, acrescida ainda do peso de ser um Nobel.

Em 2011 participei no congresso de jubilação da Sílvia Costa. Pude fazer um breve enquadramento do nascimento da “Foto-física” no Instituto Superior Técnico e na Universidade de Coimbra que

⁸ FORMOSINHO, Sebastião J. – A importância do conhecimento tácito em Química. Um tributo a Alberto Romão Dias, *Química, Bol. Soc. Port. Quim.*, 108 (2008) 15-24.

antecedeu, na ordem natural das ciências, o da “Foto-química” portuguesa que surge só em 1971. A fotofísica afirmou-se mediante um conjunto de doutores oriundos de centros de investigação da Comissão de Estudos de Energia Nuclear preparados na escola de John Birks em Manchester e de René Voltz em Estrasburgo. Os físicos pioneiros foram, em Lisboa, Carlos Lloyd Braga, Manuel Fernandes Thomaz, João Conte, José Lopes da Silva, Licínio Chainho Pereira, já provindo de Lourenço Marques e, em Coimbra, Armando Ponce Leão Policarpo, Carlos Nabais Conde, Maria Salete Leite. Os pioneiros nacionais da fotoquímica foram Sílvia Costa, eu próprio, Isabel Ferreira e João Ferreira, todos formados na escola de George Porter.

Aquando da Lição de Jubilação faltava prestar o meu reconhecimento ao “1.º Mosqueteiro”. A tarefa ficou muito facilitada porque, em Maio de 2011, o Jorge Calado havia publicado uma fascinante obra intitulada “Haja Luz! Uma História da Química através de Tudo”, a cujo lançamento tive o grato prazer de assistir. O “tudo” vejo-o como um paralelo à “configuração de todos os saberes”. É um livro onde a vida de químicos ilustres se mistura com a de escritores, pintores, compositores, filósofos, políticos, e de outros cientistas. Em suma, é uma visão do pulsar da vida humana visto através da “lente da química”, e de uma vida abundantemente ilustrada, porque o autor procura potenciar as palavras através do holismo espacial dos “instantes congelados” das imagens.

Em palavras do próprio Autor: «Não há luz maior do que a da descoberta. Por isso, o século XVIII ficou conhecido como a era do Iluminismo. A aplicação mais imediata da ciência — não quero chamar-lhe trivial — é desenvolver a mente de quem procura entendê-la. E depois é preciso não esquecer que a ciência também é bela. [...] O *pitoresco*, o *belo* e o *sublime* representam uma hierarquia de experiências estéticas, de intensidade e qualidade crescente. Será que as ciências obedecem a uma hierarquia

semelhante?»⁹. É a resposta a este questionamento que procurarei desenvolver neste livro. Sem dúvida, uma apreciação estética de alguma da minha investigação científica assume um carácter subjetivo, mas não arbitrário. Começámos esta homenagem *in memoriam* do Alberto Romão Dias através da palavra escrita, uma “celebração pela escrita”; a ela regressaremos para homenagear globalmente todos estes colegas.

ANTES, PORÉM, de avançarmos neste desiderato que nos conduziu a um caminho das Artes e da Cultura, demos espaço a Mario Vargas Llosa quando profere um grito de alerta contra degradação da cultura em “Civilização do Espectáculo”: «Deixámos cair os valores. Vivemos num mundo em que já não se sabe o que é bom, mau, belo, feio»¹⁰. Isso é mais patente na arte: «As imagens substituíram as ideias. A palavra, que era inseparável das ideias, passou para um segundo plano nos meios de comunicação. Hoje o fundamental é a imagem. Fica tudo à superfície. A maior parte do que se anuncia como arte não é arte, é uma anestesia através do entretenimento. Formas de um prazer efémero»¹¹.

Também na arquitetura, que na busca incessante da novidade pela novidade vai perdendo o sentido do valor da construção arquitetónica em abrigo e vida cívica. E no capitalismo da banca cujas “inovações” financeiras que criou procuram essencialmente enganar o mercado; pensar que o bom funcionamento do mercado assenta na confiança! E a ciência também vai sentindo os efeitos da sociedade de espetáculo do mundo pós-moderno.

⁹ CALADO, Jorge – *Haja Luz! Uma história da Química através de tudo*, IST press 2011, pp. 317, 332; itálicos meus.

¹⁰ VARGAS LLOSA – entrevista conduzida por José Mário Silva, *Expresso*, Atual, 26 de Julho de 2014, pp. 12-15.

¹¹ *Id.*

Retomo a linha da palavra, e da palavra escrita, que iniciei em “Nos Bastidores da Ciência” em 1988, graças à licença sabática que gozei no ano lectivo 1986/87 e me facilitou a escrita dessa obra, e prossegui através de “O *Imprimatur* da Ciência”¹² em 1994 e de “Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois” em 2007. Talvez nesta linha se justifique o título da presente obra — “Nos Palcos da Ciência”. Eis a palavra, mas uma palavra que dá o seu espaço à imagem, pois a Ciência carece de respeitar a “regra de Occam”. Recordo-me de uma historieta de uma sebenta universitária que carecia de 20 páginas para explicar o que numa outra se explicava numa só página com um gráfico. Em suma, “a retórica da visualidade”!

Uma biografia de Peter Danckwerts refere que em tempos ainda mais recuados, por 1940, quando ele era um jovem graduado em Química no *Balliol College* da Universidade de Oxford, numa época em que a química oxfordiana era demasiado descritiva e desprovida de matemática e física, dizia-se que se o estudante de química encontrasse num livro de texto uma diferencial virava a página e se encontrasse um sinal de integral fechava o livro.¹³ Longe vão esses tempos e, como ciência, a Química foi adquirindo alguma dureza, com uma inevitável matematização. A ela não podemos, nem queremos, escapar na presente obra, mas conservamo-la num mínimo.

Há uma razão histórica para esta minha disposição. Vernon Harcourt foi também um aluno do *Balliol College* e em 1865 iniciou os seus estudos experimentais sobre a velocidade de reação entre o peróxido de hidrogénio e o iodeto de hidrogénio. Mas ciente da sua falta de preparação matemática associou-se ao matemático William Esson que era *Fellow* no *Merton College* e tutor de matemática. Isto

¹² FORMOSINHO, Sebastião – *O Imprimatur da Ciência, Das Razões dos Homens e da Natureza na Controvérsia Científica*, Coimbra, Coimbra Editora, 1994, pp. 33-35.

¹³ VAREY, Peter – *Life on the Edge. Peter Danckwerts GC MBE FRS brave, shy, brilliant*, PVF Publications, ISBN 978-0-95384420-2-9.

ilustra bem a necessidade da matemática nos domínios da Cinética Química, logo presente desde os seus primórdios no terceiro quartel do século XIX.

Convido-vos, pois, a fazer uma viagem a diferentes velocidades de perceção, para permitir um olhar diferente, o uso de uma lente nova. O veículo que vos proponho, para já, é o modelo teórico ISM (*intersecting-state model*). O território a percorrer é o da Cinética Química, o domínio da química que trata das velocidades das reações químicas e dos fatores que as influenciam. E recordo-vos o que escrevi na primeira das obras referidas: «A cinética química é um dos ramos da química que não estão em contacto direto com o grande público. Não obstante muito do que nela se estuda ficar confinado aos especialistas e estudantes da matéria é, contudo, um ramo fundamental da química». A noção de tempo está intimamente associada à transformação da matéria, quicá do nosso próprio crescimento e envelhecimento. Se no mundo que nos rodeia houvesse apenas movimento sem transformações, o homem sentir-se-ia como num grande carrossel e a noção de tempo ser-lhe-ia, em larga medida, supérflua. Se o universo é impensável fora do movimento, é também inconcebível fora da transformação.¹⁴ Assim como a “mecânica” é a ciência básica do “movimento”, a cinética química é a ciência básica da “transformação”.¹⁵ Espero deste modo poder transmitir-vos, como refere Jorge Calado, «o perfume, o sabor, a importância (a relevância) dos problemas.»¹⁶

¹⁴ DENBIGH, Kenneth G. – *Three Concepts of Time*, Springer-Verlag, Berlim, 1981; AMORIM DA COSTA, Antonio M. – Temporalização do espaço *versus* especialização do tempo”, *Rev. Univ. Coimbra*, 29 (1981) 259-270.

¹⁵ FORMOSINHO, Sebastião J. – *Nos Bastidores da Ciência. Resistência dos cientistas à inovação científica*, Lisboa, Gradiva, 1988, p. 10.

¹⁶ CALADO, Jorge – *Os limites da Ciência*, Lisboa, Fundação Francisco Manuel dos Santos, 2014, p. 36.

REGISTO AQUI uma palavra de penhorado agradecimento ao Reitor da Universidade de Coimbra, João Gabriel Silva, ao meu colega químico José Ferreira Gomes, que se dignou estar presente na cerimónia de Jubilação na qualidade de Secretário de Estado do Ensino Superior, aos Diretores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UC, Luís Neves, ao Diretor do Centro de Química, Hugh Burrows, meu companheiro na fotoquímica de Coimbra quase logo desde os primeiros tempos, ao Diretor-delegado do Departamento de Química, Alberto Canelas Pais, pela seu papel na organização de toda a cerimónia, agradecimento que abrange o Luís Arnaut sempre presente na organização e em “tudo”, bem como por ser um dos oradores intervenientes. Nesta vertente o meu bem hajam abarca ainda o Padre Doutor José Oliveira Branco, com quem escrevo há mais de 20 anos sobre as relações entre ciência e religião e na ocasião afirmou que trazemos olhares diferentes sobre a realidade mas conjugamo-los com um sentido integrador; a Helena Santana da Faculdade de Letras, que nos trouxe o prazer da literatura na ciência; e à minha neta-científica Mónica Barroso que veio de propósito de Utreque, onde hoje as vicissitudes da vida e da nossa “austeridade” lhe abriram portas como docente universitária.

A minha carreira realizou-se em grande medida no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, a quem é devida uma profunda palavra de gratidão, desde a minha entrada como aluno em 1960 até à Jubilação. No início era Diretor o Doutor Andrade Gouveia, que foi meu professor de Química Orgânica; depois foi o período dos Presidentes do Conselho Diretivo, donde destaco o apoio e a longa convivência com o Doutor José Simões Redinha. Neles se concretiza este meu preito ao Departamento, onde eu mesmo ocupei estes dois cargos.

A minha vivência no Departamento permitiu que se desenvolvessem amizades para além das que a docência e a investigação

suscitaram. Umas e outras muitas para caberem neste texto, mas nesta vertente cabe uma palavra única ao Victor Lobo pela amizade que tem raízes no liceu D. João III que ambos frequentámos, depois na Química em Coimbra, de seguida em Lourenço Marques quando dei aulas nos Estudos Gerais Universitários de Moçambique, em Inglaterra quando preparávamos o nosso doutoramento, ele em Cambridge eu em Londres, e de novo no regresso à *Alma Mater*.

Paralelamente, a minha carreira não poderia ter-se iniciado e prosseguido sem o apoio de agências de Financiamento a quem é devido também o mesmo reconhecimento: NATO através da INVOTAN, Serviço Meteorológico Nacional, Instituto de Alta Cultura (IAC), Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC), Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT), Fundação Gulbenkian, *Deutscher Akademischer Austauschdienst* (DAAD), Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT).

CAPÍTULO 1
OS PRIMEIROS ANOS
DE *INTERSECTING-STATE MODEL*

Esta obra destina-se a um público interessado pela ciência, mas para facilitar a compreensão, e inspirado na excelente obra de Peter Atkins "*Molecules*", parece-me útil recordar alguns conceitos químicos que estão envolvidos nesta narrativa. Um dos maiores sucessos da Química foi mostrar que toda a matéria existente no mundo está construída a partir de um número de substâncias simples, *elementos químicos*, pouco superior a uma centena. Tais elementos abarcam hidrogénio (H), carbono (C), nitrogénio (N) (azoto, como dizemos em linguagem corrente), oxigénio (O), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I), etc.; entre parêntese indica-se também o respectivo símbolo químico que remonta às origens de nomes latinos destas substâncias elementares. Tais elementos são como os "blocos da construção" — *átomos* — de todo o mundo material. Os átomos não são destruídos pelas técnicas correntes que os químicos usam no laboratório, tais como aquecimento, calcinação, ebulição, reação com ácidos ou com bases, etc.. Mas os átomos podem ganhar ou perder *eletrões* que são partículas fundamentais dos átomos e possuem uma carga negativa (e^-). Deste modo podem formar-se iões negativos, como Cl^- , ou iões positivos como, Na^+ . Nalguns casos pode haver ganho (ou perda) de mais do que um eletrão; por exemplo, o oxigénio correntemente forma iões O^{2-} .

O físico neozelandês Ernest Rutherford que recebeu, em 1908, o Prémio Nobel da Química pela descoberta do núcleo atómico, gostava de dizer que a transformação mais rápida que ele conhecia era a sua transformação de um físico para um químico.¹ O núcleo atómico, de dimensões muito menores do que o átomo, concentra quase toda a massa do mesmo átomo. O *núcleo* é constituído por *protões* de carga positiva, e *neutrões*, sem carga eléctrica. Como um átomo é eletricamente neutro, o seu número de eletrões iguala o número de protões; este número caracteriza o *número atómico*, *Z*, do átomo e a identidade dos elementos químicos. Exemplificando, H *Z*=1, C *Z*=6, O *Z*=8.

Um *composto* é uma combinação fixa de *elementos* químicos, como é o caso de uma substância tão fundamental como a água, composta de hidrogénio e oxigénio. Muitos compostos consistem em agrupamentos de um número fixo de átomos do mesmo ou de diferentes elementos, e com uma geometria bem definida — as denominadas *moléculas*.

As moléculas têm uma composição fixa e geometria definida, porque os átomos que as constituem estão ligados entre si, através de *ligações químicas*. Basta-nos reconhecer, como propôs o químico norte-americano Gilbert Newton Lewis, que esta ligação é feita pela partilha de um *par de eletrões*, que representamos como na molécula de hidrogénio (H₂) por dois átomos H ligados por um traço: H–H. Um átomo de hidrogénio só consegue partilhar *um par* de eletrões com outros átomos, forma uma *ligação simples*. Certos átomos podem partilhar dois pares de eletrões, formando uma *ligação dupla* como a ligação carbono/oxigénio no grupo carbonilo: C=O. Outros átomos podem formar ligações triplas como no ácido cianídrico, HCN, entre o átomo de nitrogénio e o de carbono: H–C≡N. Este último

¹ NAQVI, K. Razi – *My Fifty Years in Research (1964-2014)*. *What's in Them for You?*, comunicação pessoal.

exemplo mostra-nos que enquanto um átomo H só partilha um par de eletrões com um outro átomo, formando uma ligação simples, um átomo de carbono pode partilhar *quatro pares* de eletrões; em HCN forma uma *ligação simples* com o hidrogénio e uma *ligação tripla* com o nitrogénio. O exemplo referido do grupo carbonilo, C=O, mostra-nos que o átomo de oxigénio forma *duas* ligações, mas como um átomo de carbono forma *quatro* ligações, este grupo não esgota a *valência* 4 do carbono; veja-se a título de exemplo o aldeído fórmico $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, no qual o átomo C se liga ainda a dois átomos de hidrogénio, a cada um através de uma ligação simples C-H.

Visto o processo da ligação dos átomos uns com os outros, que liberta energia, devemos atentar também no processo inverso, o da quebra das ligações químicas (*dissociação*), que requer energia — a *energia de ligação*. Entre átomos iguais, uma ligação dupla como C=O requer mais energia para ser quebrada do que uma ligação simples C-O. Entre átomos diferentes há dados que permitem comparar as energias de ligação ou de dissociação: por exemplo, H-H energia de dissociação $D_e(\text{H}_2)=436 \text{ kJ mol}^{-1}$, I-I energia de dissociação $D_e(\text{I}_2)=151 \text{ kJ mol}^{-1}$.²

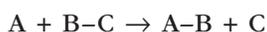
Reactividade química e velocidade de reação

Quando regresssei do meu doutoramento na *Royal Institution* em Londres e reiniciei a lecionação no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, uma das disciplinas de que tive a regência teórica foi “Química Física” e um dos temas a abordar foi,

² *Joule* (J) é uma unidade de energia do Sistema Internacional de Unidades; os valores indicados são da ordem de milhares de Joules, quilojoule (kJ). E a energia de dissociação é referida a uma unidade de quantidade de substância, a *mole* (mol). Surgirão no livro outras unidades de energia, como cm^{-1} ($1 \text{ J mol}^{-1} = 8,361 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$).

naturalmente, a Cinética Química, o domínio da química que cuida de estudar as velocidades das reações químicas e os fatores que as influenciam, tais como a concentração das substâncias, a temperatura, o meio onde ocorre a reação, gás, líquido ou sólido, estrutura das moléculas que reagem e as que se formam, etc.. Recordo alguns dos ensinamentos com que iniciei tais matérias.

Há vários modos de procurar definir a tendência que as moléculas têm para reagir umas com as outras e se transformarem noutras moléculas, portanto em substâncias diferentes das originais. Consideremos a reação elementar que admitimos se processa pela colisão de um átomo A com uma molécula BC, não representada em termos de símbolos químicos, mas tão-somente como uma representação genérica para átomos distintos para visualizar a reação química como uma *quebra e formação* de ligações químicas,



Quebra-se a ligação química B-C, no reagente, e forma-se uma nova ligação química entre os átomos A e B, dando lugar à molécula A-B, no produto. No laboratório os cientistas correntemente não conseguem estudar isoladamente um átomo ou uma molécula, mas sim um elevado conjunto de átomos e moléculas. Isto é, uma amostra de uma dada concentração, um certo número de *moles* por unidade de volume; *mole* é uma unidade de quantidade de matéria que tem em consideração o número de átomos e/ou moléculas aí existentes.

A este nível macroscópico, a “reatividade química” é medida pela *velocidade* com que as substâncias se transformam umas nas outras; velocidade medida em termos de uma *taxa de variação* da concentração de um reagente (digamos BC ou mais raramente A) ou de um produto (AB ou C) por unidade de tempo; representa-se a concentração de uma substância entre parêntese rectos, []. Como

a velocidade de reação depende das concentrações das substâncias que reagem, a *reatividade* é medida para concentrações unitárias.

Na reação acima referida, no pressuposto de que a transformação é devida a colisões entre A e BC, a *velocidade de reação*, v , deve seguir uma lei simples (lei de velocidade) em função das concentrações dos reagentes,

$$v = k [A] [BC]$$

A velocidade de reação, medida em tais condições padrão, designa-se por *constante de velocidade*, k . De facto não é uma terminologia muito feliz, porque não se trata, de facto, de nenhuma constante; k varia com a temperatura, com o meio (gasoso, líquido e respetivo solvente) em que se dá a reação e até com outros fatores, como a ação da luz que permite a formação, digamos, de “novas” moléculas e átomos. Os estados eletrónicos excitados assim formados, representados com um *, por exemplo em BC*, são muito diferentes dos estados fundamentais. Apesar de serem estados muito instáveis, logo de tempos de vida curtos, possuem muito mais energia do que as moléculas normais nos seus estados fundamentais — não excitados eletronicamente. Mas não só, os estados eletronicamente excitados perdem e captam elétrons com mais facilidade do que os estados fundamentais. Este, porém, é o domínio da *fotoquímica* de que não cuidaremos neste Capítulo.

É a *lei de velocidade* que permite formular hipóteses de como uma dada reação se processa a nível microscópico, molecular, o *mecanismo da reação*. Nesta vertente são relevantes os expoentes das concentrações, as *ordens* de reação; ordem total é a soma dos expoentes de todas as concentrações na lei de velocidade, e ordem parcial o valor desse expoente para uma dada substância. A lei de velocidade referida representa uma ordem total de 2 e, por exemplo, também uma reação de 1.^a ordem em relação a BC.

«COM O QUÍMICO FRANCÊS Auguste Laurent, desde meados do século XIX se entende que a reatividade química depende da natureza molecular das substâncias, isto é, da estrutura molecular de reagentes e produtos. Conjecturada a estrutura molecular de um composto, podem dela deduzir-se diversas propriedades químicas a serem testadas experimentalmente. Eis, pois, em palavras simples, o objetivo de qualquer teoria mais elementar da reatividade química: estimar k para cada reação química a partir do conhecimento das estruturas das moléculas que reagem entre si e das estruturas das moléculas novas que se formam. Adiantemos desde já que esta visão de Laurent é hoje considerada demasiado ingênua e, por isso, este programa de trabalho que adotámos, de uma forma mais intuitiva do que plenamente consciente das dificuldades com que iríamos deparar, veio a defrontar-se com a incredulidade da comunidade científica»³.

«A primeira reflexão que urge fazer a respeito da metodologia de trabalho teórico, que adotámos para o nosso programa de investigação, podemos fazê-la remontar historicamente aos inícios da década de trinta do século XX⁴ e deve muito às ideias de [um médico e químico húngaro] Michael Polanyi — “velocidade das reações”, uma das questões de maior abrangência para ser respondida nas décadas de vinte e de trinta do século XX, e sua associação com a “energia das ligações químicas”. O tema que escolhemos está, pois, claramente fora de moda, mas naqueles tempos não teve solução satisfatória e acabou, de uma forma ou de outra, por ser abandonado. O melhor que se conseguiu é o denominado modelo BEBO (*bond-energy–bond-order*) de Johnston e Parr e suas modificações. Digamos que a nossa escola é uma escola sem *pedigree*, sem mentor

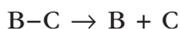
³ FORMOSINHO, Sebastião. – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, pp. 122-123.

⁴ LAIDLER, Keith J. – *Theories of Chemical Reaction Rates*, Nova Iorque, McGraw-Hill, 1969.

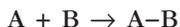
conhecido, porque a minha genealogia científica associada a George Porter é a de uma escola experimental e não teórica; [todavia, nela é forte o *pedigree* cinético]. Mas no domínio teórico, “Coimbra” surge à comunidade científica como uma escola sem vestígios de uma orientação prévia de cientistas conhecidos, mediante estudos de pós-doutoramento ou em colaborações com outros grupos científicos. Só muito recentemente se começam a verificar algumas poucas colaborações, mas após o nosso modelo já ser conhecido e ter vencido muitos obstáculos. Aliás, a persistência com que nos mantemos no domínio a lidar com a reatividade de “moléculas grandes” — não acessíveis a cálculos de superfícies de energia potencial — faz-nos, de repente, mais centrais na moda dos inícios do século XXI.»

A maioria das substâncias com que os químicos lidam no laboratório são estáveis. Um modo intuitivo de entender uma tal estabilidade é que a qualquer transformação das suas moléculas se opõe uma “barreira de energia”. Como enfatizou John Polanyi, filho de Michael Polanyi e prémio Nobel da Química em 1986, parece paradoxal na história da cinética química que o conhecimento empírico das “barreiras de energia” ou, sem grande precisão do conceito, a energia de ativação (E_a) das reações químicas, tenha antecedido umas décadas as primeiras medidas das *energias de dissociação*, D_e , das ligações químicas nas moléculas. Numa molécula B–C, a energia de dissociação, como acima referimos, é a energia necessária para dissociar a molécula e formar dois átomos separados, B e C.

O que se verificou é ser E_a de reações representativas, cerca de um décimo da energia da ligação a quebrar na molécula reagente, $E_a \approx 0,1D_e(\text{B-C})$ (\approx aproximadamente igual). Claramente a reação não ocorria através da prévia dissociação de B–C,



reagindo depois um dos átomos livres, B, com o átomo A, segundo a reação,



É que tal teria exigido ser $E_a \approx D_c(\text{B}-\text{C})$.

As reações passaram, então, a ser vistas para além das *colisões*, como ocorrendo através de espécies moleculares especiais, instáveis e ricas em energia, os denominados *complexos ativados* ou *estados de transição*, $\{\text{A}-\text{B}-\text{C}\}^\ddagger$, cuja concentração irá determinar a constante de velocidade da reação. Atente-se que as ligações entre os átomos no estado de transição (TS, *transition state*) se representam por traços (—) bem mais compridos do que os das ligações simples (–) nas moléculas.

Foi em 1935, há 80 anos, que surgiu uma teoria para o cálculo de velocidades de reações químicas elementares. A teoria surgiu de modo independente nos Estados Unidos da América e em Inglaterra. Henry Eyring apelidou-a “Teoria do Complexo Activado” e Michael Polanyi e Meredith Gwynne Evans denominaram-na “Teoria do Estado de Transição”.⁵

A Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory*; TST) assume que os complexos ativados se encontram em *quasi-equilíbrio* com os reagentes, e estima a constante cinética k mediante um produto de dois termos: um A que representa uma relação de funções estatísticas de microestados, do estado de transição em relação aos dos reagentes; o outro é uma função exponencial, de expoente negativo, em que figura a *barreira de energia* da reacção, E_a

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

T é a temperatura absoluta do sistema em estudo e R a constante universal dos gases perfeitos; A é denominado *fator pré-exponencial*

⁵ EYRING, Henry – The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 107-115; POLANYI, Michael; EVANS, Meredith G. – Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution, *Trans. Faraday Society*, 31 (1935) 1375-1384.

que, como referido, representa uma relação de microestados do estado de transição e dos reagentes A e BC, sendo pouco relevante se a coordenada de passagem através do colo do *estado de transição* (TS) é um movimento de translação destes complexos ativados ou uma vibração. Há, pois, uma relação exponencial, que se pode converter matematicamente numa potência de 10, entre a constante de velocidade, k , e a barreira de energia, E_a .

«Michael Polanyi com a colaboração de um jovem colega Meredith Evans, e seu sucessor na cátedra [em Manchester], 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 a sua TST com um certo desagrado, porque no seu entendimento “as colisões moleculares com a adequada geometria e com suficiente energia” deviam ser a solução microscópica correta para o problema das velocidades de reação. 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”⁶. Talvez nele persistisse um certo espírito da época. Recordemos a célebre frase de Albert Einstein: “Deus não joga aos dados”. Perante o carácter probabilístico da mecânica quântica, Einstein, e com ele outros físicos, entendia que as genuínas leis da natureza eram de natureza determinística; leis probabilísticas seriam uma limitação de uma dada época, a ser superada no futuro. A visão de Polanyi não incide sobre a natureza quântica da cinética química, mas somente

⁶ POLANYI, John – Michael Polanyi, the Scientist, *Tradition & Discovery*, XXXI, n.º 1 (2004-2005) 7-10; FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, p. 415.

sobre uma solução probabilística que não era muito do seu agrado. Não obstante este reparo, os métodos estatísticos parecem apropriados para o estudo de sistemas altamente termalizados, como são as condições correntes em laboratório. A verdade é que os estados de transição acabaram por ser detetados por via espectroscópica, temática a desenvolver no Capítulo 4.

«Apesar destas dificuldades, a TST é hoje uma teoria clássica da química, que nem requer a indicação de qualquer citação. Conquistou o seu carácter de “um clássico” em menos tempo do que algumas obras de arte. De certeza em muito menos tempo que os famosos quadros impressionistas de um Renoir ou de um Monet. Outra das peculiaridades da objetividade científica»⁷.

Apreciações sobre a Teoria do Estado de Transição

É oportuno fazer um ponto da situação sobre os objetivos da TST, em relação ao cálculo dos valores absolutos de k para reações elementares como o apresenta em 1960 Alan Maccoll, o meu supervisor oficial de doutoramento no *University College* da Universidade de Londres, que conferia o grau de doutor aos estudantes do Prof. George Porter na *Royal Institution*. «O que eu tentei fazer foi apontar algumas das direções em que o campo da cinética de gases se está a mover. Acredito que é pela investigação de mecanismos bem estabelecidos de reações simples em fase gasosa que alguns progressos podem ser alcançados. Estas reações incluem processos moleculares e as etapas individuais das reações em cadeia. Em última análise, o objetivo da cinética química deve ser o de *prever* as velocidades de reação a partir de propriedades atómicas e moleculares. Mas esse

⁷ *Id.*

dia ainda nos parece bem longe». Assim era, de facto, em 1960, mas 42 anos depois alcançámos esse desiderato.⁸

Em 1962, também o meu supervisor de doutoramento, o Prof. George Porter se pronunciou sobre o valor da “Teoria do Estado de Transição”: «*On the credit side, transition-state theory has an indestructible argument in its favor. Since its inception, it has provided the basis of chemical kinetic theory; imperfect as it may be, it is undoubtedly the most useful theory that we possess. During the last twenty-five years its greatest success has been not in the accurate prediction of the rates even of the simplest reactions, but in providing a framework in terms of which even the most complicated reactions can be better understood.*»⁹ Pude bem apreciar este seu modo de ver durante a minha estadia de três anos letivos na *Royal Institution*, que me impulsionou a aprofundar o entendimento sobre a reatividade química, mas em moldes a preservar a beleza da simplicidade de TST.

Quando em 1972 comecei a ensinar Cinética Química em Coimbra deparei-me com uma incongruência pedagógica no domínio. Para espécies neutras, sem carga elétrica, variações típicas nas estruturas moleculares de reagentes e produtos, no fator pré-exponencial, em A , dão conta de variações em k de duas a três ordens de grandeza, isto é, na gama das centenas às milhares de vezes (isto é, da ordem de 10^2 a 10^3). Contudo, variações em E_a podem conduzir a variações em k de quase trinta ordens de grandeza (10^{30})! Sentia-me a “massacrar”

⁸ MACCOLL, Alan – Recent Advances in Gas Kinetics, *Records of Chemical Progress*, vol. 21, nº3 (1960) 137-145.

⁹ PORTER, George – em “The Transition State Theory”, The Chemical Society, London, 1962, Spec. Publ.-Chem. Soc., nº 16, p. 2. «A seu crédito, a teoria do estado de transição tem um argumento indestrutível a seu favor. Desde a sua criação, tem fornecido a base teórica para a cinética química; apesar de imperfeita é, sem dúvida, a teoria mais útil que possuímos. Durante os últimos 25 anos o seu maior sucesso não foi o da previsão precisa das velocidades das reações, mesmo das mais simples, mas em proporcionar um quadro de entendimento em termos do qual até mesmo as reações mais complicadas podem ser melhor compreendidas».

os estudantes na explicação de A , mas quase nada poderia dizer sobre o que era muito mais essencial, o efeito das alterações moleculares em E_a ; nesta vertente ficava apenas pelo efeito da *energia de reação*, ΔE^0 , a diferença de energia entre produtos e reagentes, que generosamente pode dar conta de cerca de metade daquela amplitude. Mas o jogo articulado de todos os fatores moleculares escapa inteiramente ao estado da arte, como bem o exprimem Alan Maccoll e George Porter.

Eis o “Calcanhar de Aquiles” das teorias da Cinética Química. Um cálculo das barreiras de energia quimicamente realista necessita de ter um erro inferior a 1 kcal mol⁻¹ (os químicos são um pouco indisciplinados e ainda recorrem ao uso de outras unidades de energia, como a *caloria* (cal); 1 cal=4,184 J).¹⁰ Apesar desta ter sido uma preocupação dos químicos cinéticos durante todo o século XX, atentemos ao panorama da Teoria do Estado de Transição como o reporta o maior vulto pedagógico do domínio da Cinética Química clássica, Keith Laidler, pelos inícios da década de 90. «*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 gaining some insight into how chemical and physical processes occur. The theory leads to a useful qualitative insight, unmatched by any other theory, into such matters as solvent effects on reaction rates, relative rates of homogeneous processes, kinetic-isotope effects, and*

¹⁰ A *caloria* (cal) é uma unidade de energia que se utiliza bastante em química e na vida corrente. Não é uma unidade do Sistema Internacional de Unidades como o *Joule* (J); 1 cal equivale a 4,18 J. Como já referido no texto, *mole* (mol) é uma unidade de quantidade de matéria em termos de um certo número de átomos ou de moléculas (o número de Avogadro 6,022 x10²³) ou de outras unidades estruturais da matéria, iões, eletrões, fotões, etc.

pressure influences.»¹¹ Reforça a mensagem de Maccoll e Porter e valoriza a informação qualitativa que a Teoria do Estado de Transição transmite, ímpar neste domínio da química.

Barreiras de energia de reações e curvas de energia potencial

Em 1931, durante o ano em que Henry Eyring realizou um pós-doutoramento com Michael Polanyi no *Kaiser Wilhelm Institut* em Berlim, publicaram a primeira superfície de energia potencial (*potential-energy surface*, PES) para a reação $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ recorrendo a procedimentos semiempíricos, baseados em princípios de mecânica quântica, mas incorporando nos cálculos valores experimentais das frequências de vibração e da energia de dissociação de H_2 . Se generalizássemos os seus resultados para a reação $\text{A}+\text{BC}\rightarrow\text{AB}+\text{C}$, veríamos que o sistema ABC evoluía na sua energia ao longo de um apertado “desfiladeiro”, com altas energias à direita e à esquerda. O desfiladeiro corresponde ao percurso de menor energia que conduz o sistema de $\text{A} + \text{BC}$ para o estado final dos produtos $\text{AB} + \text{C}$. Neste percurso, a denominada *coordenada de reação*, permite conhecer a geometria e a energia de $\{\text{A}-\text{B}-\text{C}\}^\ddagger$ e constatar que a energia passa por um máximo, como se ilustra na Figura 1.1.

¹¹ LAIDLER, Keith J. – *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1993, p. 249. «Embora ainda seja difícil fazer cálculos de confiança sobre velocidades de reação com base na teoria do estado de transição, ou mesmo de qualquer outra teoria, a teoria do estado de transição tem-se revelado de grande valor no fornecimento de uma ferramenta de trabalho para aqueles que não estão muito preocupados em fazer cálculos precisos mas em adquirir alguns discernimentos sobre como ocorrem os processos químicos e físicos. A teoria leva a uma visão qualitativa útil, inigualável por qualquer outra teoria, em questões como os efeitos do solvente sobre as velocidades de reação, as velocidades relativas de processos homogêneos, os efeitos cinético-isótopos, e as influências da pressão [hidroestática].»

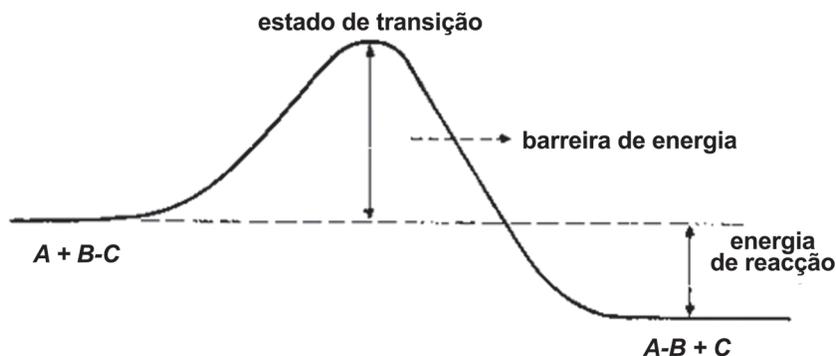


Figura 1.1 Variação da energia ao longo do “caminho de reação” para a reação química $A + B-C \rightarrow A-B + C$.

Em 1931 não se dispunha do poder de cálculo dos computadores e dos métodos mais avançados da química quântica do presente, mas a construção de PES para uma reação só é possível para sistemas com um número reduzido de átomos. Sem dúvida que nestes casos os computadores “entendem” os resultados alcançados, mas os cientistas desejam eles mesmos alcançar o mesmo tipo de entendimento e, se possível, não só para reações mais simples mas também para reações mais correntes, como, por exemplo, as reações de transferências de prótons (ião H^+) entre ácidos e bases.

Talvez seja um pouco neste sentido que, não obstante, Michael Polanyi e Henry Eyring terem obtido a primeira PES logo em 1931, Polanyi já com a colaboração de Ogg em 1935 desenvolve *modelos de intersecção de curvas de energia potencial* para as reações químicas.¹² E esclarece: «Provavelmente, o maior interesse desta visão do mecanismo químico não está na capacidade de prever a energia de ativação, mas na imagem clara que dá de um estado de transição

¹² OGG, R. A.; POLANYI, Michael – Mechanisms of ionic reactions, *Trans. Faraday Soc.*, 31 (1935) 604-619.

e, conseqüentemente, no entendimento das várias regularidades da reatividade, em particular do paralelismo teórico entre as variações das velocidades de reação e as constantes de equilíbrio [isto é, com as *energias de reação*, ΔE^0].»¹³

A bibliografia científica, como referimos em “Nos Bastidores da Ciência”¹⁴, regista diversos tipos de modelos de interseção unidimensionais, mas fiquemo-nos pela formulação a que desde sempre recorreremos, e que vê de um modo “simétrico” a curva de energia potencial da molécula reagente B–C e da molécula produto A–B (Figura 1.2). Uma *curva de energia potencial* é a tradução em termos de energia, de uma ligação química B–C, como se fosse uma *mola elástica*, com um certo comprimento, l^0_{BC} . Neste caso a curva de energia potencial é uma *parábola* pois, neste modelo simples, custa a mesma energia esticar ou comprimir a mola de uma mesma distância. Há ligações químicas em que este esforço é maior, uma parábola mais fechada, ou menor, uma parábola mais aberta. A abertura da parábola é medida pela *constante de força* da mola, f_{BC} ; se for x , uma distensão ou uma compressão do comprimento da ligação B–C, neste modelo simples a relação matemática entre a energia, E , requerida para o aumento ou diminuição do comprimento da ligação química, x , a partir do seu comprimento normal, l^0_{BC} , é $E=f_{BC}x^2$; trata-se de uma relação quadrática.

ESCREVEU ROLAND FIVAZ, citando Baudelaire, “a simetria é a língua materna da alma”. A *simetria* também tem subjacente o poder do saber. E o saber é o que pode ser entendido no sentido usual, mas também é o que nos agrada. A experiência estética e a experiência cognitiva são experiências da mesma ordem, da mesma natureza, em

¹³ POLANYI, Michael – The transition state in chemical reactions, *J. Chem. Soc.*, (1937) 629-635.

¹⁴ FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência*, pp.181-189.

suma, são semelhantes. É concebível que, explorando os inúmeros aspetos que a simetria pode assumir, a arte e a ciência venham a determinar em muito o que será a cultura numa dada época.¹⁵

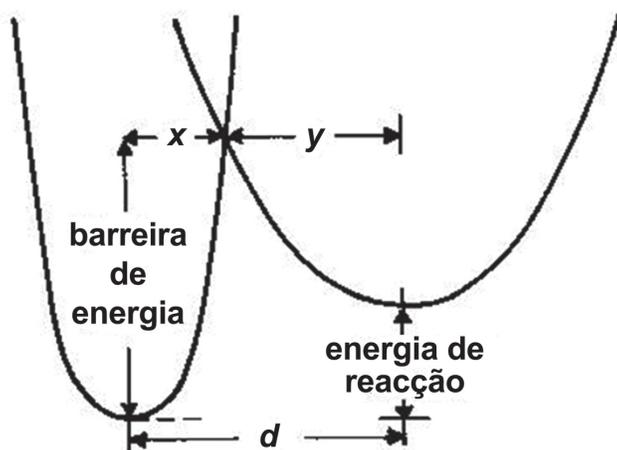


Figura 1.2. Modelo de interseção de curvas de energia potencial parabólicas para estimar a energia de ativação, E_a , da reação $A + B-C \rightarrow A-B + C$; a separação horizontal das curvas de potencial, o parâmetro d , é a soma das distensões do reagente (x) e do produto (y) até ao estado de transição que se localiza na interseção das duas curvas, e a separação vertical dos mínimos das curvas de potencial representa a energia da reação, ΔE^0 . A abertura das parábolas que caracteriza um oscilador harmónico, como o de uma mola elástica, depende da constante de força f . A energia potencial, E , verifica a equação $E = f x^2$.

Inicialmente vamos representar as *curvas de energia potencial* do reagente e do produto por parábolas, se bem que para sistemas reais tenhamos recorrido a *curvas de Morse* que dão conta da energia de dissociação das ligações B–C e A–B. As curvas de energia potencial

¹⁵ FIVAZ, Roland – *L'Ordre et la Volupté. Essai sur la dynamique esthétique dans les arts e dans les sciences*, Presses Polytechniques Romandes, 1989, Lausanne, p. 53.

são representados num sistema de dois eixos; o vertical da energia E e o horizontal de distâncias interatómicas, l_{BC} e l_{AB} ; atente-se que estes eixos têm uma *escala linear*, como a de uma pequena régua com milímetros e centímetros.

No estado inicial, considera-se o átomo A suficientemente afastado da molécula B–C para não modificar a sua energia; o mesmo se aplica ao estado dos produtos. Nestas condições, a separação vertical dos mínimos das duas curvas de energia potencial representa a diferença de energia entre a molécula produto e a molécula reagente, a energia ΔE^0 .

As curvas de energia potencial interseitam-se no estado de transição, $\{A-B-C\}^\ddagger$, pelo que a diferença de energia entre o estado de transição (*transition state*, TS) e a energia do reagente BC, representa a *barreira de energia* da reação¹⁶, aqui representada pela energia de ativação, E_a . A separação horizontal das curvas de potencial, o parâmetro d , é a soma das distensões do reagente, do seu comprimento de equilíbrio l_{BC}^0 até ao comprimento de TS, e a do produto; são duas geometrias, uma distensão do reagente (x) e outra do produto (y) até ao estado de transição, que se localiza na interseção das duas curvas. Como referido, a separação vertical dos mínimos das curvas de potencial representa a energia da reacção, ΔE^0 . Uma energia ΔE^0 positiva corresponde a um estado de produtos colocado acima do estado dos reagentes e ΔE^0 negativo a produtos abaixo dos reagentes.

Em 2003, John Murrell publicou um artigo de índole histórica sobre os dois séculos de estudos sobre velocidades de reacção: *«This paper gives a historical view of our understanding of the rates of*

¹⁶ Há um conjunto de conceitos que podem representar a “barreira de energia da reacção”. Energia interna de ativação, ΔE^\ddagger , energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , energia de ativação, E_a , barreira de energia potencial, ΔV^\ddagger , que não iremos precisar nas suas distinções. A nível desta obra, todas se consideram como representações da “barreira de energia da reacção”, mas serão sempre comparados numa apreciação estética com conceitos do mesmo nível de rigor científico.

chemical reactions. The topic covers approximately 200 years. Almost as soon as people carried out reactions that we would recognize today as chemical, they asked how fast they went. The subject has matured to the point that the foundations on which it has been built are unlikely to be removed. Yet there is still a long way to go before we can predict the rate of a new reaction with confidence. Also, we have pushed forward the questions we ask about a reaction; not just how fast it goes but what are the details of the energy changes that accompany the reaction.»¹⁷

A questão que se colocou desde o início foi “*quão rápida*” é uma dada transformação química? Os fundamentos teóricos alcançados estão bem estabelecidos e vão permanecer. Mas não tendo conseguido calcular com um rigor aceitável a *velocidade absoluta* de uma reação, mesmo das bastante elementares, a comunidade veio a focalizar-se nos detalhes das mudanças de energia que acompanham as reações. Por exemplo, o produto AB forma-se com muita energia de vibração ou de translação; e para processar a reação é mais eficaz uma elevada energia de translação no átomo A ou de vibração ou rotação em BC?

Perpassam duas ideias neste trabalho sobre a história das “*velocidades de reação*”, e possivelmente ambas corretas. A primeira é que pela via do cálculo das superfícies de energia potencial multidimensionais estava-se bem longe de poder estimar a velocidade

¹⁷ MURRELL, John N. – Understanding the rates of chemical reactions, *Fundamental World of Quantum Chemistry*, vol. 2 (2003) 155. «Este artigo apresenta uma visão histórica da nossa compreensão sobre as velocidades de reações químicas. O tema abrange cerca de 200 anos. Quase logo que as pessoas começaram a efetuar reações que nós reconhecemos hoje como química, perguntaram-se o quão rápido elas ocorriam. O assunto amadureceu a tal ponto que as bases sobre as quais foi construído não são suscetíveis de serem removidas para dar lugar a outras. No entanto, ainda há um longo caminho a percorrer antes de podermos prever a velocidade de uma nova reação com confiança. Além disso, temos vindo a empurrar para a frente do domínio as perguntas que fazemos sobre uma reação [e a que melhor sabemos responder]; não tanto o quão rápido elas se processam, mas quais são os detalhes das mudanças de energia que acompanham uma reação».

de uma qualquer reação elementar. Neste desiderato os métodos *ab initio* da mecânica quântica são adequados apenas para moléculas com um pequeno número de átomos. A segunda ideia, mais por omissão, é ser a via dos *modelos de cruzamento de curvas de energia potencial* demasiado “simples” para resolver problema tão complexo; o artigo não refere a teoria de Marcus nem um modelo de 1963, BEBO (*bond-energy–bond-order*)¹⁸. Em 2003, de facto, esta segunda via começava a operar. Mas o artigo em apreço não tinha o objetivo de ser: um *state of the art*.

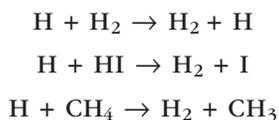
O nascimento do Modelo de Interseção de Estados

A resolução de um problema pedagógico não tem a premência de um projeto científico, pelo que os trabalhos sobre o denominado “modelo de interseção de estados” iniciam-se com a colaboração de António Varandas, ao tempo assistente na disciplina de Química-Física, e prolongaram-se por vários anos. Estes primeiros esforços ficaram registados no livro que publicámos em 1986, “Estrutura e Reactividade Molecular”, editado pela Fundação Calouste Gulbenkian. Mas a primeira intervenção pública sobre o tema teve lugar na “Conferência Ferreira da Silva”, proferida em língua portuguesa, no “8.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química” que teve lugar em Braga, de 9 a 13 de Abril de 1985, e publicada em inglês posteriormente.¹⁹

Para um estudo mais sistemático, seleccionámos 25 reações elementares em fase gasosa que envolvessem apenas transferências de átomos de hidrogénio, como

¹⁸ JOHNSTON, H. S.; PARR, C. – Activation energies from bond energies. 1. Hydrogen transfer reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2544-2551.

¹⁹ FORMOSINHO, Sebastião J. – Molecular structure and chemical reactivity. The role of the activation energy, *Rev. Port. Quim.*, 27 (1985) 427-443.



e para as quais eram conhecidas experimentalmente os valores da barreira de energia, E_a , as energias de reação, ΔE^0 , bem como outros parâmetros estruturais das curvas de energia potencial das ligações H-X. De acordo com figuras do tipo Figura 1.2, determinámos os valores de d para as reações em estudo que reproduziam os valores experimentais de E_a ; recordamos que d é a soma da distensão do reagente (\mathbf{x}) e outra do produto (\mathbf{y}) até ao estado de transição, $d=\mathbf{x}+\mathbf{y}$. Tendo em atenção um trabalho publicado em 1973 por Koepl e Kresge,²⁰ António Varandas admitiu que a soma das distensões, d , devia depender da *energia de reação* ΔE^0 , que na Figura 1.2 se traduz na separação vertical das curvas de energia potencial. Estudou-se a correlação de d com $(\Delta E^0)^2$ como se ilustra na Figura 1.3. Varandas propôs também que se estudasse a distensão reduzida, η , isto é, escalada pelos comprimentos das duas ligações BC e AB,

$$\eta = \frac{d}{(l_{BC}^0 + l_{AB}^0)}$$

Quando se dispôs η em função de $(\Delta E^0)^2$ surgiu um conjunto de regularidades (Figura 1.4).

A transformação radical de uma figura quase caótica numa outra com inúmeras regularidades, pela simples divisão de d , que reproduz as barreiras experimentais, pela soma dos comprimentos de equilíbrio da molécula reagente e da molécula produto, η , foi **PITORESCA**. Também foi o começo de uma estrutura científica para ISM. A ideia foi simples, uma ligação mais longa deve poder distender mais até

²⁰ KOEPL, G. W.; KRESGE, A. J. – Marcus rate theory and the relationship between Brønsted exponents and reaction energy, *J. Chem. Soc. Commun.* (1973) 371-373.

ao estado de transição do que uma ligação mais curta. E a soma resulta de haver duas ligações no estado de transição (*transition state*, TS), $\{A-B-C\}^\ddagger$.

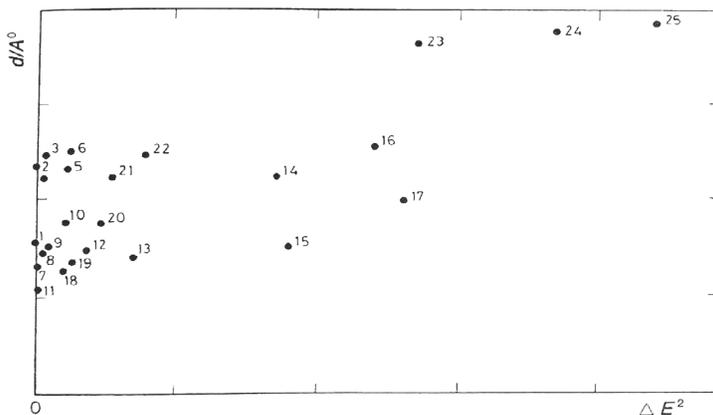


Figura 1.3. Estudo da variação da soma das distensões, d , das ligações do reagente e do produto até ao estado de transição com o quadrado da energia de reação, ΔE^2 , em reações do tipo $H + H-X \rightarrow H-H + X$. Figura reproduzida da referência da nota 21 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

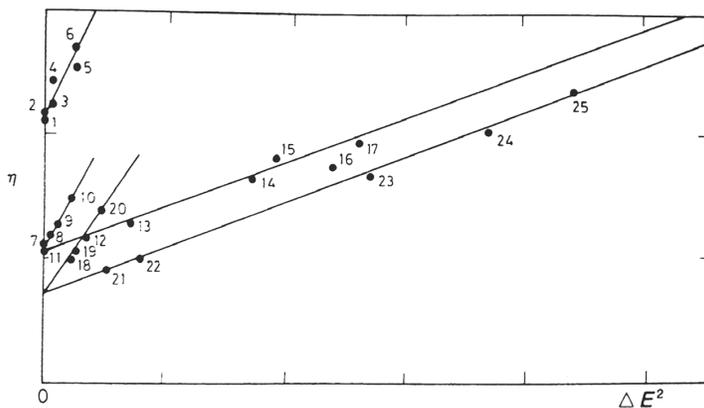


Figura 1.4. Estudo da variação da distensão reduzida, η , uma distensão escalada pela soma dos comprimentos de equilíbrio das moléculas reagente e produto, $\eta=d/(l^0_{HX}+l^0_{HH})$, com o quadrado da energia de reação, ΔE^2 , em reações do tipo $H+H-X \rightarrow H-H+X$. Figura reproduzida da referência da nota 21 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Acresce a dependência quadrática, $\eta \equiv (\Delta E^0)^2$, proveniente de uma formulação teoricamente mais estruturada para famílias de reações devida a Agmon e Levine²¹, que incorpora o conceito de “barreira intrínseca”, a barreira de energia dessa família de reações quando ΔE^0 tende para zero, $\Delta E^0 \rightarrow 0$.

Durante o ano de 1978 fizemos um esforço considerável para interpretar as regularidades da Figura 1.4. Foi um começo **PITORESCO** para ISM, mas como as interseções na origem, $\Delta E^0=0$, tinham valores de 0,218, 0,108 e 0,072, verificando entre si uma relação de números inteiros e semi-inteiros, 2, 1, 2/3, fomos induzidos, erradamente é certo, que tal poderia ser associado a um efeito de *spin*.

O *spin* é o movimento rotacional intrínseco ao elétron, que interpreta o campo magnético que cria; o *spin* do elétron pode assumir dois valores consoante o sentido de rotação, +1/2 ou -1/2. Numa *orbital*, a região do espaço onde circula a maior parte do tempo um elétron, podem residir dois elétrons com spins antiparalelos (um com spin +1/2 outro com spin -1/2, pelo que o spin total é S=0). Há pois um único estado de spin, pelo que se designa por *singuleto*. Se houver duas orbitais, cada uma com um elétron, os spins podem ser paralelos (ambos +1/2 ou ambos -1/2) pelo que o spin total é S=1. Existem três estados de spin, um com dois spins +1/2 e +1/2, outro com dois spins -1/2 e -1/2, e um outro com a componente de spin nula, por ser perpendicular ao eixo de referência para os outros dois estados. O spin total é S=1 e a sua multiplicidade é 2S+1=3, pelo que se designa por um *triplete*. E assim sucessivamente.

Como um tal caminho interpretativo não nos fez avançar, estes estudos pedagógicos foram interrompidos pois, em 1980 e 1981, exerci funções de Secretário de Estado do Ensino Superior sendo

²¹ AGMON, N.; LEVINE, R. D. – Energy, entropy and the reaction coordinate: thermodynamics-like relationships in chemical kinetics, *Chem. Phys. Letters*, 52 (1977) 197-201.

Ministro da Educação e Ciência o saudoso colega Vítor Crespo, que já com problemas de saúde teve a generosidade de vir de Lisboa para assistir à minha “Lição de Jubilação”; veio a falecer passado pouco mais de um ano. O exercício da atividade política como secretário de estado, veio-se a revelar útil para a minha investigação, pois permitiu atenuar obstáculos conceptuais que eu mesmo havia desenvolvido. Após regressado à Universidade de Coimbra, só em 1984 tais estudos foram retomados e novamente por uma preocupação pedagógica, a da ministração de uma disciplina de Química-Física à Faculdade de Farmácia. Em Outubro de 1984 tive a intuição que as interseções de η para $\Delta E^0=0$ deviam ser devidas a uma *ordem de ligação no estado de transição*, n^\ddagger . Isto é, as ligações químicas reativas no estado de transição podiam ser tratadas como nas moléculas correntes. Todavia, perante os resultados da Figura 1.4, tal implicava que uma tal ordem de ligação não se conservava ao longo de toda a coordenada de reação e nomeadamente em TS. Portanto, teremos de admitir $n_{AB}+n_{BC}=1$ e $n_{AB}+n_{BC}>1$.

A invenção do conceito de “ordem de ligação no estado de transição” só foi alcançada em Outubro de 1984 e publicada em 1986,²² mas foi fruto de estudos realizados a partir de 1972 e, nomeadamente, em 1977 e 1978 para a interpretação das regularidades da Figura 1.4, pelo que a considero **BELA**. Foi significativa a “barreira temporal” a vencer, pelo menos uns 6 anos, o que é elevado em termos de “projetos de investigação”, acrescida das dificuldades dos obstáculos conceptuais a vencer, nossos e dos avaliadores!

Em retrospectiva, podemos considerar que foi uma dádiva de simplicidade da natureza o conjunto de regularidades da Figura 1.4. Se, porventura, tivéssemos optado por uma outra família de reações,

²² VARANDAS, António J.C.; FORMOSINHO, Sebastião J. – A General Inter-relationship between Transition State Bond Extensions and the Energy Barrier to Reaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2*, 82 (1986) 953-962.

como as de ácido-base, haveria um contínuo de interseções $\eta(\Delta E^0=0)$ e nada de pitoresco se teria encontrado. Não teria nascido o modelo ISM. É minha convicção, por este e outros exemplos da minha carreira científica, que todo o “caminho novo” em ciência terá de começar por algo que suscite um sentimento estético, pelo menos por algo que se reconheça em intensidade estética como *pitoresco*. Em suma, o **PITORESCO** abre portas e janelas!

E quais foram as reações dos avaliadores às primeiras tentativas de publicação de ISM?

Apesar de para nós o modelo da figura 1.2 ser intuitivo, os *referees* escreveram a respeito dos primeiros artigos submetidos a publicação:

“The quantity d is certainly more than a ‘simple sum of bond distensions’ ”;

“Throughout the manuscript the authors have exhibited a shocking ignorance of the ‘distance parameters’ which are actually appropriate to the construction of potential energy surfaces for complex molecules in their examples”;

“The most serious problem is the use of intersecting Morse functions as a model for the potential energy surface [...] It would be appropriate to find another and sounder theoretical framework to proceed”.²³

Posteriormente, alguns desses avaliadores começaram a reconhecer algum mérito na nossa visão, nomeadamente em que uma boa

²³ «A quantidade d é certamente mais do que uma ‘simples soma de distensões de ligações»;

‘Em todo o manuscrito, os autores demonstram uma ignorância chocante a respeito dos ‘parâmetros de distância’, que são, na verdade, apropriados para a construção de superfícies de energia potencial para as moléculas complexas nos exemplos que apresentam»;

‘O problema mais sério é o uso de interseção de funções de Morse como modelo para uma superfície potencial de energia [...] Seria adequado encontrar uma outra e mais sólida fundamentação teórica para prosseguir».

correlação linear merece ser cientificamente explorada, mas carece de uma adequada definição de conceitos. O sentido estético que suscitou não venceu os obstáculos conceituais,

“I am with the authors in their implicit contention that a good linear fit begs for exploitation! Thus, their results should be presented in [...] However, the significance of the find will be enhanced by unambiguous definition of the key concepts.”

“Total bond order variable over the reaction path is an interesting concept”;

“Our understanding of fundamental aspects of kinetics is not improved by the paper, but it does rationalize the semi-empirical correlation of predicted data with observed kinetic results”.²⁴

De acordo com a perspectiva histórica que John Murrell nos proporcionou, os avaliadores não acreditavam que um *modelo unidimensional de interseção de curvas de energia potencial* pudesse ser adequado para estimar barreiras de energia de reações químicas, mesmo das mais simples!

Aplicação de ISM a reações de troca de eletrões

Inventado o conceito de “ordem de ligação no estado de transição”, permitia racionalizar em moldes qualitativos muitas famílias de

²⁴ «Concordo com os autores na sua afirmação implícita de que um bom ajuste linear pede por uma exploração científica! Assim, os seus resultados devem ser apresentados em [...] No entanto, o significado da descoberta será reforçado com uma definição inequívoca dos conceitos-chave»;

“Uma ordem de ligação total variável ao longo do caminho de reação é um conceito interessante»;

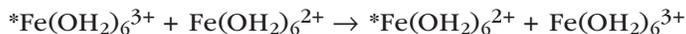
“A nossa compreensão sobre os aspetos fundamentais da cinética não é melhorada pelo artigo, mas faz uma racionalização da correlação semiempírica dos dados previstos com os resultados cinéticos observados».

reações com quebra e formação de ligações, como para as transferência de protão em reações de ácidos lentos ou rápidos. Contudo, como não se dispunha ainda de um critério de medida de n^\ddagger não era possível produzir cálculos absolutos de constantes cinéticas, k . No entanto, tínhamos dado mais um *passo qualitativo* na interpretação de TS.

Dado que as reações de transferência de eletrão (*electron-transfer*, ET) não envolvem quebra e formação de ligações químicas, as ordens de ligações metal-ligando nos complexos de metais de transição constituem uma medida natural de n^\ddagger . E assim surgiu uma via para aplicar ISM a cálculos absolutos de valores de k . Acresce a esta premissa científica, o facto de dispormos de uma prévia familiaridade com o campo da transferência de eletrão mediante os estudos sobre a supressão da luminescência do ião uranilo por iões metálicos, que Hugh Burrows trouxe como programa de investigação quando veio para Coimbra e foi tema de doutoramento da Graça Miguel. Iguamente a transferência de eletrão esteve presente numa colaboração com Sílvia Costa e António Maçanita.²⁵

A escolha natural das reações de transferência de eletrão para aplicar ISM foi a das reações mais simples, as de *reações de troca* ($\Delta E^0=0$). Em sistemas termalizados, há que ter em conta a diferença entre trabalho e calor, e o conceito em questão é o da *energia livre de Gibbs* (G), pelo que com mais propriedade as reações de troca verificam $\Delta G^0=0$. Por exemplo,

²⁵ BURROWS, H.D.; FORMOSINHO, S.J.; MIGUEL, M.G.M.; PINTO-COELHO, F. – The Quenching of Uranyl Ion (UO_2^{2+}) Excited State by Metal Ions: Evidence for an Electron Transfer Mechanism, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 72 (1976) 163-171; BURROWS, H.D.; FORMOSINHO, S.J. – Comment on Quantum Yield and Electron-transfer Reaction of the Lowest Excited State of Uranyl Ion, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1043-1044; BURROWS, H.D.; CARDOSO, A.C.; FORMOSINHO, S.J.; MIGUEL, M.G.M. – Photophysics of the Excited Uranyl Ion in Aqueous Solutions. Part 4 - Quenching by Metal Ions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 81 (1985) 49-60; COSTA, S.M.B.; MAÇANITA, A.L.; FORMOSINHO, S.J. –Effective Charge-transfer Distances in Excited State, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 4089-4095.



é uma reação que pode ser seguida a nível macroscópico por recurso a isótopos radioativos (*Fe) no metal de transição. Foi o indiscutível mérito de Norman Sutin, que obteve uma série de isótopos radioativos no projeto Manhattan para estudar experimentalmente este tipo de reações.²⁶ Em tais complexos hidratados a ligação do ferro ao oxigénio da água é uma ligação simples Fe–OH₂.

O desempenho de ISM neste campo foi tão bom como o da Teoria de Marcus (TM), como se ilustra na Figura 1.5, cobrindo uma gama de 16 ordens de grandeza, o que é indiscutivelmente **BELO** para ambas as teorias. Todavia, a TM apresenta uma anomalia grave para a reação $Co(OH_2)_6^{2+/3+}$, um desacordo de quase 9 ordens de grandeza.²⁷

Tenha em atenção que nos dois eixos das constantes de velocidade de reação da Figura 1.5, o dos valores calculados e o dos valores experimentais, se representa uma escala logarítmica; uma escala que só atende aos expoentes dos valores de k , isto é, aos expoentes z em 10^z , o que permite manter uma representação linear para os eixos de $\log k$ ($k = 10^z$ e $\log k = z$).

Tabela 1.1. Cálculo de constantes de velocidades absolutas, k , para a reação de transferência de eletrão entre iões de cobalto em água.

Reação	$k / M^{-1} s^{-1}$		
	exp.	ISM	TM
$*Co(OH_2)_6^{3+} + Co(OH_2)_6^{2+} \rightarrow *Co(OH_2)_6^{2+} + Co(OH_2)_6^{3+}$	2,4	3,1	$1,2 \times 10^{-9}$

²⁶ N. SUTIN, "Electron exchange reactions", *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 12 (1962) 285-328.

²⁷ FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L.G.; FAUSTO, Rui – A Critical Assessment of Classical and Semi-classical Models for Electron Transfer Reactions in Solution, *Prog. React. Kinetics*, 23 (1998) 1-90.

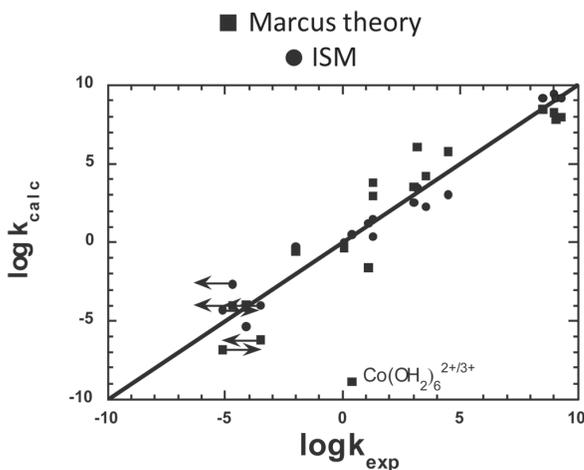


Figura 1.5. Estimativas de velocidades de reações de troca de eletrão em complexos de metais de transição: teoria de Marcus (■) e de ISM (●). Algumas reações apresentam uma certa amplitude de erro experimental, pois os valores observados são limites, uns superiores outros inferiores. A figura indica ainda a anomalia da TM, a reação $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{3+/2+}$. (Dados coligidos na referência da nota 26).

As tentativas de publicação dos primeiros artigos de aplicação de ISM a reações de transferência de eletrão, depararam com uma fortíssima oposição:

“While the referees do not content that professor Marcus has said the last word on the subject, they do argue that he has written is correct and that any future development should build on the foundations which he has laid”;

*“... is written in such a careless and cavalier fashion that it simply does not warrant serious attention... Having pointed out the obvious — namely that the simple adiabatic Marcus model cannot account for all the data, the author then mysteriously...”*²⁸

²⁸ «Enquanto os avaliadores não disputam que o professor Marcus disse a última palavra sobre o assunto, argumentam que o que ele escreveu está correto e

Os avaliadores entendem que os fundamentos que a TM (teoria de Marcus) estabeleceu no domínio das reações de transferência de eletrão vão permanecer, e que o modo como o autor de ISM escreveu os seus artigos não os convencem de modo nenhum. O acordo que ISM alcança é simplesmente ignorado, mas não podemos esquecer que Rudolph Marcus recebeu o Prémio Nobel da Química em 1992 precisamente pelo seu trabalho neste domínio, pelo que o seu prestígio anterior a esta data já era enorme.

Ante as minhas insistências em tentar publicar tais artigos, um dos avaliadores terá contra-argumentado perante o Editor inglês:

*“The referees are urging you to withdraw from this field for a period which is adequate for you to reconsider your whole approach. Examples of the prodigious nature of the author feels about his achievements are found [...]”.*²⁹

O facto de ISM reproduzir muito bem (<1,5 vezes) o valor de k para a reação $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}/\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{3+}$, enquanto TM estima um valor de quase 9 ordens de grandeza inferior ao experimental (*the soldier marching the wrong way*, como a apelidou Rudy Marcus), é simplesmente **PITORESCO**, pois não implicou nenhuma “barreira temporal” da nossa parte, nem a superação de qualquer obstáculo conceptual pessoal; surgiu de um modo natural, fruto da aplicação de ISM a este tipo de reações. O acordo que obtivemos com ISM por confronto com o carácter anómalo que o paradigma vigente

que qualquer desenvolvimento futuro deve construir-se sobre os alicerces por ele estabelecidos»;

*... [O manuscrito] está escrito de uma forma tão descuidada e arrogante que simplesmente não merece atenção séria ... Tendo apontado o óbvio — ou seja, que o modelo adiabático de Marcus simplificado não pode dar conta de todos os dados, o autor, em seguida, misteriosamente ...».

²⁹ «Os avaliadores estão a pedir para se retirar do campo por um período que seja adequado para repensar toda a sua abordagem. Exemplos da natureza prodigiosa que o autor sente a respeito das suas realizações são encontrados [...]».

patenteia, afigura-se-me como *pitoresco* por abrir novas “portas” em relação à teoria de Marcus. Para ISM as reações de transferência de eletrão ocorrem através de um estado de transição; para a teoria de Marcus não. Todavia, a TM alargou-se a campos como reações de transferência de protões e de grupo metilo, envolvendo quebra e formação de ligações, e que ocorrem através de um estado de transição. Há aqui uma certa incongruência.

Como escreveu Jorge Calado: «A diferença entre arte e ciência é que a primeira não necessita de ser verdadeira; basta-lhe apenas ser bela ou perturbante»³⁰. Será que apesar da teoria de Marcus e ISM serem ambas **BELAS** no domínio das reações de troca de eletrão, isto significa estar a teoria de Marcus errada e ser ISM verdadeira? Recordemos Francis Bacon em *Novum Organum* (Livro II) (1620): «A verdade emerge mais facilmente do erro do que da confusão». E a confusão cessou no domínio das reações de troca de eletrões com a Teoria de Marcus.

O conceito de *prova* científica nunca tem uma validade universal, verídico e eficaz para todo e qualquer cientista. Da parte do cientista, requer sempre uma atitude de *confiança*, que vai para além das *molduras fiduciárias* de Michael Polanyi. De outro modo, ficariam incompreensíveis as controvérsias científicas. Para os que defendem um modo de objetividade cartesiana, impessoal, estaríamos perante um não-saber. Mas será mesmo um não-saber? Ou não será um outro saber?

A TEORIA DE MARCUS estima a barreira de energia de uma reação em termos de dois contributos: uma reorganização interna nas ligações metal-ligando, $\Delta^\ddagger E_{\text{int}}$, e outra, externa, $\Delta^\ddagger E_{\text{ext}}$, devido à reorganização do solvente. Na reação acima referida, a reorganização interna corresponde à energia necessária para dar conta da diferença

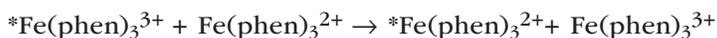
³⁰ CALADO, Jorge – *Haja Luz!*, p. 158.

dos comprimentos de equilíbrio das ligações $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ na camada de coordenação dos complexos de Co(III) e Co(II) hidratados. A reorganização externa corresponde à energia necessária para reorganizar a segunda camada de hidratação, representada por *aq*, à volta do ião $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{3+}]_{aq}$ para se ajustar à camada de hidratação que vai ter de assumir após a transferência de eletrão, logo para se ajustar à hidratação que vai ter em $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}]_{aq}$. Igual reorganização se vai ter de levar em conta no sentido inverso, de $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}]_{aq}$ para $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{3+}]_{aq}$.

Atente-se a que ISM só considera uma reorganização interna, é certo que em termos distintos da TM, o que causou grande perplexidade e rejeição nos avaliadores. No exemplo referido, consideramos que ambas as ligações $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ têm de sofrer uma distensão até a um estado de transição.

O que o nosso estudo também permite concluir é que o bom desempenho da TM para reação de troca de eletrão é devido a uma compensação de efeitos nos dois contributos, um por excesso, $\Delta^\ddagger E_{\text{ext}}$, e outro por defeito, $\Delta^\ddagger E_{\text{int}}$. E ainda que para as reações de troca de eletrão, a reorganização do solvente, exterior à primeira camada de coordenação das moléculas de águas ao metal, pode ser desprezada, ca. 1 kcal/mol.

Podemo-nos aperceber melhor da necessidade de um estado de transição que ISM requer para as reações de transferência de eletrão, quando se considere a reação nos complexos de iões de ferro com moléculas de fenantrolina (*phenantroline*), no qual o ferro se liga ao ligando mediante ligações com átomos de nitrogénio



Os comprimentos das ligações Fe–N nas formas oxidada ($I_{\text{ox}}=1,97 \text{ \AA}$) e reduzida ($I_{\text{red}}=1,97 \text{ \AA}$) são iguais, o que vai implicar que ambas as ligações têm de sofrer uma distensão para impor uma

barreira de energia à transferência de eletrão. A constante cinética experimental deste processo de troca é $k_{\text{exp}}=1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e o cálculo por ISM conduz a um valor dentro de uma ordem de grandeza, $k_{\text{exp}}=3,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.²⁶

A CONTROVÉRSIA AQUI ESBOÇADA «e as suas implicações para o grupo de Coimbra, é conhecida de vários químicos, incluindo membros da Real Academia de Ciências da Suécia, incluindo membros do Comité Nobel da Química. O primeiro elemento do Comité Nobel da Química que conheci foi o Prof. Sture Forsén, hoje já jubilado. Quando avaliadores em Bruxelas, numa das reuniões em Fevereiro de 1996, fomos dispostos por ordem alfabética nas mesas de trabalho. Durante todos os processos de avaliação de bolsas TMR havia tempos mortos que eram aproveitados para conversarmos uns com os outros. Numa dessas ocasiões, começámos por verificar que tínhamos um candidato em comum e que os nossos critérios de avaliação coincidiam, pois um havia concedido uma classificação de 80 e outro de 82 pontos num máximo de cem. Comecei, então, por descrever algumas das dificuldades de publicação dos nossos artigos sobre transferência de eletrão. O Prof. Forsén falou-me do efeito de paradigma e eu repliquei com a falta de coerência cognitiva de alguns dos pareceres dos avaliadores, [...]. Entregou-me o seu cartão pessoal e só então me apercebi com quem tinha estado a falar sobre ciência, com um membro da Real Academia de Ciências da Suécia. Pediu-me alguns dos meus artigos que lhe enviei. Passado algum tempo intensificaram-se as relações científicas como seu colega da Universidade de Lund e seu antigo aluno, o Prof. Björn Lindman, que hoje é professor catedrático convidado do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

Temos recebido algum apoio no sentido de atenuar as dificuldades que a atribuição do prémio Nobel ao Prof. Marcus tem causado à publicação dos nossos artigos. Nesse sentido foi-me proporcionado,

em Maio de 1998, uma viagem com conferências nas Universidades de Lund, Umeå e Uppsala. Nesta última universidade, um dos seus professores declarou que a “ausência de um estado de transição na transferência de eletrão”, como advoga o Prof. Marcus, estava errada e eu tinha a coragem de o dizer. Desenhou algo como isto



que pictorialmente mostra essa necessidade de haver um “estado de transição”. Digamos em abono da verdade que diversos cientistas preferem ver a transferência de eletrão como uma “transição não-radiativa”. Mas o formalismo aplicado num entendimento ou noutro é o mesmo. Está controlado pelos “fatores de Franck-Condon”, isto é, pela sobreposição das funções de onda vibracionais das ligações reativas»³¹.

Para a história da química em Portugal, que nos fez pisar alguns palcos com grandes protagonistas da Química da última metade do século XX durante o seu apogeu, justo é salientar o inestimável apoio do Prof. Björn Lindman.

Transcorridos que foram quase 20 anos sobre o primeiro embaite de ISM com a comunidade científica no domínio das reações de transferência de eletrão, algum consenso começa a emergir sobre a menor adequação da TM em lidar com a *reorganização do solvente*. Nelsen e colaboradores afirmam num artigo de 2001:

*“There is apparently a closer correspondence of ET barriers in the presence and absence of solvent than most people expected”.*³²

³¹ FORMOSINHO, S. – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, pp. 184-185.

³² NELSEN, S. F.; KONRADSSON, A.; JENTZSCH, T. L.; O’KONEK, J. J.; PLADZIEWICZ, J. R. – Comparison of gas and solution phase intrinsic rate constants for electron

Numa linguagem revestida de alguma diplomacia, os autores verificaram que para reações de espécies orgânicas, como as alquilhidrazinas, as barreiras de energia para a transferência de elétron são muito próximas em soluções líquidas e em fase gasosa. Ora de acordo com TM, se se remove o solvente, como este tem uma energia de reorganização elevada, a barreira-ET em fase gasosa haveria de ser muito inferior à barreira em solução, o que, com espanto (?), os autores não confirmam.

Kochi *et al.* estudaram os complexos precursores da reação adiabáticas de transferência de elétron em sistemas de moléculas orgânicas e apresentam casos de ET que são independentes da natureza do solvente.³³ Estes e outros estudos parecem apontar para o facto de TM estimar por excesso a energia da reorganização do solvente nos processos de ET em moléculas orgânicas. Mas alguns indícios apontam no mesmo sentido no caso de iões metálicos. Schwartz e colaboradores, em artigo na *Science*, escreveram:

“The linear response (LR) approximation, which predicts identical relaxation rates from all nonequilibrium initial conditions that relax to the same equilibrium state, underlies dominant models of how solvation influences chemical reactivity. We experimentally tested the validity of LR for the solvation that accompanies partial electron transfer to and from a monatomic solute in solution [...] We found that the solvation of Na⁰ occurs more rapidly from Na⁺ than Na⁻, constituting a breakdown of LR. This indicates that

transfer of tetraalkylhydrazines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2001) 1552-1556. «Aparentemente, há uma correspondência bem mais próxima das barreiras ET na presença e na ausência de solvente do que a maioria das pessoas admitiam».

³³ ROSOKHA, S. V.; NEWTON, M. D.; JALILOV, A. S.; KOCHI, J. K. – The spectral elucidation versus the X-ray structure of the critical precursor complex in bimolecular electron transfers: Application of Experimental/Theoretical solvent probes to Ion-radical (Redox) dyads, *J. Amer. Chem. Soc.*, 130 (2008) 1944-1952.

*Marcus theory would fail to describe electron-transfer processes for this and related chemical systems.*³⁴

JONATHAN ADAMS, numa nota na *Nature* em 2013, refere que a investigação científica percorreu diferentes “eras”: a *individual*, a *institucional* e a *nacional* e, no seu afã em proporcionar mais amplos horizontes à economia dos diferentes países e ao mundo através de novos processos e produtos, encontra-se numa quarta era, a da *colaboração internacional* entre grupos de investigação de elite.³⁵ A investigação sobre ISM insere-se na era institucional, que foi introduzida na química em Portugal por Andrade de Gouveia a partir de meados da década de 30, com a criação de grupos de investigação. Assim, rompeu com o carácter de investigação individual que caracterizava a Química na universidade portuguesa.³⁶

No contexto de meados dos anos 80, as aplicações de ISM a reações de transferência de eletrões vieram a ser publicadas na *Revista Portuguesa de Química*,³⁷ mas já refletem a nossa intenção

³⁴ BRAGG, A. E.; CAVANAGH, M. C.; SCHWARTZ, B. J. – Linear Response Breakdown in Solvation Dynamics Induced by Atomic Electron-Transfer Reactions, *Science*, 321 (2008) 1817-1822. «A aproximação de resposta linear (LR), que prevê velocidades de relaxação idênticas para todas as condições iniciais de não-equilíbrio que relaxam para o mesmo estado de equilíbrio, está subjacente aos modelos em curso sobre como a solvatação influencia a reatividade química. Nós testámos experimentalmente a validade da LR para a solvatação que acompanha a transferência parcial de eletrão de um soluto monatómico em solução [...] Descobrimos que a solvatação de Na⁰ ocorre mais rapidamente a partir de Na⁺ do que de Na⁻, constituindo uma quebra de LR. Isso indica que a teoria de Marcus fracassa ao descrever os processos de transferência de eletrões para este sistema e outros sistemas químicos relacionados».

³⁵ ADAMS, J. – The fourth age of research, *Nature*, 497 (2013) 557-560.

³⁶ FORMOSINHO, S. J. – 100 Anos da Química em Portugal sob os Auspícios da SPQ. Parte II. O nascimento das Sociedades de Química na Europa e a profissionalização da Química em Portugal, *Química, Bol. Soc. Port. Quím.*, 124 (2012) 41-48.

³⁷ FORMOSINHO, S. J. – The Role of Bond Order and Entropy of Transition State in Electron Transfer Reactions. Part 1 - Outer-sphere Electron Exchange Processes, *Rev. Port. Quím.* 28 (1986) 38-47; FORMOSINHO, S. J. – The Role of Bond Order and Entropy of Transition State in Electron Transfer Reactions. Part 2 - Reaction Energy Effects in Outer-sphere and Inner-sphere Reactions, *Rev. Port. Quím.*, 28, (1986) 48-56; BURROWS, H. D.; FORMOSINHO, S. J. – The Role of Bond Order and Entropy of Transition State in Electron Transfer Reactions. Part 3 - Cross-reaction

de que ela tivesse um forte carácter institucional. De facto, até 2014, foram publicados mais de seis dezenas de artigos envolvendo ISM; só 5% tiveram colaboração exterior ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra e 23% são de autor único. Dos colegas do Departamento de Química destaca-se a colaboração com Luís Arnaut (56%) e com António Varandas, com quase 10% do total de artigos-ISM.

O primeiro artigo sobre aplicações de ISM a reações de transferência de eletrão, fora do contexto das reações de troca em complexos metálicos, surge em 1988 numa revista da *Chemical Society* inglesa,³⁸ mas cumpri as recomendações dos avaliadores e estive afastado do domínio das ET em complexos metálicos até 1989. A grande lição que recolhemos, após esta incursão de ISM no campo das ET, foi a de que se conseguíssemos encontrar um critério de medida de n^\ddagger para reações com quebra e formação de ligações, teríamos alcançado o desiderato do cálculo de constantes k absolutas. Ficou reforçada a intuição de que o caminho que havíamos traçado para ISM estava com um “bom rumo”. Ou, por outras palavras, o problema em mãos era passível de solução. Havíamos passado o Bojador, mas como bem poetizou Fernando Pessoa em “Mar Português”: «*Quem quer passar além do Bojador, tem que passar além da dor*». E entrámos no mar das fortes rejeições e controvérsias! Contudo, os modelos teóricos que desenvolvemos saíram indiscutivelmente mais tonificados depois do confronto de ideias.

Regressaremos às reações de transferência de eletrões, mas para já abandonemos este domínio tal como eu o fiz em 1986, por reco-

Relationships, *Rev. Port. Quim.*, 28 (1986) 57-60; FORMOSINHO, S. J. – The Role of Bond Order and Entropy of Transition State in Electron Transfer Reactions. Part 4 – Electrochemical Reactions and the Anodic-cathodic Asymmetry of the Tafel Plots, *Rev. Port. Quim.*, 28(1986) 61-67.

³⁸ FORMOSINHO, S. J. – The Role of Internal Reorganization in the Intramolecular Electron Exchange of Radical Anions of Disubstituted Benzenes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1988) 1209-1212.

mendação dos avaliadores. Não obstante, em 1998 abordámos um editor conhecido e colocámos-lhe a questão de se, eventualmente, estaria interessado em publicar um artigo que proporcionasse uma visão global sobre uma controvérsia tão acesa e enviámos-lhe os pareceres que havíamos recebido até essa altura. Ante resposta afirmativa, preparámos, com a colaboração de Luís Arnaut e de Rui Fausto, o referido artigo que veio a ser publicado em *Progress in Reaction Kinetics*. Julgo que o editor correu um risco moderado na sua decisão e não prejudicou a revista, pois o nosso artigo encontra-se no elenco do índice-*h* da mesma revista ($h=33$), ocupando a 19.^a posição.³⁹

Um período de mudança: as relações de estrutura-reatividade

No ano letivo 1986/87 decidi pedir uma licença sabática para me poder dedicar ao estudo da aplicação de ISM a reações de transferência de protões e de grupos metilo. Escolhi estes temas na sequência de ter decidido abandonar, por algum tempo, o tema das reações de transferência de eletrões e conversei a decisão com o Prof. Fernando Pinto Coelho, que era o diretor do Centro de Investigação onde me reintegrei, após a conclusão do meu doutoramento. Numa dessas ocasiões, teve a gentileza de me oferecer, devidamente encadernada, a sua coleção de *Record of Chemical Progress*, a revista oficial de "The Friends of the Hooker Scientific Library" que se publicou entre

³⁹ Ver referência da nota 26. A revista teve duas denominações desde 1961: *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* e *Progress in Reaction Kinetics*. Índice-*h* é um indicador bibliométrico que corresponde à existência de 33 artigos publicados pela revista que recolheram até à data da consulta (4 de Agosto de 2014) valor igual ou superior em citações. No caso vertente, dos 308 artigos publicados 33 obedecem a este critério, com uma média de 15,8 cit./art. O nosso artigo, em 19.^o lugar, havia recebido 54 citações.

Janeiro de 1939 e 1970. Uma excelente compilação dos progressos da química a partir de meados da década de 30.

O primeiro artigo apresenta uma breve biografia de Samuel Cox Hooker, com base num artigo de *Journal of Chemical Society* 550 (1936), mas o artigo seguinte é de Farrington Daniels que aborda precisamente o tema “*The Prediction of the Reaction Rates*”. Trata-se de tema científico que, estou certo, terá levado o Prof. Pinto Coelho a me presentear com esta compilação científica. E a história é singela. Foi como antigo aluno e colega mais novo que o abordei para lhe transmitir as dificuldades que estava a encontrar com os *referees* na recetividade ao “Modelo de Intersecção de Estados” (ISM), precisamente um modelo teórico para prever (calcular) velocidades de reações⁴⁰ a partir do conhecimento da estrutura molecular de reagentes e produtos e da energia de reação. E também para lhe pedir conselho; o mestre para além das aulas.

Deste artigo de Daniels merece destaque: «As velocidades de reação tornam-se cada dia mais importantes em química, bem mais do que é geralmente assumido. Em química orgânica muitos produtos diferentes podem ser obtidos a partir de um dado conjunto de reagentes, e as reações mais rápidas são as que dão os maiores rendimentos. Na previsão de reações possíveis, há que, primeiro, eliminar as que são termodinamicamente desfavoráveis. Muitas das restantes, com constantes de equilíbrio favoráveis, também podem ser excluídas porque se processam muito lentamente. Portanto há que estudar as velocidades das reações mais rápidas». Daí a importância da atribuição do Prémio Nobel da Química de 1967 a Ronald Norrish, George Porter e Manfred Eigen pelo desenvolvimento das técnicas de *reações rápidas*, que abriram o campo da cinética química ao estudo das “reações mais relevantes”. Reações que se processam mais

⁴⁰ Com maior precisão de linguagem, o cálculo de velocidades de reação em condições padrão, logo constantes cinéticas, *k*.

rapidamente do que 0,1 s, a resolução temporal que a vista humana alcança. Na época estes cientistas conseguiram alcançar valores de cerca de 10 μ s (dez microssegundos; 1 μ s=10⁻⁶ s). E com o advento do laser, este valor hoje situa-se na gama dos picossegundos (1 ps=10⁻¹² s) e dos femtossegundos (1 fs=10⁻¹⁵ s).

O artigo prossegue louvando os estudos de mecânica estatística de Eyring neste domínio e outros também baseados na existência de um “complexo intermediário” ou “estado de transição” entre os reagentes e produtos. Mas tais desenvolvimentos ainda requerem simplificações para que venham a ser uma ferramenta útil nas mãos de um químico prático. De facto, ao tempo, eu e os meus colaboradores ainda nos encontrávamos longe de uma tal simplificação — uma medida para o conceito por nós intuído em 1984 e publicado em 1986, a “ordem de ligação no estado de transição” — que só vem a surgir devidamente quantificado, em 1999, com o índice de eletrofilicidade de Parr. Já não pude transmitir ao Doutor Pinto Coelho o nosso contentamento quando se alcançou esta meta, pois só incorporámos este conceito em ISM no ano seguinte e ele havia falecido em 1999.

No já referido artigo de Farrington Daniels, quase a concluir, escreveu este autor: «*Chemical kinetics should aid not only in the practical predictions of rates but also in better understanding of some of the working rules of organic chemistry*»⁴¹. Este comentário, ou tema equivalente, deve ter sido objeto das nossas conversas, pois o Doutor Pinto Coelho falou-me do impacto que teve na sua formação científica, em 1940, o livro de Louis Hammett “*Physical Organic Chemistry*”. Trata-se verdadeiramente do início do domínio da “Química-Física Orgânica” em termos quantitativos, se bem que

⁴¹ «A Cinética Química deve ajudar não só nas previsões com um carácter prático das velocidades de reação, mas também na melhor compreensão de algumas das regras de funcionamento da química orgânica».

empíricos. Não obstante, constituiu um avanço muito significativo sobre as noções mais qualitativas de Robinson — efeitos “mesoméricos” e “indutivos” — e vai estabelecer uma forte ligação com as “relações lineares de energia-livre” da química orgânica.

Como escreveu George Hammond ao refletir sobre a história deste domínio⁴², a obra de Hammett veio a estimular o uso da Teoria do Estado de Transição na compreensão das relações de estrutura-reatividade. Uma dessas relações entre estrutura e reatividade já teria sido apontada por Michael Polanyi no seu curso “*An Introduction to Chemical Mechanics*”: a importância da energia-de-ligação, uma vez que as reações químicas implicam a quebra, ou, pelo menos, o enfraquecimento de ligações químicas. Estas conversas e a apreciação que o próprio Doutor Pinto Coelho tinha da importância do domínio da Química-Física Orgânica através da obra de Hammett, levaram-me a infletir e alargar a investigação associada ao desenvolvimento das aplicações de ISM, como o meio mais eficaz de combater as resistências encontradas, mormente no domínio das “reações de transferência de eletrão”. Durante a minha licença sabática em 1987, para aprofundar o domínio das “*reações de transferência de próton*”, acrescentei o das “*relações estrutura-reatividade*”, com perfeita consciência de que o nosso modelo ainda não havia alcançado o pleno desenvolvimento nos seus fundamentos.

Mesmo na sua 1ª formulação, ISM já permitia, em termos qualitativos, dar conta dos postulados correntes da Química-Física Orgânica, bem como interpretar as respetivas “anomalias”, ou anti-postulados, o que foi **PITORESCO**. Uma parte destes estudos foram realizados ao abrigo de um programa Erasmus, no grupo do Prof. Éric Derouane, na Universidade de Namur ou, se quisermos ser mais precisos, nas “Faculdades Universitárias de Namur”. Logo em 1987

⁴² HAMMOND, G. – Physical organic chemistry after 50 years: It has changed, but is it still there?, *Pure & App. Chem.*, 69 (1997) 1919-1922.

pude verificar da recetividade desta nova aplicação na conferência que proferi em Namur, ao abrir, em 17 de Fevereiro, as celebrações do 1.º Centenário da Sociedade de Química da Bélgica sob o título “*Reactivity Selectivity Relations. An Intersecting-State View*”. Alguma desta temática havia sido abordada em seminários internos em que participei, daí o ter sido convidado a abrir tais comemorações.

AS “RELAÇÕES DE ESTRUTURA-REATIVIDADE” da química-física orgânica abarcam postulados como o de Hammond: os estados de transição das reações endotérmicas estão mais próximos da estrutura dos produtos e os das reações exotérmicas da dos reagentes. Estas ideias haviam sido expressas 25 anos antes por Evans e Polanyi,⁴³ mas ficaram adormecidas por vários anos até serem recuperadas e reformuladas por Hammond. A Figura 1.6 (c) ilustra bem esta situação. Mas como decorre do modelo ISM, a barreira de energia das reações, expressa em termos da energia livre de Gibbs, (ΔG^\ddagger), depende de um conjunto de fatores estruturais: energia de reação (ΔG^0), ordem de ligação no estado de transição, n^\ddagger , comprimentos de ligação do reagente e do produto, $l_r^0 + l_p^0$, que vai ser proporcional à separação dos mínimos das curvas de energia potencial, d , segundo a expressão

$$d = \frac{a' \left((l_r^0 + l_p^0) \right)}{n^\ddagger}$$

onde a' é uma constante ($a'=0,156$). Neste Capítulo manteremos ainda uma certa faceta da visão marcusiana sobre a reatividade química: apenas consideraremos casos em que d é constante, independente

⁴³ EVANS, M. G.; POLANYI, M. – Inertia and driving force of chemical reactions, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 11-23.

do valor da energia da reação. Mas já consideraremos a quebra de simetria das constantes de força f entre reagentes e produtos, o que rompe com a visiva marcusiana.

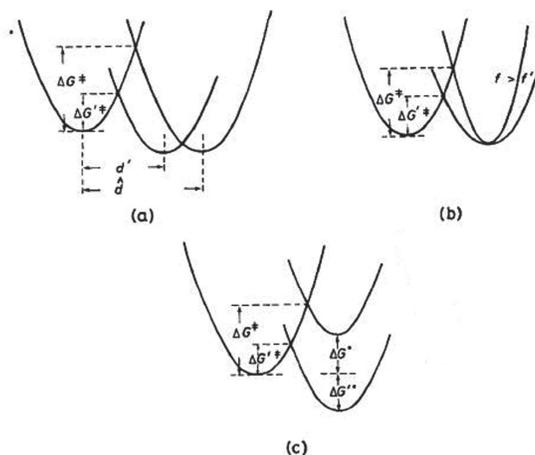


Figura 1.6 Influência de um conjunto de parâmetros estruturais na barreira de energia da reação, ΔG^\ddagger : (a) variação da soma das distensões da ligação do reagente e do produto, d ; (b) variação da constante de força, f ; (c) variação da energia de reação, ΔG^0 . Figura adaptada da referência da nota 44 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Quando numa família de reações dominam as variações da energia de reação, ΔG^0 , verifica-se o postulado de Hammond (Tabela 1.2). Mas admitamos que não varia a *energia de reação*, nem os *comprimentos de ligação*, mas sim as *constantes de força* (Figura 1.6 b). O estado de transição fica mais próximo do reagente para uma menor constante de força, em contradição com o postulado de Hammond (Tabela 1.2).

O postulado de John Leffler corresponde a uma quantificação da posição de TS, x/d , entre 0 (reagente) e 1 (produto); uma posição equidistante de reagente e produto corresponde a um $x/d=0,5$.

A Tabela 1.2 também demonstra que quando o único fator a variar é ΔG^0 verifica-se que o postulado de Hammond e o coeficiente de Leffler seguem o mesmo andamento.

Quando a variação da reatividade é apenas devida a um decréscimo da constante de força, f , o estado de transição fica mais próximo do reagente; e, no entanto, de acordo com postulado de Hammond, como não houve variação em ΔG^0 a posição de TS não se devia ter alterado.

Quando a variação da reatividade é devida a um aumento da *ordem de ligação no estado de transição*, n^\ddagger , o coeficiente de Leffler revela um TS mais próximo do produto para a reação mais rápida, em andamento contrário ao postulado de Hammond (Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Cálculos por ISM de barreiras de energia, ΔG^\ddagger , e do coeficiente de Leffler, x/d , para reações do tipo $A+BC \rightarrow AB+C$.

Postulado de Hammond e coeficiente de Leffler						
constante de força $f/10^3$ $\text{kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$		energia / kJ mol^{-1}		n^\ddagger	x/d	TS
f_r	f_p	ΔG^0	ΔG^\ddagger			
2	2	-40	86	0,5	0,453	próximo do reagente
2	2	+40	126	0,5	0,548	próximo do produto
efeito do decréscimo da <i>constante de força</i>						
2	2	+40	126	0,5	0,548	próximo do produto
2	0,6	+40	80	0,5	0,463	próximo do reagente
efeito do aumento da <i>ordem de ligação no estado de transição</i>						
2	2	+40	126	0,5	0,548	menos próximo do produto
2	2	+40	75	0,7	0,590	mais próximo do produto

O estudo da reatividade química complica-se quando diversos fatores energéticos, estruturais e eletrônicos variam simultaneamente. Isto é particularmente relevante a respeito do denominado “Princípio da Reatividade-Seletividade” (RSP, do acrónimo em inglês): as espé-

cies mais reativas tendem a ser menos seletivas na sua reatividade do que as menos reativas. Apesar de RSP se ter revelado bastante útil na interpretação de mecanismos de reações orgânicas, o número de casos contrários começou a abundar, ao ponto de um artigo de revisão publicado em 1980 ter por título “*The Reactivity-Selectivity Principle: Fact or Fiction[?]*”.⁴⁴

A Tabela 1.3 apresenta cálculos por ISM da seletividade de radicais em relação a ligações C–H de diferentes tipos de hidrogénios: *primário* (CH₄), *secundário* e *terciário*. Por exemplo, o radical H• é mais reativo do que o radical CH₃• em relação metano (CH₄), pois tem uma menor barreira de energia ΔG^\ddagger , mas também é a espécie radicalar menos seletiva, isto é, que menos consegue discriminar os diferentes tipos de átomos-H; atente-se que não há variação de n^\ddagger nas reações envolvidas. Já quando se compara o radical Br• com CH₃•, verifica-se que ambos têm praticamente a mesma reatividade, mas Br• é muito mais seletivo. Neste par de reações já há um aumento de n^\ddagger o que vem conferir à espécie envolvida (Br•) uma maior reatividade, mas também uma maior seletividade.

A questão que começava a intrigar os químicos-físicos orgânicos, da existência de um anti-RSP, apresentava-se com uma explicação simples — um aumento da ordem de ligação no estado de transição. Para mim, como um cultor de ISM, tal não envolveu qualquer superação de um obstáculo conceptual, até porque, nos casos correntes, como para CH₃•, n^\ddagger conservava ainda o racional de um número semi-inteiro; havendo conservação da ordem de ligação ao longo da coordenada de reação, $n_r+n_p=1$, donde $2n^\ddagger=1$. Só quando se verifica

⁴⁴ JOHNSON, C. D. – Linear free-energy relationships and reactivity-selectivity principle, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 755-765; The reactivity-selectivity principle: fact or fiction, *Tetrahedron*, 36 (1980) 3461-3480.

um aumento da ordem de ligação em TS se alcançava o valor de $n^\ddagger=1$, como por exemplo em Br•.⁴⁵

Façamos um breve parêntese para apreciarmos um outro modo a que recorriamos para racionalizar n^\ddagger . Na denominada *teoria de ligação de valência*, dois átomos aproximam-se suficientemente um do outro para que as orbitais atômicas alcancem um máximo de sobreposição. Uma outra teoria alternativa de interpretar a ligação química é a *teoria das orbitais moleculares*. Neste enquadramento as orbitais atômicas dos átomos em ligação perdem a sua individualidade, para serem vistas como orbitais que abarcam uma região espacial em redor dos dois átomos, e por isso são designadas por *orbitais moleculares*. As orbitais moleculares são assim “construídas” a partir das orbitais atômicas dos átomos em ligação química. Umhas têm um carácter que leva à atracção dos átomos, *orbitais moleculares ligantes*; outras têm um carácter que leva à repulsão entre os átomos, *orbitais moleculares antiligantes*. Por vezes, há orbitais moleculares que nem causam atracção nem repulsão entre os átomos, as *orbitais não-ligantes*.

Com os conhecimentos do tempo, um aumento de n^\ddagger conseguia ser racionalizado por uma deslocalização de eletrões de orbitais não-ligantes ou anti-ligantes dos reagentes para orbitais de carácter ligante no estado de transição por via de uma modificação da geometria de TS, ou em termos de “estruturas de valência alargada” em TS.

Tabela 1.3. Cálculos por ISM da seletividade de radicais

Radical	prim.	sec.	terc.	$\Delta G^0(\text{CH}_4)$	$\Delta G^\ddagger(\text{CH}_4)$	n^\ddagger
H•	1	4,8	40	0	50	½
CH ₃ •	1	10	80	-4	73	½
Br•	1	80	1700	+67	75	1

⁴⁵ FORMOSINHO, S. J. – Reactivity and Selectivity. An Intersecting-state View, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1988) 839-846.

As relações de reatividade-seletividade constituem um problema bem complexo no campo da cinética química, porque dependem de uma variedade de fatores termodinâmicos, geométricos, eletrônicos. Apresentámos alguns casos típicos da violação dos postulados correntes da química-física orgânica por recurso a cálculos simples com ISM.

O que não há dúvida é que o conceito n^\ddagger , apesar de para reações com quebra e formação de ligações ter ainda apenas uma índole “qualitativa”, abriu novas portas no campo da química-física orgânica, pelo que constituiu um avanço cognitivo no domínio que considero **PITORESCO**. Parecem agora especialmente apropriadas as palavras de Polanyi anteriormente referidas: «Provavelmente, o maior interesse desta visão do mecanismo químico [proporcionada por ISM] não está na capacidade de prever a energia de ativação, mas na imagem clara que dá de um estado de transição e, conseqüentemente, no entendimento das várias regularidades da reatividade».

CAPÍTULO 2

DIVERSIDADE NO PAPEL DO PARÂMETRO ELETRÔNICO NA REATIVIDADE QUÍMICA

Com Auguste Laurent, em meados do século XIX, os químicos começaram a intuir, mais de um modo tácito do que explícito, que as moléculas continham na sua estrutura a informação necessária ao entendimento da reatividade — “*structure determines reactivity and is directly connected with crystalline form*”.¹ A reatividade química entende-se como a capacidade que as moléculas individuais têm para participar em diversas reações químicas bem como as velocidades com que tais processos ocorrem.

Relações de energia-livre

A busca de relações entre *velocidade de reação* e *termodinâmica*, ou mais precisamente entre constantes cinéticas, k , e constantes de equilíbrio, K , veio a abrir um caminho neste desiderato. O dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted, professor de química-física na Universidade de Copenhague, propôs em 1924 que numa família de reações químicas se poderia verificar a relação de proporcionalidade

¹ LEVERE, T. H. – Affinity or Structure: An Early Problem in Organic Chemistry, *Ambix*, 17 (1970) 111-126.

do tipo $k \propto K^\alpha$, onde α é uma constante empírica.² Trata-se de um tipo de “*relação linear de energia-livre*”, porque implica uma proporcionalidade simples (\propto) entre barreira de energia, ΔG^\ddagger , e energia de reação, ΔG^0 , numa relação do tipo $\Delta G^\ddagger \propto \alpha \Delta G^0$.

Este tipo de equação muito contribuiu para o estudo das relações entre *reatividade química e estrutura molecular*. Contudo, o entendimento mais claro a este respeito veio com Rudolph Marcus³ em 1956. Para uma família de reações, Marcus relaciona barreiras de energia (ΔG^\ddagger) com energias de reação (ΔG^0) ($\Delta G^0 = RT \ln K$), não já numa relação linear, mas através de uma relação quadrática,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G(0)^\ddagger \left\{ 1 + \frac{\Delta G^0}{4 \Delta G(0)^\ddagger} \right\}^2$$

na qual $\Delta G(0)^\ddagger$ representa a *barreira intrínseca* da reação, que não varia numa família de reações. Trata-se da barreira da reação na condição de ser nula a energia de reação ($\Delta G^0=0$). Esta equação mostra a separação entre o contributo *termodinâmico* (ΔG^0) e o contributo *extra-termodinâmico* ($\Delta G(0)^\ddagger$) para a reatividade química.

Contudo, já em 1886 Muller apresentara uma notável memória na *Société de Chimie* de Paris sobre a decomposição térmica de aminas orgânicas: primárias RNH_2 , secundárias $\text{RR}'\text{NH}$ e terciárias $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$, nas quais os radicais R são de hidrocarbonetos saturados, isto é, compostos de carbono e hidrogénio só com ligações simples. Começa por realçar que quando uma molécula é colocada em condições de ser transformada, as ligações químicas ficam cada vez mais diferentes das existentes na molécula primitiva, até que se formem moléculas estáveis nas novas condições. «Em determinadas condi-

² BRONSTED, J. N.; PEDERSON, K. – The catalytic disintegration of nitramide and its physical-chemical relevance, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 108 (1924) 185-235.

³ MARCUS, R. A. – On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. 1., *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 966-978.

ções de temperatura, de pressão, etc., este *tempo de reação* é uma função de duas variáveis: 1.º do *calor libertado* na transformação geral (em geral, diminui quando o calor libertado aumenta); 2.º da diferença entre a constituição da molécula inicial e das moléculas finais. [...] Assim, um corpo submetido a um aquecimento brusco, decompor-se-á segundo o princípio do *trabalho máximo* ou segundo o princípio que podemos designar de a *deformação mínima* (*de la moindre déformation*) conforme um ou outro modo de decomposição se faz no tempo mais curto»⁴. Com a colaboração de Églantine Peytral, teve um programa de investigação na Universidade de Argel, onde era professor, sobre o estudo de reações de pirólise de diversos compostos orgânicos em sistema de fluxo para confirmar a aplicabilidade do “princípio da menor deformação molecular”.

Torna-se patente que Muller considera dois efeitos nas velocidades (ou tempos) de reação: um termodinâmico, o do *calor*, e outro extratermodinâmico, o da *menor deformação* molecular, procurando resolver a oposição entre reações endotérmicas e exotérmicas, que foi incarnada em Sainte-Claire Deville e em Berthelot. Nas reações que estudou com aminas, Muller verificou que, em diversos casos, um produto era NCH (mantendo as fórmulas do autor). «O calor absorvido seria menor se o carbono, azoto e hidrogénio, combinados sob a forma de NHC, estivessem livres; o calor absorvido seria ainda menor se, em vez de 2NCH, se tivesse formado, por exemplo, $N_2 + 2CH_4$ ».

Mas a Cinética Química sempre se revelou ao longo da história da Química um campo bastante complicado, pois as velocidades de reação dependem de um elevado conjunto de fatores e, com avanços

⁴ A. MULLER, A. – Sur la décomposition pyrogénée des amines de la série grasse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 45 (1886) 438. Ver também um estudo histórico de FORMOSINHO, S. J. – Jean-Auguste Muller um precursor das relações termodinâmicas e extra-termodinâmicas em cinética química, *Rev. Universidade Coimbra*, 35 (1989) 137-153.

e recuos, demorou a encontrar a visão global correta. John Murrell bem o exprime em 2003: «*Yet there is still a long way to go before we can predict the rate of a new reaction with confidence. Also, we have pushed forward the questions we ask about a reaction; not just **how fast** it goes but what are the **details of the energy changes** that accompany the reaction*». E muitas vezes se abandonaram caminhos que não deram resultados almejados logo no imediato, ou mesmo após o esforço de uma geração. Para trás foi ficando a previsão da velocidade das reações em termos de estruturas moleculares e de efeitos de energia, para se vir a desenvolver o campo da *dinâmica molecular*, onde, curiosamente, os esforços iniciais entre 1920 e 1930 também foram devidos a Michael Polanyi e colaboradores.

De um modo paralelo, o mesmo se verificou com Jean-Auguste Muller, que foi claramente um precursor da existência de relações termodinâmicas e extra-termodinâmicas em cinética química, mas que foi perdido nos meandros científicos de um campo muito complexo, nomeadamente numa época em que parecia ser uma tradição da investigação francesa ignorar o caráter cumulativo e cooperativo da ciência. Cada artigo aparece como se praticamente nada houvesse para trás. Um exagero da época da investigação individual. Acrescido pelo enorme obstáculo de, no seu tempo, haver ainda dificuldades sérias no estabelecimento de fórmulas moleculares de moléculas orgânicas.

DURANTE A LICENÇA SABÁTICA de 1987, a abordagem às reações de transferência de protão partiu de uma visão a partir de dois extremos, um do tipo radical, o outro iónico. O primeiro, presumindo o envolvimento de radicais, é o dos *ácidos de carbono* em que a ligação C-H não possui quase nenhuma polaridade e a transferência pode ser vista como de um átomo H. Em famílias de reação ácido-base com o mesmo tipo de ácido, através de relações de Brønsted, pudemos verificar empiricamente ser $n^{\ddagger} \cong 0,5$; por exemplo,

para CH_3NO_2 estimámos $n^\ddagger=0,55$. O segundo extremo é do ácido fluorídrico, F-H, em que a ligação é vista como quase totalmente iónica ($\text{F}^- \text{H}^+$). No caso das reações estudadas com HF conseguiu-se estimar $n^\ddagger=0,95$. Outros ácidos que envolvem ligações X-H, com átomos de azoto (N) e de enxofre (S), apresentam n^\ddagger com valores intermédios; por exemplo, para o ião amónio NH_4^+ é $n^\ddagger=0,86$, e para o ácido sulfídrico H_2S é $n^\ddagger\approx 0,75$.⁵

Quando num ácido o átomo de H é substituído por um átomo de deutério (D) com a massa quase dupla da de H, pois o seu núcleo tem mais um neutrão, as constantes cinéticas das reações de ácido-base tornam-se mais lentas, verificando-se o denominado *efeito isotópico*, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, (*kinetic isotope effect*, KIE). Este efeito prende-se com a mais elevada energia de vibração da ligação X-H do que a de X-D. Estas diferenças de energia de vibração permitem um valor de $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, no máximo igual a $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=7$. Este efeito também depende um pouco de ΔG^0 , mas correntemente o seu valor máximo, $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{max}}$, alcança-se para valores de $\Delta G^0\approx 0$. Como se ilustra na Figura 2.1, os valores $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{max}}$ dependem também do tipo de ácido em estudo, rápido como HF ou lento como CH_3NO_2 e, portanto, das ordens de ligação no estado de transição.

ISM também interpreta bem a existência de relações não-lineares de Brønsted, bem como o aparecimento de expoentes com valores considerados anómalos. Os expoentes α de Brønsted só representam uma medida da extensão da transferência do protão quando as constantes de força de reagentes e produtos são iguais, quando n^\ddagger permanece constante na família de reações em estudo e a distensão reduzida, η , pouco varia com o valor absoluto da energia de reação.

⁵ FORMOSINHO, S. J. – Theoretical Studies on Proton Transfer Reactions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1987) 61-66.

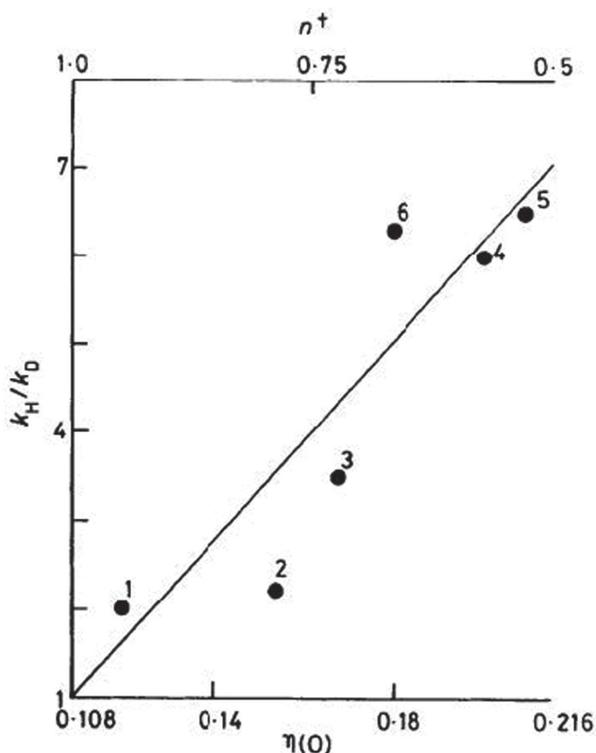


Figura 2.1. Valores máximos do efeito cinético isotópico, $(k_H/k_D)_{\max}$, em função da distensão reduzida, $\eta(0)$, e da ordem de ligação no estado de transição, n^\ddagger , para reações de transferência de próton: 1 $\text{CH}_2(\text{Me})\text{O}^- + \text{AH}$; 2 disulfona em água; 3 1,4-dicianobuteno-2; 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{A}^-$; 5 $\text{NO}_2\text{CH}_3 + ^-\text{O}_2\text{CCH}$; 6 hidrólise do diazoacetato com $\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+$. Figura reproduzida da referência da nota 5 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

COMECEI ASSIM A CONSTRUIR uma nova visão para ISM — n^\ddagger não assume apenas valores de $\frac{1}{2}$ e 1, mas parece ser um *contínuo* de valores entre tais extremos. E esta visão podemos considerá-la **BELA**, não só porque permitiu ultrapassar um obstáculo conceptual de ISM, como permitiu abrir portas para uma sistemática valorização de n^\ddagger na reatividade química, como veremos seguidamente.

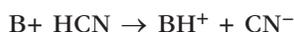
Em ciência há um risco na abstração, um pouco em paralelo com o que se verifica nos domínios das finanças e da economia nos dias de hoje, e para o qual nos alertam Viriato Soromenho-Marques e Tomas Piketty, cada um a seu modo. O primeiro escreveu: «Uma ideologia só consegue ver aquilo que na sua tabela de valores é considerado relevante. O ordoliberalismo e o monetarismo são isso mesmo, ideologias. Os indicadores sociais não valem nada para essa ideologia, que é matricial na União Monetária Europeia». O segundo advoga que a economia não se devia ter separado das outras disciplinas das ciências sociais, num criticismo aos economistas norte-americanos: «Digamo-lo sem mais rodeios: a disciplina económica ainda não abriu mão da sua paixão infantil pelas matemáticas e pelas especulações puramente teóricas, e amiúde muito ideológicas, em detrimento da pesquisa histórica e da aproximação às restantes ciências sociais».⁶

Uma solução possível em ciências duras, como a química, é “permanecer próximo dos fenómenos”, criando uma rede de pequenos relacionamentos entre os princípios abstratos e os *factos* da realidade. A “simetria”, através dos seus inúmeros aspetos, tem muito esse poder, e na medida em que essa rede se vá densificando, maior é a experiência cognitiva que vem a acompanhar o seu carácter emotivo. Será tema a retomar para o final da obra, mas prossigamos neste nosso desiderato de um fomento *cognitivo* em paralelo com um *estético*.

⁶ SOROMENHO-MARQUES, Viriato – *Portugal na Queda da Europa*, Círculo de Leitores, Lisboa, 2014, p. 157; PIKETTY, Thomas – *O Capital no século XXI*, Círculo de Leitores, Lisboa, 2014, p. 56.

A beleza de um n^\ddagger que assume um contínuo de valores

Logo em 1987 foi publicado um novo artigo sobre o que parecia ser um fato algo surpreendente apresentado por Rodney Bednar e William Jencks.⁷ Estes cientistas haviam estudado reações de transferências de prótons de HCN,



Contrariamente aos ácidos de carbono, que são ácidos lentos, as reações de HCN revelam que este ácido se mostra tão rápido como ácidos de N ou de O. Os estudos de η em função de $(\Delta G^0)^2$ para reações de HCN com bases de N e de O permitiram-nos estimar um $n^\ddagger=1,55$.

Para racionalizar este aumento de n^\ddagger , vamos fazer apelo ao complexo ativado $\{\text{H}-\text{H}-\text{Cl}\}^\ddagger$. Um diagrama de orbitais moleculares ligantes, não-ligantes e antiligantes para este complexo é ilustrado na Figura 2.2 para duas geometrias, uma linear outra não-linear.⁸ Uma certa não-linearidade de TS pode contribuir para que uma orbital não-ligante adquira um certo caráter ligante, o que conduz a um aumento de n^\ddagger . Um raciocínio paralelo pode ser aplicado a HCN. Um valor de $n^\ddagger=1,5$ conseguiu ser racionalizado em termos de um rearranjo de orbitais moleculares resultante da interação da orbital molecular desocupada de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ numa geometria não-linear com uma orbital da base B.⁹

⁷ BEDNAR, R. A.; JENCKS, W. P. – Is HCN a normal acid-proton-transfer from HCN to bases and small inhibition of proton-exchange by acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7117-7126.

⁸ FORMOSINHO, S. J. – Reactivity and Selectivity. An Intersecting-state View, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1988) 839-846.

⁹ FORMOSINHO, S. J.; GIL, V.M.S. – What Makes Hydrocyanic Acid a Normal Acid?, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1987) 1655-1658.

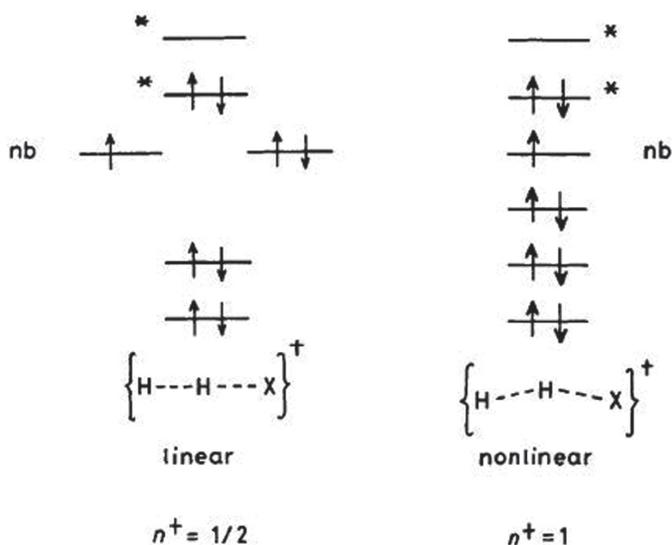
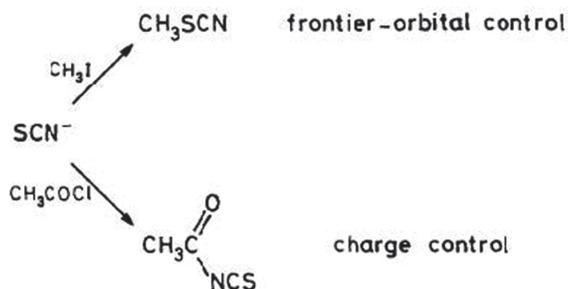


Figura 2.2 Diagrama de orbitais moleculares para o estado de transição $\{HHCl\}^\ddagger$, e correspondente valores de n^\ddagger para uma geometria linear e não-linear. Referência da nota 8.

Há uma certa classe de moléculas que possuem dois centros (átomos diferentes) suscetíveis de ataques por nucleofílicos (moléculas com pares de elétrons livres que vão participar na reação) ou por eletrofílicos (moléculas ávidas por captar um par de elétrons), mas em que só um desses átomos participa no estado de transição. Trata-se de moléculas *ambivalentes* como no anião tiocianato (SCN^-) que, dependendo das moléculas envolvidas, pode reagir através do átomo de enxofre (S) ou do átomo de nitrogénio (N), como abaixo se ilustra,



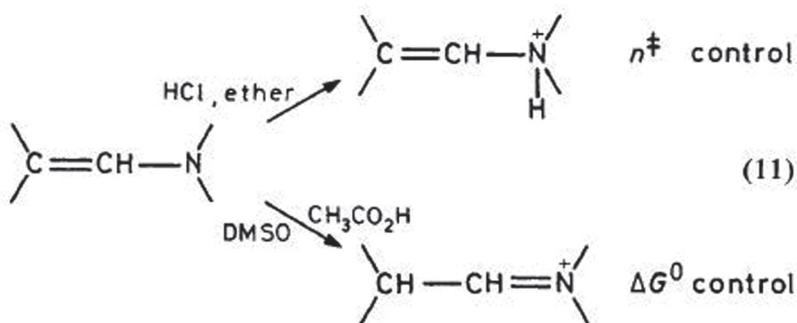
Simplificando um pouco os padrões de reatividade proporcionados por ISM, para o caso dos reagentes ambivalentes podemos classificar as suas reações em dois tipos: um, nos quais predomina o efeito da ordem de ligação no estado de transição, n^\ddagger -controlo (controlo por orbitais de fronteira, as orbitais ligantes de maior energia e as orbitais não-ligantes de menor energia), e outro, reações onde a reatividade é controlada pelo efeito da energia de reação, ΔG^0 -controlo (controlo por carga elétrica). Um ganho de polaridade nas ligações reativas durante o decurso da reação, conduz a valores mais negativos, exoenergéticos, de ΔG^0 , mas também a um decréscimo em n^\ddagger . Comparando então duas reações onde as ligações a quebrar sejam as mesmas, mas as ligações a formar sejam distintas, por exemplo, C-N e C-O, a reação envolvendo a formação da ligação com o átomo menos eletronegativo (o átomo N) é mais n^\ddagger -controlo do que com o átomo mais eletronegativo (o átomo O) que é mais ΔG^0 -controlo. Por conseguinte, variações em n^\ddagger e em ΔG^0 podem ter efeitos opostos nas barreiras de energia das reações. Depois, pequenos efeitos por variação de solvente ou de contra-íão poderão conduzir ao resultado final no exemplo do ião de tiocianato, ataque ao átomo S ou ao átomo O.¹⁰

O termo “controlo por carga”, equivalente a ΔG^0 -controlo, é elevado quando é grande a separação energética entre as orbitais do *dador* de eletrões e do *aceitador*. O “controlo orbital”, equivalente a n^\ddagger -controlo, é significativo quando as energias das orbitais de fronteira do dador e do aceitador estão energeticamente próximas entre si. Estes fatores também são frequentemente invocados na interpretação do carácter “mole” (*soft*) e “duro” (*hard*) de átomos, e que procura dar conta da afinidade específica de certos átomos

¹⁰ FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L. G. – The Role of Reaction Energy and Transition State Bond Order on the Reactivity of Ambifunctional Compounds in Solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1989) 1947-1952.

por outros tipos de átomos, *soft-soft* e *hard-hard*, em contraste com interações desfavoráveis *hard-soft*. Recorda-nos o lema válido para a dissolução, “*like dissolves like*”.

Mesmo no domínio das reações de transferência de próton há exemplos de comportamentos de ambivalência, como no exemplo referido por Alais *et al.*¹¹ abaixo ilustrado,



A formação de uma ligação química $^+\text{N}-\text{H}$ é interpretada em termos do efeito dominante de n^\ddagger , enquanto que a formação de uma ligação $\text{C}-\text{H}$ é interpretada em termos dum controlo $-\Delta G^0$.

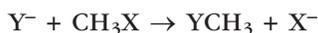
Em todos os solventes o ião protonado de carbono corresponde à espécie mais estável, um controlo por ΔG^0 . Mas quando a reação se processa em éter, o padrão muda. Para as aminas n^\ddagger é superior ao correspondente valor nos ácidos de carbono; acresce que este valor é ainda ampliado por solventes menos polares e fomentado pela intervenção de algum par não-ligante do átomo de cloro (Cl) e, então, a reação passa a ser controlada pelo maior valor de n^\ddagger .

¹¹ ALAIS, L.; MICHELOT, R.; TCHOUBAR, B. – Study on protonation site of enamines as function of nature of protonating agent, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l' Academie des Sciences serie C*, 273 (1971) 261.

Reações de transferência de grupo metilo

As reações de transferência de metilos (CH₃) sofreram um embate com a comunidade bem cedo no desenvolvimento de ISM. «Quando da rejeição do artigo que submeti a um número de homenagem que a revista *Faraday Transactions* deu a lume por ocasião dos 65 anos de Lord George Porter, o editor Doutor David Young escreveu-me, no final de Agosto de 1986, uma carta manuscrita a comunicar o desfecho e conclui: “*Believe me. I am a little sad at the need to make this decision, but the pressures of space and time are enormous. There will not be an opportunity to bring your paper into time for a December issue*”.¹² Aliás conhecia-o pessoalmente e havíamos tido uma longa conversa, a sós, sobre esta problemática na varanda da bela sede da *Royal Society* onde teve lugar a receção que se seguiu ao encerramento do Simpósio»¹³.

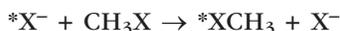
As reações de transferência do grupo metilo do tipo



têm barreiras de energia intrínsecas, $\Delta G(0)_{XY}^\ddagger$, que conseguem ser bem reproduzidas pelas *relações cruzadas* de Marcus

$$\Delta G(0)_{XY}^\ddagger = \frac{1}{2} [\Delta G(0)_{XX}^\ddagger + \Delta G(0)_{YY}^\ddagger]$$

isto é, desde que se conheçam as barreiras das reações de troca,



¹² «Acredite em mim. Estou um pouco triste com a necessidade de tomar essa decisão, mas as pressões de tempo e espaço são enormes. Não haverá uma oportunidade de trazer o seu artigo a tempo da edição de Dezembro».

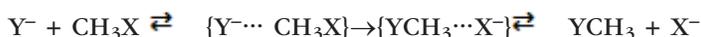
¹³ FORMOSINHO, S. – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, pp. 185-186.

É que a partir da estimativa da barreira intrínseca, $\Delta G(0)_{XY}^\ddagger$, e do conhecimento da energia da reação, ΔG_{XY}^0 , a equação quadrática de Marcus, anteriormente referida, permite calcular a barreira da reação, ΔG_{XY}^\ddagger ,

$$\Delta G_{XY}^\ddagger = \Delta G(0)_{XY}^\ddagger \left\{ 1 + \frac{\Delta G_{XY}^0}{4 \Delta G(0)_{XY}^\ddagger} \right\}^2$$

Acresce que o acordo entre os valores calculados e os experimentais é excelente, como o mostraram John Albery e Maurice Kreevoy.¹⁴ Claramente a teoria de Marcus é também um *paradigma* neste domínio. Contudo, é enorme a gama de variações nas barreiras intrínsecas, — cerca de 120 kJ mol⁻¹ — e são dramáticos os efeitos de solvente. Estas questões não encontram explicação fácil num contexto marcusiano, que apenas dá conta do efeito da energia de reação, ΔG_{XY}^0 , nas velocidades das mesmas. Foi esta a abordagem que tentei apresentar no congresso de homenagem ao Prof. Porter mas que, com alguma inevitabilidade, foi rejeitada. Veio a ser publicada posteriormente em *Tetrahedron*.¹⁵

Em fase gasosa as reações de transferência do grupo metilo não são reações elementares. Forma-se primeiro um complexo ião-dipolo {Y...CH₃X} segundo a equação química,



A Figura 2.3 apresenta o efeito do solvente no perfil energético destas reações. Com o aumento da polaridade do solvente, são solvatados e estabilizados em energia os reagentes e os produtos, desaparecendo por completo os complexos ião-dipolo. A reação volve-se num processo concertado de quebra e formação de ligações.

¹⁴ ALBERY, W. J.; KREEVOY, M. M. – Methyl Transfer Reactions, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 16 (1978) 87-157.

¹⁵ FORMOSINHO, S. J. – The role of transition state bond order and reaction energy in methyl nucleophilic substitutions, *Tetrahedron*, 43 (1987) 1109-1116.

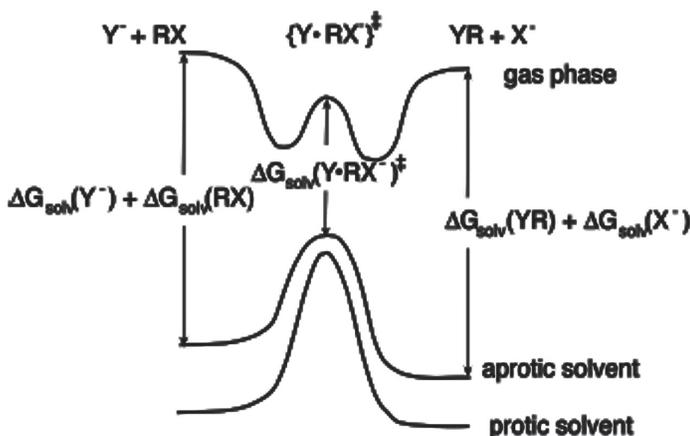


Figura 2.3 Efeito do solvente no perfil energético das reações de transferência de grupos metilo (R) em fase gasosa e em solução, com solventes apróticos e próticos. X e Y representam nucleófilos. Figura reproduzida de Luis Arnaut, Sebastiao Formosinho and Hugh Burrows, *Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity*, p. 290, com permissão de Elsevier.

Em fase gasosa os valores de n^\ddagger , são próximo da unidade, $n^\ddagger=0,93$. Em água os valores de n^\ddagger dependem da natureza do substituinte (X e Y), tendo contributos dos dois nucleófilos,

$$n^\ddagger = C_{n^\ddagger}(X) + C_{n^\ddagger}(Y)$$

Como se ilustra na Figura 2.4, o contributo de um dado nucleófilo $C_{n^\ddagger}(X)$ para a ordem de ligação no estado de transição da reação correlaciona com a soma da respetiva energia de ionização, I , e afinidade eletrónica, A . Em suma, $C_{n^\ddagger}(X)$ depende de $(I_X + A_X)$.

Como decorre da Figura 2.3, a elevada gama das barreiras ΔG_{xy} resulta da estabilização pelo solvente dos reagentes e produtos, e do fato de ser menor a barreira intrínseca, $\Delta G(0)_{xy}$, para as reações dos complexo ião-dipolo em fase gasosa, pois n^\ddagger é próximo da uni-

dade. Por contraste, as barreiras intrínsecas são mais elevadas em solução, chegando o valor de n^\ddagger a ser próximo de 0,5, como para a reação F^-/H_2O , $n^\ddagger=0,52$.

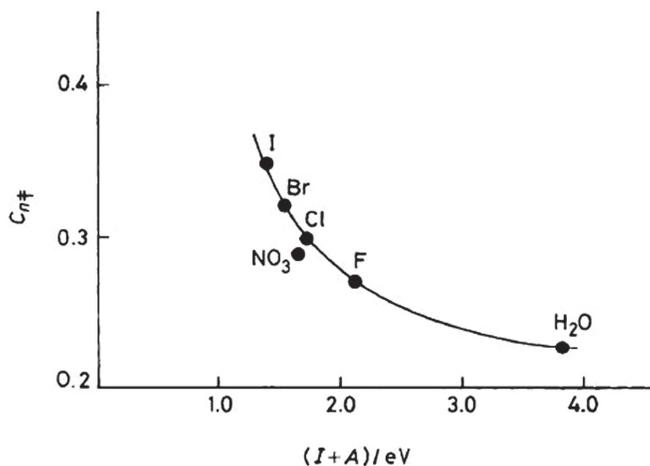


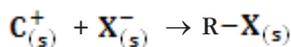
Figura 2.4 Correlação dos contributos de nucleófilos para a ordem de ligação no estado de transição, $C_{n^\ddagger}(X)$, e a soma da respetiva energia de ionização, I , e afinidade eletrônica, A , para reações de transferência de metilos em solução. Figura reproduzida da referência da nota 10 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Reações de recombinação catião-anião

Calvin Ritchie inicia um dos seus artigos sobre reatividade de nucleófilos em água do seguinte modo: «*The experimental study of electrophile-nucleophile combination reaction has provided a wealth of data for testing various theories of nucleophiles reactivity. It is fair to state that no general theory exists that is capable of giving even semi-quantitative accord with data*». Esta era a situação em 1983, mas cessou com o aparecimento de *Intersecting-State Model*.¹⁶

¹⁶ FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L.G. – Electronic Factors in Cation-Anion Recombinations, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 371 (1996) 133-141. Parte 24 do estudo

ISM consegue também dar conta de reações onde o parâmetro eletrônico n^\ddagger parece dominar por completo a reatividade química. Trata-se das reações de recombinação catião-anião,



cuja reatividade Ritchie¹⁷ verificou obedecerem à equação

$$\log k_{\mathbf{X},\mathbf{C}^+} = \log k_{\mathbf{H}_2\mathbf{O},\mathbf{C}^+} + N_+$$

onde $k_{\mathbf{X},\mathbf{C}^+}$ é a constante de velocidade da recombinação do nucleófilo \mathbf{X}^- com o catião \mathbf{C}^+ num dado solvente (s), $k_{\mathbf{H}_2\mathbf{O},\mathbf{C}^+}$ a constante para a reação de \mathbf{C}^+ com a água em água pura (constante cinética de pseudoprimeira ordem); N_+ é um termo empírico propriedade do anião-nucleófilo e do solvente. Não há, pois, qualquer contributo da energia da reação, pelo que a equação de Ritchie não é uma relação de energia-livre, isto é, $k_{\mathbf{X},\mathbf{C}^+}$ não varia com ΔG^0 . Consequentemente, também não se verifica a equação quadrática de Marcus.

O Modelo de Interseção de Estados tem a capacidade para prever a existência de um comportamento de reatividade química dominado tão-somente pelo parâmetro eletrônico, n^\ddagger , quando as constantes de força dos reagentes, f_r são muito menores do que as dos produtos, f_p . No caso das nossas estimativas, são cerca de uma ordem de grandeza inferior, e a verdade é que verificámos uma excelente

de Ritchie das reações de recombinação catião-anião da referência da nota 17.

¹⁷ RITCHIE, C. D. – Nucleophilic reactivities toward cations, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 348-354; Cation-anion combination reactions. 23. Solvent effects on rates and equilibria of reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3573-3578; Cation-anion combination reactions. 24. Ionization potentials, solvation energies, and reactivities of nucleophiles in water, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7313-7318. «O estudo experimental das reações de combinação eletrófilo-nucleófilo forneceu uma enorme riqueza de dados para testar várias teorias sobre a reatividade de nucleófilos. É justo afirmar que nenhuma teoria geral se revelou capaz de fornecer mesmo que fosse um acordo semi-quantitativo com os dados experimentais».

correlação entre n^\ddagger estimado por ISM para estas recombinações e o parâmetro de Ritchie, N_+ , (Figura 2.5).

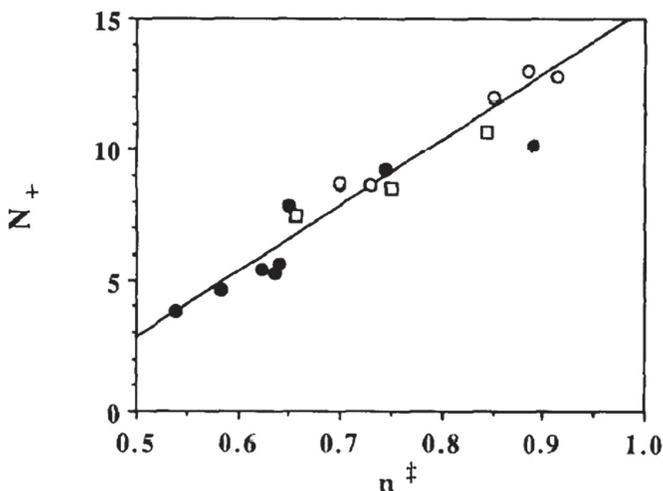


Figura 2.5 Correlação entre a ordem de ligação no estado de transição, n^\ddagger , e os parâmetros de Ritchie, N_+ , para reações de recombinações catião-anião. Solventes: ● água; □ metanol; ○ dimetilsulfóxido. Figura reproduzida da referência da nota 16 com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Para apreciarmos melhor as palavras de Ritchie — «*no general theory exists that is capable of giving even semi-quantitative accord with data*» — confrontemos ISM e TM, este como o melhor paradigma vigente no campo da reatividade química por meados dos anos oitenta, a respeito do número de parâmetros estruturais. A Teoria de Marcus apresenta como parâmetros, ΔG^0 e $\Delta G(0)^\ddagger$, interligados numa relação quadrática, que implica a igualdade das constantes de forças do reagente e do produto, $f_r = f_p$. O Modelo de Interseção de Estados recorre aos seguintes parâmetros: ΔG^0 , n^\ddagger , constantes de força distintas f_r e f_p , comprimentos de ligação l_r e l_p , sem contar com a variação de d com ΔG^0 , que abordaremos no próximo Capítulo. No presente contexto, ISM dispõe do dobro de parâmetros estruturais de TM.

A perspectiva simétrica é sempre um bom ponto de partida em ciência, mas a reatividade química é suficientemente rica para não se esgotar nesta perspectiva. As limitações da Teoria de Marcus que decorrem dos estudos de reatividade apresentados neste capítulo, são fruto de assumir curvas de energia potencial de igual constante de força para reagentes e produtos, $f_i=f_p=f$, e de não contemplar, explicitamente, um parâmetro eletrónico, se bem que as relações cruzadas impõem

$$n_{XY}^{\ddagger} = \frac{1}{2} (n_{YY}^{\ddagger} + n_{XX}^{\ddagger}).$$

SE O PERCURSO que traçámos até agora se revelou **BELO** nestas relações entre estrutura molecular e reatividade química, também nos prestou estímulo intelectual o facto de o termos apresentado, ainda nos seus primeiros passos na Conferência Ferreira da Silva em Abril de 1985, que passo a traduzir do registo escrito publicado em inglês:

«Ferreira da Silva, um dos químicos analíticos portugueses mais eminentes de todos os tempos, e fundador da Sociedade Portuguesa de Química, nasceu em 1853. A Cinética Química havia dado o seu primeiro passo, com a medição da velocidade da inversão da sacarose por [Ludwig] Wilhelmy em 1850. Ferreira da Silva foi, portanto, capaz de acompanhar os primeiros desenvolvimentos desta disciplina, que figura, em conjunto com a termodinâmica, como o critério mais importante para a reatividade química.

Em 1889, Svante Arrhenius explicou o efeito da temperatura sobre as velocidades de reação, o que foi, provavelmente, o mais importante avanço na compreensão da Cinética Química durante a vida de Ferreira da Silva. Segundo Arrhenius, num sistema de reativo existe um equilíbrio entre as moléculas comuns e as moléculas “ativas”, e

apenas as últimas são suficientemente ricas em energia para sofrer uma reação química. A “energia de ativação”, acessível às medidas experimentais, é a diferença entre a energia média das moléculas “ativas” e a energia média de todas as moléculas.

Pois bem, é precisamente a relação entre a estrutura molecular e energia de ativação, que é o tema central desta minha conferência. Tenho o grato prazer de trazer aqui dois químicos eminentes cujas vidas correram em paralelo: Ferreira da Silva (1853-1923) e Arrhenius (1859-1927)».

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 3

A TECTÓNICA E O URBANISMO DA REAÇÃO QUÍMICA

Atentemos em duas frases de dois famosos pensadores, um cientista, outro escritor: «*The essence of science lies not in discovering new facts, but in discovering new ways of thinking about them*» (William Bragg); «*The real voyage of discovery consists not in seeking new landscapes, but in having new eyes*»¹ (Marcel Proust). Ambos insistem em que o mais importante na descoberta científica é o criar “novos modos de entender” a realidade. Todavia, a descoberta de “novos factos” ou de “novas paisagens” exerce um enorme apelativo. E pesa igualmente a visão filosófica de Karl Popper — «É mais fácil provar que uma teoria está errada do que provar que está certa!»

A região-invertida prevista por Marcus

Recordemos do Capítulo 1 o artigo de Daniels na seguinte asserção: «Na previsão de reações possíveis, há que, primeiro, eliminar as que são termodinamicamente desfavoráveis. Muitas das restantes,

¹ Em http://www.brainyquote.com/quotes/authors/m/marcel_proust.html#uBSeKivZOI8UIMub.99; acesso em 5 de Agosto de 2014. «A essência da ciência não reside na descoberta de novos factos, mas em descobrir novas maneiras de pensar acerca deles». «A verdadeira viagem de descoberta não consiste em procurar novas paisagens, mas em dispormos de um novo olhar».

com constantes de equilíbrio favoráveis, também podem ser excluídas porque se processam muito lentamente. Portanto há que estudar as velocidades das reações mais rápidas». Em resumo, as reações mais rápidas vão abrir um novo campo para o estudo da reatividade química. E que tipo de reações temos agora em mente? As reações em estados eletrônicos excitados, promovidas por absorção de luz (*fotoinduzidas*).

Numa molécula no estado de mais baixa energia, o *estado fundamental*, os elétrons ocupam todas as orbitais ligantes e caso as haja, orbitais não-ligantes; um par de elétrons com spins antiparalelos em cada orbital. Nos casos mais frequentes, quando por ação da absorção de um fóton de luz por uma molécula, um elétron de uma destas orbitais preenchidas é promovido a uma orbital de maior energia e de caráter antiligante, a molécula passa a existir num *estado eletrônico excitado*. Nessas duas orbitais agora semi-preenchidas, uma ligante (ou não-ligante) e outra antiligante, os elétrons podem ter spins antiparalelos, formando um *singuleto*, ou terem spins paralelos, constituindo um *triplete*.

Foi um novo padrão de reatividade no domínio das reações de transferência de elétron em estados eletrônicos excitados que levou à atribuição, em 1992, do Prémio Nobel da Química ao Professor Rudolph Marcus. Deveu-se, essencialmente, à confirmação da sua previsão sobre a existência da “região-invertida” — o “facto novo” — mediante os estudos de Gerhard Closs e John Miller em reações de transferência de elétron fotoinduzidas de caráter intramolecular, isto é, entre grupos de átomos distintos numa mesma molécula.² O comportamento normal esperado para uma família de reações químicas, mesmo para reações de transferência de elétron, é o de a

² CLOSS, G. L.; CALCATERRA, L. T.; GREEN, N. J.; PENFIELD, K. W.; MILLER, J. R. – Distance, stereoelectronic effects, and the Marcus inverted region in intramolecular electron-transfer in organic radical-anions, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3673-3683 (1986).

velocidade de reação (isto é, a constante de velocidade k) aumentar à medida que a reação se torna mais exotérmica. Até Marcus o prever, não se esperaria que a velocidade de uma reação diminuísse com a exotermicidade da reação; daí a denominação — *inverted region*.

Para apreciarmos o contexto desta previsão e de tais investigações, regressemos ao modelo das curvas de interseção de curvas de energia potencial parabólicas, como considera a Teoria de Marcus. A variação da energia de reação, ΔG^0 , traduz-se num deslocamento vertical da curva do produto, cuja interseção vai diminuindo em energia, em relação ao reagente, à medida que a reação se vai tornando mais exoenergética (exotérmica). A barreira de energia é nula, quando a *curva do produto* intersesta a *curva do reagente* no seu mínimo de energia; depois vai aumentando na medida em que ΔG^0 continue a diminuir, a ser mais negativo. Entrou-se na denominada “*região-invertida*” de Marcus (Figura 3.1). Atentemos, desde já, que em TM a separação horizontal das curvas se mantém constante, independentemente do valor de ΔG^0 .

Já a formulação de ISM conduz-nos a um valor para a soma das distensões de reagentes e produtos segundo a expressão,

$$d = \frac{a'(l_{BC}^0 + l_{AB}^0)}{n^\ddagger} \left[\ln 2 + \frac{n^\ddagger}{2} \left(\frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \right]$$

onde $a'=0,156$ é uma constante que foi estimada a partir das distensões da superfície de energia potencial da reação $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ e λ é a *entropia de mistura*, proveniente do modelo de Agmon e Levine.

A dependência quadrática de d em relação à energia de reação, $d \propto (\Delta G^0)^2$, presente nas Figuras 1.3 e 1.4 proveio da formulação de Agmon e Levine, na qual λ era proporcional a uma “barreira intrínseca”. Mas em formulações posteriores, um tal significado foi

reformulado, pois λ só influenciava d em reações com energia de reação distinta de zero ($\Delta G^0 \neq 0$), passando Λ a ser interpretado como fruto da acumulação de uma fração da energia de reação em energia vibracional nos modos reativos. Na linguagem de John Murrell, Λ is «associated with the details of the energy changes that accompany the reaction»; é pois um parâmetro associado à *dinâmica da reação*.

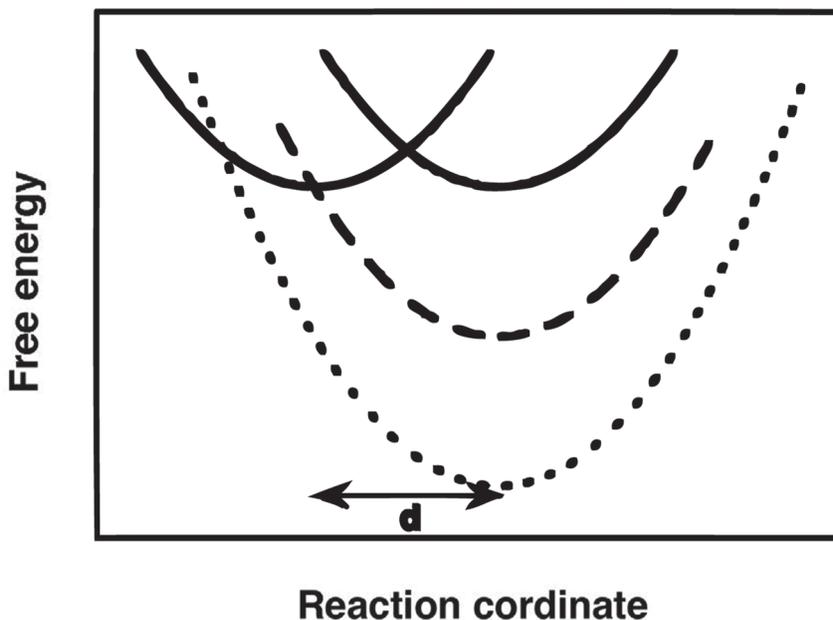


Figura 3.1 Interseção de curvas de energia potencial ao longo da coordenada de reação (*reaction coordinate*) em função da energia de reação (*free energy*), ΔG^0 , segundo a formulação da Teoria de Marcus.

Λ , cujo símbolo do alfabeto grego passamos a representar em maiúsculas para romper com o entendimento primitivo, é um parâmetro empírico, ajustável aos dados cinéticos experimentais para situações de reações muito exotérmicas, como é possível encontrar em reações de transferência de elétrons em *estados eletrônicos excitados*.

A nova interpretação a respeito do parâmetro de dinâmica molecular Λ não correspondeu à ultrapassagem de qualquer dificuldade conceptual, mas abre novas perspectivas no campo das reações de transferência de eletrão e da “região-invertida” de Marcus, pelo que a podemos considerar **PITORESCA**. A conclusão que emerge de ISM é que, dependendo do valor de Λ , a separação horizontal das curvas de energia potencial, d , cresce com o aumento do valor absoluto de ΔG^0 que representamos por $|\Delta G^0|$; formalmente o valor da energia de reação, ignorando se é um número positivo ou negativo. Mas para efeitos práticos só as reações exotérmicas podem ser suficientemente rápidas para serem relevantes.

A CONCESSÃO DO PRÉMIO NOBEL a Rudolph Marcus reconhece a novidade da *região-invertida* contra o consenso vigente bem expresso na denominada *região de Rehm–Weller*, na qual experimentalmente as velocidades de reação não diminuem com o decréscimo da energia de reação; bem pelo contrário, permanecem constantes, controladas pela difusão em solução.³ Mas a Teoria de Marcus deixa por explicar a referida “região de Rehm–Weller”, como ilustra a Figura 3.2. Mas durante algum tempo a TM foi “salva” desta dificuldade.

O argumento invocado é que os processos de separação de carga fotoinduzidos, (CS, *charge separation*) ocorrem em pares-iónicos separados pelo solvente (*loose ion pairs*, LIP) com distâncias interiónicas de 7 Å ou superior e não em complexos de pares-iónicos sem separação de solvente (*tight ion pairs*, TIP).⁴ A distâncias interiónicas elevadas como as existentes nos LIP, em termos de TM

³ REHM, D.; WELLER, A. – Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer”, *Isr. J. Chem.*, 8 (1970) 259-271.

⁴ BRUNSCHWIG, B. S.; EHRENSON, S.; SUTIN, N. –“Distance dependence of electron-transfer reactions. Rate maxima and rapid rates at large reactant separations”, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6858-6859.

a reorganização do solvente conduziria a valores de ΔG^0 muito negativos e, por consequência, a região-invertida não estava acessível à observação experimental. Todavia, o que Eric Nibbering, Eric Vauthey e colaboradores vêm mostrar experimentalmente é que um tal argumento não é válido.⁵

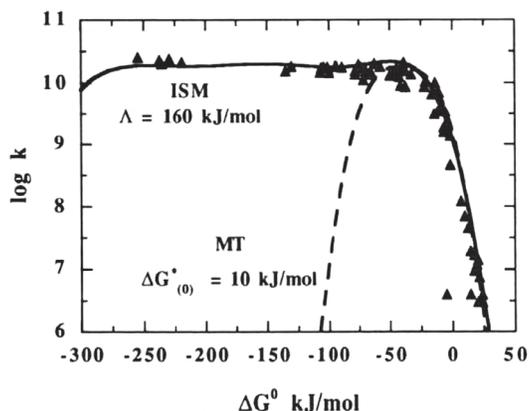


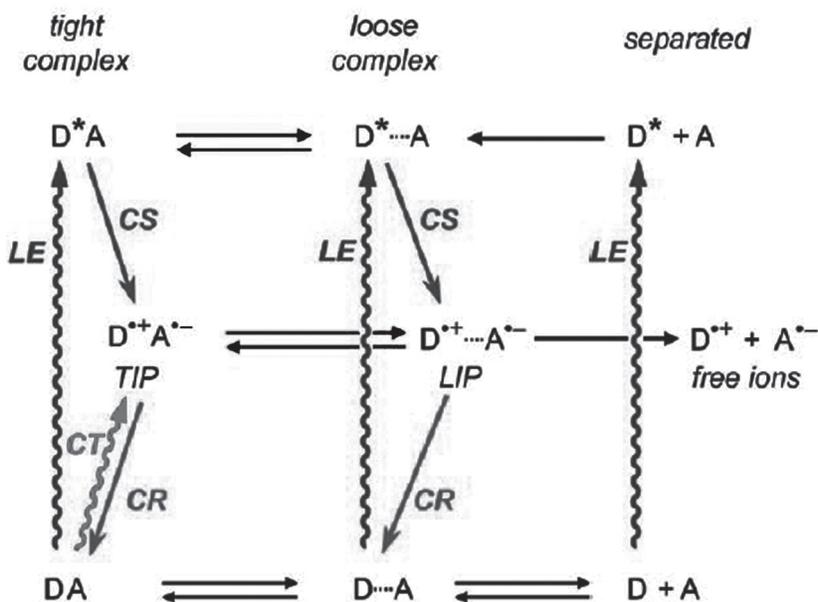
Figura 3.2 Constantes cinéticas, k , ($\log k$) para reações de transferência de elétrons em estados eletrônicos excitados em função da energia de reação, ΔG^0 . Caso da região de Rehm–Weller e a previsão da Teoria de Marcus (MT) para este mesmo conjunto de reações.

Como se ilustra no Esquema abaixo, Nibbering, Vauthey *et al.* estudaram o processo biomolecular de transferência de elétron fotoinduzida entre o *dador* 3-metilperileno (MePe) e o *aceitador* tetracianoetileno (TCNE) num solvente muito polar, o acetonitrilo, e fracamente polar, o diclorometano, e observaram o processo CT na gama temporal dos femtosegundos até às centenas de picosegundos. Fizeram uso de espectroscopia de luz polarizada no infravermelho

⁵ MOHAMMED, O. F.; ADAMCZYK, K.; N. BANERJI, N.; J. DREYER, J.; LANG, B.; NIBBERING, E. T. J.; VAUTHEY, E. – Direct Femtosecond Observation of Tight and Loose Ion Pairs upon Photoinduced Bimolecular Electron Transfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 9044-9048.

com resolução temporal ultra-rápida que lhes permitiu distinguir entre TIP e LIP.

A excitação ocorre a uma energia de 300 kJ mol^{-1} , dando-se a formação de pares iônicos num processo de separação de carga (CS) com $(\Delta G^0 = -217 \text{ kJ mol}^{-1})$. De acordo com a estimativa da reorganização do solvente de TM, espera-se que os TIPs predominem em diclorometano e os LIPs em acetonitrilo. Também estudaram o processo de excitação direta de TPI num processo de transferência de carga (CT) dos complexos MePe/TCNE pré-formados no estado fundamental, que conduz à formação de TIP, independentemente da natureza do solvente.



Esquema geral para o processo de transferência de elétron (ET) biomolecular, em que ocorre uma transferência de carga (CT) e uma recombinação de carga (CR, *charge recombination*) e difusão molecular entre pares-iônicos de contato (TIP) e pares-iônicos separados por solvente (LIP). A excitação local LE (*local excitation*) de um dador (D) para o estado eletrónico excitado S_1 (D^*) vai gerar processos de separação de carga, CT, e subsequentemente processos de recombinação de carga CR. (Referência da nota 5).

No processo CS, verifica-se que não há tempo para a conversão de TIP em LIP através do processo de difusão $D^*A \leftrightarrow D^*...A$, antes de ocorrer a separação de carga. Por outro lado, o processo de recombinação de cargas, CR, no par-iónico separado pelo solvente, LIP, é suficientemente lento para poder competir com a separação dos iões, CS. Portanto, são os LIPs a única fonte de iões livres.

O parâmetro crucial que vai determinar a natureza dos processos primários de separação de carga, TIPs ou LIPs, é a distribuição das espécies reagentes sem carga e no estado fundamental. E uma tal distribuição depende da concentração do aceitador e da grandeza da interação entre D e A. O facto de os autores verificarem que os produtos primários da separação de carga altamente exotérmica consistem em complexos TIPs, que predominam para elevadas concentrações do supressor e desenvolvem uma dinâmica muito rápida na gama dos subpicosegundos, e LIPs, que predominam para mais baixas concentrações de supressor e desenvolvem uma dinâmica mais lenta na gama dos picosegundos a nanosegundos, está em profundo desacordo com o modelo de uma energia-livre dependente da distância de solvatação para explicar a ausência da região-invertida. Isto é, para dar conta do regime de Rehm–Weller a hipótese de Sutin *et al.* requer o papel exclusivo dos LIPs e de complexos nos quais o catião e o anião estão a grande distância um do outro, implicando uma profunda reorganização do solvente, com muita libertação de energia. Foi essencialmente isto que ficou excluído pelo trabalho de Nibbering, Vauthey e colaboradores.

Esta é uma perspectiva que decorre da *reorganização do solvente* de TM, que não se colocava em questão em 1984, data da proposta de Norman Sutin e colaboradores para a ausência da região-invertida nos processos de supressão dos estados excitado S_1 em reações de transferência de eletrão biomolecular fotoinduzidas.³ Posteriormente, como referido no Capítulo 1, começaram a surgir na comunidade científica evidências no sentido de TM estimar a reorganização do

solvente por excesso, o que, a confirmar-se, descredibilizaria a perspectiva de Sutin *et al.*

Já em 2015, Xiang-Yuan Li publica um extenso artigo no qual demonstra que a teoria de Marcus estima por excesso a reorganização do solvente; para solventes polares como a água por um factor de 2, mas por factores ainda bem mais elevados para um solvente não polar como o tolueno (ca. 20). A questão central decorre da aplicação de modelos de um contínuo para o solvente, a situação de não-equilíbrio para a polarização orientacional, que não se compagina com uma formulação termodinâmica rigorosa. (XIANG-YAUN LI – An Overview on Continuum Models for Nonequilibrium Solvation: Popular Theories and new challenge, *Int. J. Quantum Chem.*, (2015) DOI: 10.1002/qua.24901).

Em conclusão, a Teoria de Marcus revelou uma “nova paisagem” — a região-invertida — para a reatividade química mas, simultaneamente, mostra-se incompleta a respeito dos “novos modos de pensamento” (*new ways of thinking*). Para além de não conseguir dar conta da existência da região de Rehm–Weller, a Teoria de Marcus apresenta uma outra dificuldade a respeito da região-invertida — a *região-invertida* prevista por Marcus deveria apresentar um *perfil simétrico* (ver Figura 3.2). Todavia, como se ilustra na Figura 3.3, os resultados experimentais reportados por Closs, Miller e colaboradores patenteiam um perfil claramente *assimétrico*. Como se ilustra na mesma Figura, ISM também reproduz bem os resultados experimentais de Closs e Miller, com um valor de $\Lambda=280 \text{ kJ mol}^{-1}$.⁶ Mais um exemplo da simetria excessiva de TM no confronto com a realidade experimental.

⁶ ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – Theoretical Studies of Intramolecular Electron Transfer Reactions: Distance and Free Energy Dependences”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 100 (1996) 15-34 (1996).

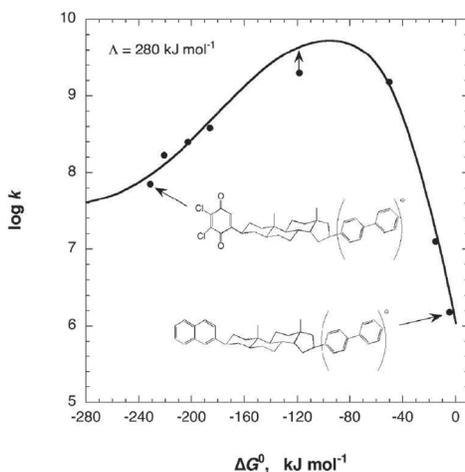


Figura 3.3. Resultados experimentais de Closs e Miller sobre a previsão da região-invertida de Marcus para processos de transferência intramolecular de elétrons das moléculas indicadas em metiltetrahidrofurano. A curva a cheio representa a curva teórica estimada por ISM com $\Lambda=280 \text{ kJ mol}^{-1}$, $f_r=f_p=4,1 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $l_r+l_p=2,78 \text{ \AA}$ e $n^\ddagger=1,45$. Figura reproduzida da referência da nota 25, p. 467, com permissão de *Elsevier*.

Não obstante tais dificuldades, entendo que a comunidade científica atuou de um modo coerente na concessão do Prêmio Nobel ao Prof. Marcus, porque, implicitamente, entendia que a Teoria de Marcus, mesmo se fosse “incompleta” na interpretação da reatividade química — casos da reação $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+/3+}$ ou da região de Rehm–Weller —, tinha alcançado o expoente máximo passível de ser atingido mediante *modelos unidimensionais* de interseção de curvas de energia potencial. Daí as fortes rejeições que ISM encontrou, não só no campo das transferências de elétron, como em domínios com quebra e formação de ligações químicas, nomeadamente nas transferências de grupos metilo. Atente-se em dois comentários dos avaliadores, já referidos anteriormente,

“The most serious problem is the use of intersecting Morse functions as a model for the potential energy surface [...] It would be appropriate to find another and sounder theoretical framework to proceed”.

“Examples of the prodigious nature the authors feels about his achievements are found [...]”.

A previsão da dupla região-invertida por ISM

O regresso de ISM ao estudos das reações de transferência de eletrão deu-se de uma forma que evitou o conflito com a teoria de Marcus, ao abordar a transferência intramolecular num radical anião de benzenos substituídos.⁷ Também no mesmo ano houve oportunidade de, num congresso da IUPAC, apresentar um resumo dos estudos já realizados para reações em complexos de metais de transição e publicados na *Rev. Port. Quim.*, bem como subseqüentes progressos alcançados.⁸ Tratou-se de investigação individual.

Os trabalhos subseqüentes já foram realizados com a colaboração de Luís Arnaut. Havia realizado o seu doutoramento em Coimbra sob minha orientação em temas da Teoria de Efeito Túnel e o seu pós-doutoramento na Universidade de Austin no Texas com o Prof. Richard Caldwell sobre métodos de fotoacústica. Trata-se de uma metodologia experimental muito adequada para o prosseguimento da interpretação por ISM da cinética de estados eletrónicos excitados, pois permite medir a velocidade de reação e, simultaneamente, a energia posta em jogo nestes processos. Luís Arnaut regressou a Coimbra após a sua estada em Austin e envolveu-se na problemática de ISM, quer em reações de transferência de protão, quer de transferência de eletrão.

⁷ FORMOSINHO, S. J. – The Role of Internal Reorganization in the Intramolecular Electron Exchange of Radical Anions of Disubstituted Benzenes”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1988) 1209-1212.

⁸ FORMOSINHO, S. J. – Electron Transfer Reactions in Coordination Metal Complexes. Structure Reactivity Relationships, *Pure Appl. Chem.*, 61 (1989) 891-896.

Foi neste contexto que se começaram a explorar os padrões de reatividade química que emergiam do parâmetro Λ . Começámos por estudar reações de transferência de eletrão em moléculas orgânicas, bem como a gama de padrões de *relações de energia-livre* (relação de k versus ΔG^0) que ISM permite explicar.⁹ ISM permitiu prever a existência de um novo tipo de relação de k versus ΔG^0 , uma *dupla região-invertida*, que nós mesmos confirmámos experimentalmente 15 anos depois, o que foi indiscutivelmente **BELO**.¹⁰ Foi um “facto novo” no contexto das aplicações de ISM ao estudo das reações de transferência de eletrão (Figura 3.4), mas sem o impacto da *região-invertida*.

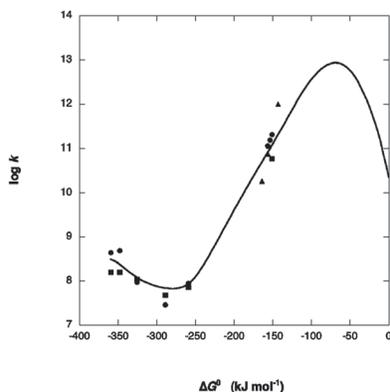


Figura 3.4 Constantes cinéticas, k ($\log k$), em função da energia de reação, ΔG^0 , para reações de recombinação em pares iônicos entre hidrocarbonetos aromáticos e o radical anião de fumaronitrilo em heptano e em ciclohexano (\square), em dióxido de carbono supercrítico (\odot) e em outros fluidos supercríticos (Δ). Representa-se a cheio a curva teórica estimada por ISM com $\Lambda=290 \text{ kJ mol}^{-1}$ e dados estruturais referidos na referência da nota 5: $f_r=f_p=4,8 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $l_r+l_p=2,7 \text{ \AA}$ e $n^\ddagger=1,8$. Trata-se da *dupla região-invertida*. Figura reproduzida da referência da nota 25, p. 468, com permissão de Elsevier.

⁹ ARNAUT, L.G.; FORMOSINHO, S. J. – Free-Energy Relationships in Organic Electron Transfer Reactions, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 233 (1991) 209-228.

¹⁰ SERPA, C.; GOMES, P. J. S.; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J.; PINA, J.; SEIXAS DE MELO, J. – Electron Transfer in Supercritical Carbon Dioxide: Ultraexothermic Charge Recombination at the End of the ‘Inverted Region’, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 5014-5023.

Recordando o que escrevi em obra de 2007, «na segunda fase de ataque de ISM ao tema das reações da transferência de eletrão, e já com a colaboração de Luís Arnaut, encontro-me um dia a colocar em gráfico um estudo da variação da constante de velocidade de reação (k) com a energia de reação (ΔG^0) e, surpreendentemente, verifiquei que obtinha uma *dupla região-invertida*, a que na altura chamei uma “curva em camelo” pelas duas bossas que revelava. O estudo de tal curva foi um fruto accidental do valor de Λ utilizado, mas era algo que se descobriria ou hoje ou amanhã. Não me marcou a memória o facto de estar a utilizar aqueles parâmetros, pelo que se trataria de um estudo mais sistemático, com um conjunto diversificado de valores, para encontrar os padrões de reatividade que ISM proporciona. No dia seguinte mostrei ao Luís o resultado teórico e passámos a procurar alguns resultados experimentais, já existentes na bibliografia científica, que se aproximassem desse padrão. Havia uns resultados antigos de Kadhum e Salmon sobre ligação de eletrões solvatados a compostos aromáticos. Tratou-se de uma retrovisão de dados existentes e não de uma verdadeira previsão, que nasce, desde início, como uma seleção, guiada pela teoria, dos sistemas a estudar. Mesmo assim, toda a nova perspectiva de padrões de reatividade proporcionado pelo nosso modelo e a previsão da dupla região-invertida, com a respetiva retrovisão racionalizadora de dados antigos, foram publicadas em 1991.

Quando comparamos os tempos de desenvolvimento da teoria de Marcus e o do modelo ISM [...] verificamos que o nosso modelo demorou o dobro a desenvolver-se até uma formulação satisfatória. Em parte, pela maior complexidade de ISM quando comparado com TM [— 7 parâmetros estruturais em ISM versus 3 na TM, dois explícitos, ΔG^0 e $\Delta G(0)^\ddagger$, e um implícito através da relação quadrática. Por outro lado, por ter um âmbito de aplicação muito mais vasto, nomeadamente para reações de transferência de átomos]. Não tivéssemos nós abandonado por cerca de dois anos o domínio da

transferência de elétrons, teríamos alcançado no mesmo tempo que o Prof. Marcus o desenho de uma previsão arriscada para ISM. Todavia, o que se verifica é que a confirmação experimental da previsão da “dupla região-invertida” demorou metade do tempo que levou à comunidade científica a encontrar, de forma clara, a “região-invertida” de Marcus.

A situação ideal, como referiu um dia o Prof. Roald Hoffmann, é que sejam os outros cientistas a mostrar que as nossas ideias estão certas. Tal implica, porém, que outros cientistas acreditem nas nossas ideias, e depois que tenham nelas uma fé pessoal que lhes permita persistir na busca da previsão por muitos anos. Nestas condições, também não nos restava outro caminho senão o de sermos nós mesmos a fazer esta verificação. Mas também em larga medida esta possibilidade é fruto de termos um grupo de investigação que concilia o caráter experimental e o teórico. Só o meu grupo de investigação domina suficientemente o ISM, tem fé na sua validade e esperança na confirmação da sua veracidade. Neste enquadramento, é de relevar o facto de, mercê de uma eficaz “engenharia paralela”, ao cabo de vinte anos de duros esforços e muitas lutas, termos conseguido conquistar um profundo e eficaz esclarecimento sobre as reações de “transferência de átomos”, “transferência de elétrons” e “transferência de prótons” sem e com efeitos da ligação de hidrogénio»¹¹.

Padrões nas relações de energia-livre em transferência de elétrons

De 2 de Março a 2 de Junho de 2013 a Fundação Calouste Gulbenkian promoveu na sua sede em Lisboa, a exposição “360°.

¹¹ FORMOSINHO, S. – Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois, pp. 352-353.

Ciência Descoberta” tendo como comissário científico o Prof. Henrique Leitão. Tratou-se de «uma exposição sobre *ciência* — não sobre os descobrimentos em geral». Na obra que veio a lume sob a forma de catálogo e de textos da exposição, realça o seu Comissário a mudança de conceção dos historiadores da ciência a respeito da história científica da Europa no período pós-medieval. Os grandes avanços teóricos continuam a ser importantes, bem como o papel dos “grandes génios”, mas há que libertar a história destes estreitos limites científicos para atender igualmente às instituições, aos objetos, às práticas, à cultura material, às mentalidades, aos movimentos sociais, e à circulação e divulgação dos conhecimentos científicos bem como às conexões com a economia e atividades técnicas. «Se fosse necessário centrar em apenas um único conceito a multiplicidade de alterações que esta exposição pretende documentar, esse conceito seria seguramente o de *mudança de escala*. Já há alguns anos, o historiador francês Pierre Chaunu usou o termo “*désenclavement planétaire*” (*desencravamento planetário*) para sublinhar a súbita abertura e o alargamento, físico mas também mental, de escala verdadeiramente planetária, que as viagens oceânicas do século XV e XVI proporcionaram.»¹² A alegoria que esta descrição nos aporta para o presente objetivo também é a de uma *mudança de escala*.

A TEORIA DE MARCUS no formalismo de ISM corresponde a um Λ muito elevado, $\Lambda \gg |\Delta G^0|$; para valores correntes será $\Lambda \approx 500 \text{ kJ mol}^{-1}$. Contudo, como veremos, ISM vai contemplar uma mudança de escala, dado Λ poder assumir um contínuo de valores, tipicamente no intervalo de 100 a 500 kJ mol^{-1} .

A *região-invertida assimétrica* é apenas um dos padrões das relações de energia-livre em reações de transferência de eletrão. As

¹² LEITÃO, Henrique – Um mundo novo e uma nova ciência, em 360°. *Ciência Descoberta*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2013, p. 17.

reações envolvendo estados eletrônicos excitados de separação de carga e de recombinação de carga abarcam mais padrões (Figura 3.5): 1) região-invertida simétrica; 2) região-invertida assimétrica; 3) regime de Rehm-Weller; 4) dupla região-invertida; 5) região-invertida simétrica, precoce. A Teoria de Marcus é silenciosa em relação a todos estes padrões com exceção de 1). Já ISM de todos eles dá boa conta por ajuste de Λ , único parâmetro ajustável do modelo, tipicamente com valores entre 100 e 500 kJ mol⁻¹. Ao valor mais elevado corresponde uma separação horizontal, d , das curvas de energia potencial independente de ΔG^0 , o caso contemplado por TM.

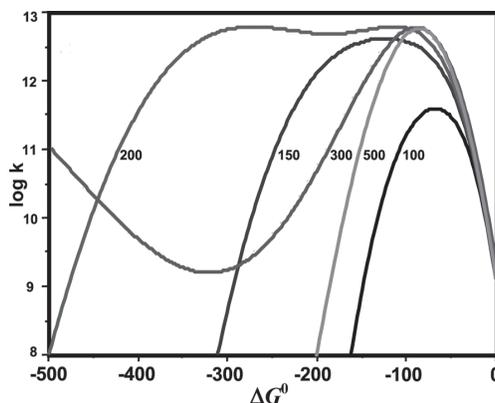


Figura 3.5. Perfis das constantes cinéticas, k ($\log k$), em função da energia de reação, ΔG^0 (kJ mol⁻¹), para reações de transferência de elétron de estados eletrônicos excitados em função dos valores de valores do parâmetro Λ (kJ mol⁻¹) de ISM, entre 100 kJ mol⁻¹ e 500 kJ mol⁻¹. Figura reproduzida da referência da nota 25, p. 470, com permissão de *Elsevier*.

«As dificuldades da Teoria de Marcus a respeito da assimetria da “região-invertida” foram bem explicadas quando as suas hipóteses explicativas foram incorporadas num formalismo mecânico-quântico, o da *golden rule*. Este formalismo é correto e o seu êxito depende da escolha criteriosa dos cinco parâmetros ajustáveis que contém.

Para diminuir a flexibilidade do modelo, alguns dos parâmetros são provenientes da TM. Todavia, mesmo nestas condições a nova teoria TM-quântica tem dificuldades em explicar o regime de Rehm-Weller para reações bastante exotérmicas [...] e o caráter simétrico da região-invertida, explicado de forma tão simples e sugestiva pela TM-clássica. Foi nesta área e para o regime de Rehm-Weller que um grupo francês, Patrice Jacques e Manuel Dossot, aplicou com êxito o ISM à racionalização dos seus dados experimentais¹³ e deparou com inúmeras dificuldades para a publicação dos seus artigos¹⁴. Mas será tema a retomar em capítulos subsequentes.

Perante a gama de valores de Λ acima reportados, podemos prosseguir a alegoria. TM corresponde aos Λ mais elevados, como se fosse um navio demasiado pesado para uma navegação à vela. Fica remetido a uma navegação costeira, de pequenos percursos. Já ISM dispõe de uma frota de navios bem mais diversificada; uns iguais ao da flotilha de Marcus, mas outros bem leves, adaptados a uma navegação à vela, em ordem à escala da navegação oceânica.

A eletrofilicidade de Parr

Como escrevemos num dos artigos que publicámos sobre ISM, de um modo metafórico pretendemos conhecer não só a estrutura e a tetónica da reacção química, mas também o urbanismo do conceito de família de reacção, temática que retomaremos no Capítulo 5. E ISM pode satisfazer um tal desiderato, pois combina a perspectiva

¹³ DOSSOT, M.; JACQUES, P. – Intrinsic Rate Constants k_{et} of Photoinduced Electron Transfer between Anthracene Derivatives and Aromatic Donors: Does the Intersecting-State Model Challenge *Marcus* Theory When Confronted with an Archetypal Set of Data?, *Helv. Chim. Acta*, 84 (2001) 3446-3455.

¹⁴ FORMOSINHO, S. – Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois, p. 183.

qualitativa das relações entre estrutura e reatividade com a visão quantitativa das velocidades de reação.

O modelo ISM com o seu conceito de ordem de ligação no estado de transição, n^\ddagger , contém a proposta que na reação $A+BC \rightarrow$, entre os átomos A, B ou C poderia haver uma transferência parcial de elétrons que contribuiria para uma estabilização energética dessa mesma espécie molecular, $\{A-B-C\}^\ddagger$. Como bem refere Robert Parr, ao tempo ainda não havia uma resposta clara para este problema. Este químico teórico americano seguiu uma sugestão de Maynard e colaboradores¹⁵: o quadrado da *eletronegatividade* dividido pela *dureza* de um ligando mede a sua capacidade para se “embeber” (“soak up”) de elétrons.

Com base na Teoria da Funcional Densidade (*density functional density*, DFT), em 1999 Parr *et al.* provou a validade desta sugestão. Assim desenvolveu o conceito de *eletrofilicidade*, que se revelou como a medida adequada para a ordem de ligação, n^\ddagger , em ISM.¹⁶ O *potencial químico*, μ , o negativo da eletronegatividade proposta por Robert Mulliken, caracteriza a tendência que os elétrons têm para escapar de um dado sistema molecular. O potencial químico é medido pela soma da energia de ionização, I_p , e da afinidade eletrônica, E_A , de um átomo A, $\mu_{el} = -(I_p + E_A)$. A *dureza química*, η_{el} , mede a resistência que um sistema oferece à alteração do seu número de elétrons, $\eta_{el} = (I_p - E_A)$, por ganho ou perda de elétrons. Dado que a energia de ionização é sempre superior à afinidade eletrônica, η_{el} é sempre um número positivo. Parr define a eletrofilicidade, m , em termos da relação entre o potencial químico e a dureza química,

¹⁵ MAYNARD, A.T.; HUANG, M.; RICE, W.G.; COVEL, D. G. – Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 95 (1998) 11578-11583.

¹⁶ PARR, R. G.; SZENTPÁLY, L. v.; LIU, S. – Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1922-1924.

$$m = \frac{\mu_{el}}{\eta_{el}} = \frac{I_P + E_A}{I_P - E_A}$$

No formalismo de ISM, igualamos m à ordem de ligação total no estado de transição. Dado que n^\ddagger é a ordem de ligação para uma ligação química, e há duas ligações no estado de transição $\{A-B-C\}^\ddagger$, então $m=2n^\ddagger$.

Em 2002 saiu a nossa primeira publicação com cálculos absolutos para constantes de velocidade, k , para reações de transferência de prótons¹⁷ e no ano seguinte para transferência de átomos¹⁸. Ao fim de 16 anos alcançámos o desiderato inicial, o que foi indiscutivelmente **BELO**. Mas foi um belo que desencadeou uma sucessão de belos, como se fosse uma reação em cadeia.

Alcançado o objetivo dos *cálculos absolutos*, o resto vem na sua sequência lógica, em harmonia. Trata-se, pois, de uma sucessão de belos em harmonia e consistência. Logo é **SUBLIME**. Veremos seguidamente alguns destes “belos” numa sucessão de imagens que buscam uma experiência estética de “verdade”.

Desde os artigos iniciais de 1935 sobre a Teoria do Estado de Transição decorreram 67 anos, isto é, três gerações científicas, para no contexto desta teoria se produzirem cálculos absolutos de constantes de velocidades de reações cinéticas elementares. Este largo arco temporal revela que não estávamos a lidar com um problema trivial. Mas permite-nos ter suficiente distância para olhar com a necessária perspetiva a meta alcançada.

¹⁷ BARROSO, Mónica; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – Intersecting-State Model Calculations on Fast and Ultrafast Excited-State Proton Transfers in Naphthols and Substituted Naphthols, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 154 (2002) 13-21.

¹⁸ ARNAUT, L. G.; PAIS, A. A. C. C.; FORMOSINHO, S. J.; BARROSO, Mónica – Absolute Rate Calculations for Atom Abstractions by Radicals. Energetic, Structural and Electronic Factors, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 5236-5246.

DESDE JÁ CONCENTREMO-NOS nas reações de transferência de átomos-H. A eletrofilicidade m é normalmente estimada pela combinação dos valores da energia de ionização e afinidade eletrônica dos átomos A, B e C do estado de transição que maximiza o valor de m , pois é o que conduz à maior estabilização de TS e portanto à menor barreira de energia.

Vamos recordar este passo de gigante de ISM. «A solução completa a este respeito só foi descoberta por Luís Arnaut, nos inícios de 2002, quando estima $m=2n^{\ddagger}$ em termos do “parâmetro de eletrofilicidade de Parr”, publicado cerca de um ano antes. [...] Todavia, trata-se de um grande e imprescindível passo na senda da operacionalização da teoria. Esta descoberta resultou de se ter verificado que o índice de Parr variava correntemente entre 1 e 2, o que era o requerido para $m=2n^{\ddagger}$. Nesta ocasião passou a ser possível o cálculo de constantes-absolutas de reação para a abstração de átomos.

Na segunda semana de Fevereiro de 2003, Luís Arnaut visitou Casey Hynes em Paris. Hynes apontou que m devia ser 1 nos reagentes e nos produtos e só ser superior à unidade no estado de transição. A inclusão desta correção formal altera as constantes cinéticas no máximo por um fator de 2 vezes, mas está conceptualmente mais correta.

Em suma, ao longo da sua história, o modelo ISM evoluiu de uma visão inicial de *intersecting-state model* aplicável a transferência de eletrões e transferência de energia, para um modelo de *interaction-state model* aplicável a transferência de átomos e a transferência de protões; uma “interação” ao longo do caminho de reação!

Esta clarificação de conceitos foi fruto de um questionamento dos *referees* apresentado em Dezembro de 2002, a propósito do artigo submetido ao *J. Chem. Phys.* em Junho de 2002. Não constituiu uma verdadeira dificuldade a vencer, mas levou à separação do modelo inicial em dois modelos diferentes, se bem que com uma raiz comum, a do “critério geométrico” que proporciona a barreira de energia

correta para todos os tipos de processos e de reações. Deu-se deste modo a verdadeira transição entre um modelo de *interseção de estados* e um modelo de *interação de estados*.¹⁹

Os dois formalismos ISM conduzem à mesma barreira de energia para reações simétricas e têm os mesmos limites para reações muito endotérmicas ou muito exotérmicas. Para casos intermédios as diferenças são pouco apreciáveis. Embora os dois modelos ISM conduzam a resultados muito semelhantes, só o modelo interativo consegue representar o perfil energético ao longo de toda a *coordenada de reação*. Acresce ainda que este modelo já havia sido desenvolvido a partir de expressões analíticas sem parâmetros ajustáveis em 1998,²⁰ logo sem o parâmetro Λ , e o acordo alcançado para uma variedade de reações químicas é excelente. Entenda-se que o cálculo de constantes cinéticas, k , sem utilização de “parâmetros ajustáveis” é feito sem recurso a dados cinéticos. Os parâmetros utilizados no cálculo são provenientes de dados empíricos espectroscópicos, termodinâmicos, eletroquímicos e estruturais.

A Tabela 3.1 apresenta os cálculos por métodos *ab initio* da mecânica quântica e por ISM das barreiras de energia de um conjunto de reações elementares, algumas delas envolvendo átomos com eletrões não-ligantes e por conseguinte com valores de energias de ionização, I_p , relativamente baixos e afinidades, E_A , mais elevadas, conduzindo por isso a valores de m bem superiores à unidade. O acordo numérico é globalmente bastante bom. A Figura 3.6 ilustra a boa correlação entre os dois modos de cálculo de barreiras de energia numa gama que vai até aos 80 kJ mol⁻¹.

Todavia, não é apenas o valor das barreiras de energia das reações que devemos avaliar. As reações químicas correntemente apresentam

¹⁹ FORMOSINHO, S., “Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois”, pp. 136-137.

²⁰ PAIS, A. A. C. C.; ARNAUT, L.G.; FORMOSINHO, S. J. – H-atom Abstractions: Activation energies, bond lengths and bond-orders, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1998) 2577-2584.

uma dependência elevada da *temperatura* (T) do meio onde ocorrem. Há pois que avaliar também o desempenho de ISM a respeito da variação das constantes de velocidade de reação, k , com T .

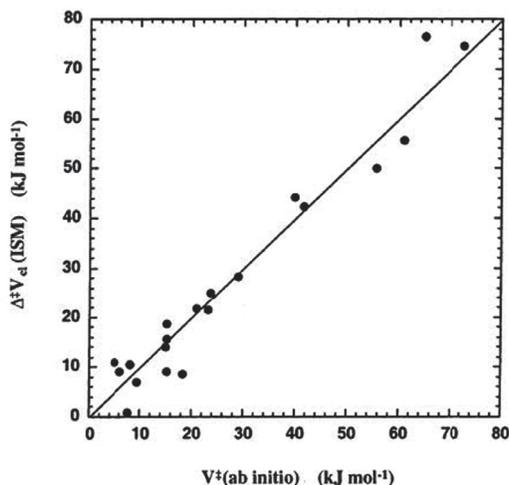


Figura 3.6. Correlação entre os valores das barreiras de energia clássicas (kJ mol^{-1}) calculadas por ISM ($\Delta^{\ddagger}V_{cl}$) e os estimados através de cálculos de superfícies de energia potencial (V^{\ddagger}) para reações elementares da Tabela 3.1 e outras reações semelhantes. O coeficiente de correlação é 0,976, a inclinação da reta de correlação é 1,03 e a interseção na origem é de $-1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. A reta traçada é a correlação ideal, de inclinação 1 e interseção na origem igual a 0. Figura reproduzida da referência da nota 18 com permissão de *American Chemical Society*.

Como se ilustra na Figura 3.7 para a reação entre uma molécula de metano (CH_4) e um átomo H, é excelente o acordo entre a variação com a temperatura da constante cinética, k , para um conjunto diferenciado de experiências numa gama entre temperaturas expressas em graus Kelvin de 298 K a 2000 K. Estes valores são equivalentes a temperaturas na escala de Celsius, a que usamos no dia a dia, a uma variação de k entre 25 C e um pouco acima de 1700 C.

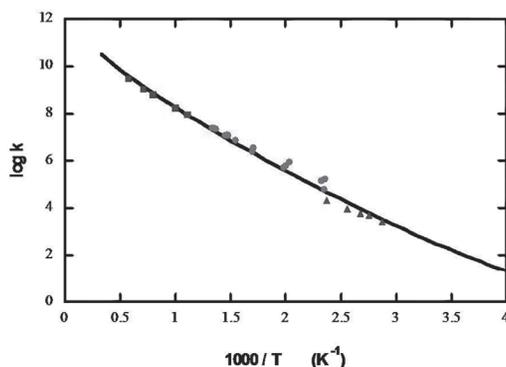


Figura 3.7. Variação da constante de velocidade de reação da reação $\text{H}+\text{CH}_4\rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3$ numa escala logarítmica, $\log k$, em função do inverso da temperatura T expressa em graus Kelvin, para três conjuntos de experiências de três grupos de investigação. Dados da referência da nota 18.

Tabela 3.1 Comparação entre as barreiras de energia de reações elementares calculadas por métodos *ab initio* de mecânica quântica (ΔV_{cl}^\ddagger) e por ISM (ΔV_{cl}^\ddagger); (dados coligidos da Tabela 2, referência da nota 18).

Reação	mecânica quântica		ISM	
	$\Delta V_{cl}^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	método	m	$\Delta V_{cl}^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$	41,5	CCSD(T)	1	42,3
$\text{CH}_3+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_3$	72,4	PMP4	1	74,6
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_6\rightarrow\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_2\text{H}_5$	64,9	PMP2	1	76,4
$\text{O}+\text{CH}_4\rightarrow\text{OH}+\text{CH}_3$	55,6	PMP4	1,349	50,0
$\text{Cl}+\text{CH}_4\rightarrow\text{HCl}+\text{CH}_3$	28,9	MP2/SAC	2,161	28,4
$\text{NH}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{NH}_3+\text{H}$	39,8	CCSD(T)	1,154	44,2
$\text{H}+\text{HCl}\rightarrow\text{H}_2+\text{Cl}$	21,0	MRCI+Q	1,773	21,7
$\text{OH}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	23,5	CCSD(T)	1,327	25,1
$\text{H}+\text{SH}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{SH}$	15,1	QCISD(T)	1,572	15,6
$\text{H}+\text{SiH}_4\rightarrow\text{H}_2+\text{SiH}_3$	23,2	G2//QCISD	1,418	21,5

Outra medida indireta das velocidades de reação é a sua energia de ativação, E_a . ISM consegue dar boa conta de energias de ativação de abstrações-H numa gama até 60 kJ mol^{-1} (Figura 3.8). Estão con-

templadas 100 reações que compreendem uma grande variedade de quebra de ligações químicas: HH, CH, SiH, GeH, SnH, NH, PH, AsH, OH, SH, HF, HCl, HBr e HI. Quase todas as energias de ativação estão dentro da gama dos 60 kJ mol⁻¹. Para este conjunto de dados o erro médio em que ISM incorre é de 4 kJ mol⁻¹ com um desvio padrão de 5 kJ mol⁻¹. Recorrendo ao mesmo conjunto de dados estruturais, talvez mais elucidativo seja a comparação com o modelo BEBO, modificado por Gilliom²¹, que conduz a um erro médio de 6.6 kJ mol⁻¹ e a um desvio padrão de 9 kJ mol⁻¹. Daqui decorre que ISM conduz a valores de E_a de maior confiança que o modelo BEBO.

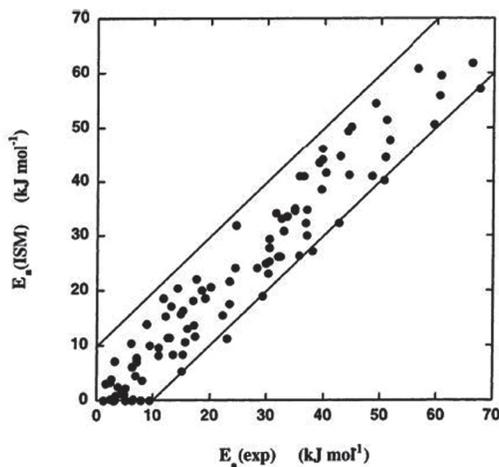


Figura 3.8. Correlação entre as energias de ativação, E_a (kJ mol⁻¹), calculadas via ISM e os valores experimentais para reações de abstração de átomos H. Figura reproduzida da referência da nota 18 com permissão de *American Chemical Society*.

A associação de ISM com a Teoria do Estado de Transição (TST) permite estimar valores absolutos para as constantes de velocidade, k_{ISM} , de reações elementares que comparam bem com os va-

²¹ GILLIOM, R. D. – Activation-energies from bond-energies-modification, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8399-8402.

lores experimentais, k_{exp} , numa gama de 16 ordens de grandeza (Figura 3.9). Os cálculos são efetuados exclusivamente a partir do seguinte conjunto de dados de reagentes e produtos: massa dos átomos, comprimentos de ligação, frequências de vibração e energias de dissociação das ligações reativas, energias de ionização e afinidade eletrónica dos radicais. A simplicidade do método permite perceber como cada propriedade do reagente ou do produto influencia as velocidades das reações de transferência de átomos. Também, deste modo, ISM permite estabelecer uma associação entre a reatividade de um sistema com a de outros com ele relacionados.²²

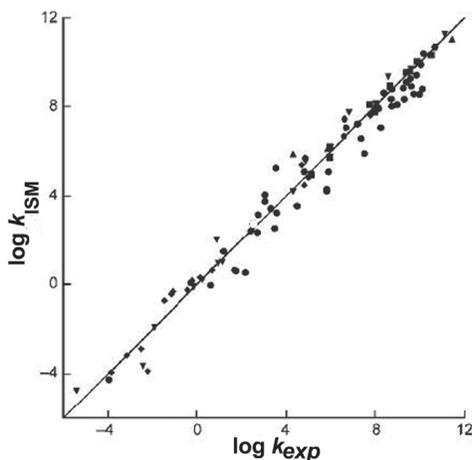


Figura 3.9 Correlação entre as constantes de velocidade k ($\log k$) calculadas via ISM e os valores experimentais para: • reações de abstração-H; ■ abstração-H em sistemas com ligações de hidrogénio; Δ abstração de átomos H e transferência de prótons; \diamond transferência de grupos CH_3 ; \circ transferência de átomos-H em catálise enzimática. Figura reproduzida da referência da nota 22 com permissão de Wiley-VCH.

Igualmente relevante é a verificação da dependência com a temperatura T das constantes cinéticas, k_{ISM} , para reações elementa-

²² ARNAUT, L.G.; FORMOSINHO, S. J. – Understanding chemical reactivity: The case for atom, proton and methyl transfers, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 6578-6587.

res, $H + HX$, que envolvem átomos de halogéneos (F, Cl, Br, I, Figura 3.10). Mais uma vez as constantes cinéticas experimentais são muito bem reproduzidas por TST+ISM, abarcando mesmo as variações com a temperatura por cerca de 30 ordens de grandeza na reação $I + H_2$. Todos estes sistemas tem valores de m semelhantes, pelo que as diferenças nas energias das ligações XH controlam as diferenças verificadas. O bom desempenho de ISM não resulta de nenhuma escolha judiciosa de parâmetros ajustáveis ou por uma compensação de erros, pois todos os detalhes dos sistemas são traduzidos pelos cálculos.

Um caso interessante e elucidativo sobre os mecanismos de reação é a reação entre o iodo molecular e o hidrogénio molecular. Max Bodenstein estudou extensivamente este processo nos finais do século XIX e considerou-o uma reação biomolecular.²³ Todavia, em 1959, John Sullivan detetou a presença de radicais livres no sistema a 600 K e propôs um mecanismo de reação em cadeia.²⁴ Outro mecanismo alternativo contempla a formação de um estado de transição linear tetra-atómico $\{I-H-H-I\}^\ddagger$ na etapa determinante da velocidade de reação, o passo lento.

Na realidade todos estes mecanismos concorrem entre si. Embora os sistemas de cloro, bromo e iodo sejam homólogos, cineticamente são distintos na sua reação com o hidrogénio. A Tabela 3.2 apresenta os cálculos de ISM para as barreiras de energia das reações nestes diferentes mecanismos que revelam a reação com o iodo a processar-se predominante pelo *processo bimolecular*, enquanto nas reações com o cloro e o bromo predomina o mecanismo de *reação em cadeia*.²⁵

²³ BODENSTEIN, M. – Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, *Z. Phys. Chem.*, 13 (1894) 56; Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. II, *Z. Phys. Chem.*, 29 (1899) 295.

²⁴ J. H. Sullivan, “Rates of reaction of hydrogen with iodine”, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1292-1300.

²⁵ ARNAUT, L.G.; FORMOSINHO, S. J.; BURROWS, H. D. – *Chemical Kinetics. From molecular structure to chemical reactivity*, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 295-305.

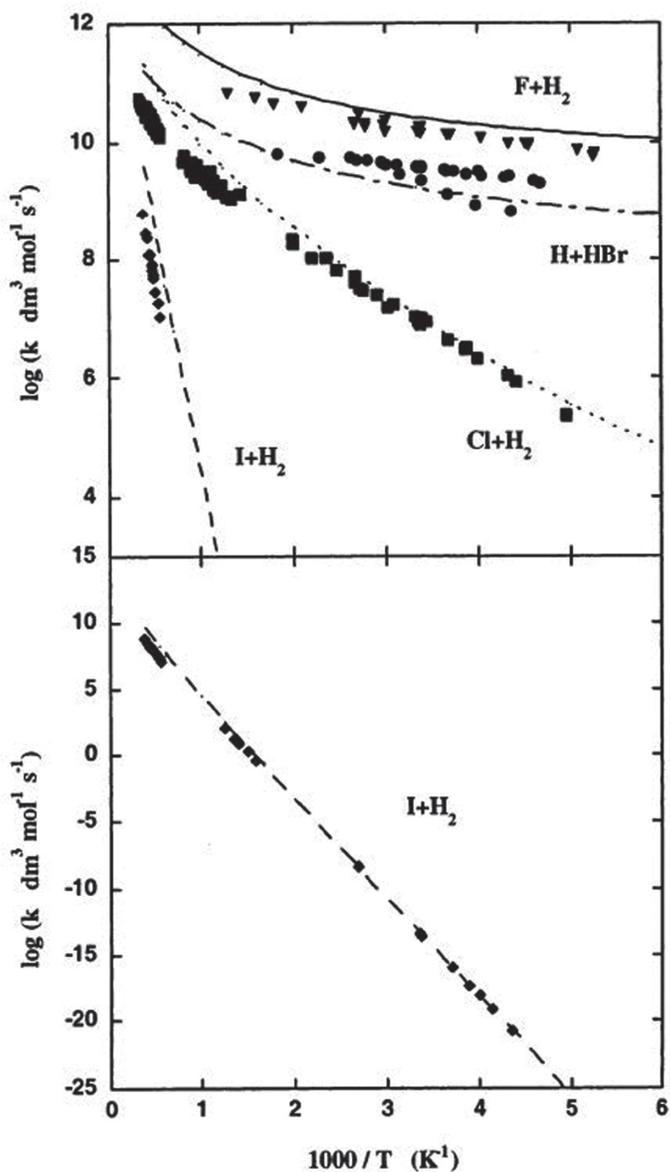


Figura 3.10 Variação da constante de velocidade de reação numa escala logarítmica, $\log k$, da reação $\text{H} + \text{HX}$, sendo X um átomo de um elemento halogéneo, em função do inverso da temperatura T expressa em graus Kelvin. Figura reproduzida da referência da nota 18 com permissão de *American Chemical Society*.

Mecanismos para a reação entre I ₂ e H ₂		
Biomolecular	reação em cadeia	TS linear
I ₂ +H ₂ → 2HI	I ₂ → 2I	I ₂ ⇌ 2I (rápido)
	I+H ₂ → HI+H	I+H ₂ ⇌ H ₂ I (rápido)
	H+I ₂ → HI+I	I+H ₂ I ⇌ 2HI (lento)

Tabela 3.2. Cálculos de ISM para as energia de ativação (kJ mol⁻¹) para as reações X₂+H₂.

Reação	E _a reação cadeia	barreira da reação biomolecular, E _{bimol}	E _{bimol} - E _a
Cl ₂ +H ₂	141	170	29
Br ₂ +H ₂	170	178	8
I ₂ +H ₂	213	205	-8

O EXEMPLO PARADIGMÁTICO da reação entre o iodo e o hidrogénio moleculares leva-nos a uma questão epistemológica em ciência. E prende-se com o *falsificacionismo* de Karl Popper — “Todos os cisnes são brancos”, nunca é possível provar a universalidade desta asserção. Contudo, basta encontrar um “cisne negro” para a falsificar. Em *Imprimatur da Ciência* referi que os cientistas praticantes têm em mente o falsificacionismo de Popper mas não o seguem. Essencialmente por duas razões. Primeiro, porque a prova da falsificação não tem um valor absoluto e pode vir a ser superada posteriormente. Por exemplo, a explicação de Sutin para evitar a falsificação de TM pela região de Rehm–Weller, ou o facto de a reação anómala Co_(aq)^{2+/3+} seguir um outro mecanismo que não o da simples reação de troca de eletrão. Segundo, porque o abandono de uma teoria pelo simples aparecimento de uma prova que a falsifica, faria perder todo o esforço de uma comunidade e o conjunto de interpretações que ele proporciona.

Todavia, apresentei uma exceção, o caso dos mecanismos das reações químicas. Basta encontrar um facto que não esteja de

acordo com o mecanismo proposto para este ser abandonado e um novo apresentado. O exemplo histórico escolhido foi precisamente da reação I_2+H_2 . A razão de fundo é que um mecanismo é uma proposta teórica que só diz respeito a uma dada reação, pelo que o seu abandono não afeta outros domínios científicos.²⁶

Perante o estudo acima apresentado há que fazer notar que Bodenstein continua a ter razão, tal como Sullivan, mas o primeiro mais do que o segundo. Tudo isto nos leva à problemática da *confiança* e da *dúvida* em ciência. Como referiu o editor da Polanyi Society, Phil Mullins: «A consagração da *dúvida* como a porta de entrada para a verdade, tem servido principalmente, no período moderno, para minar as crenças tradicionais e os fundamentos fiduciários de pesquisa. Porque a ciência, no início, resistiu às tradições da Igreja Católica Romana, todas as *tradições* passaram a ser vistas como a antítese de uma pesquisa criteriosa»²⁷.

Recordemos, porém, que a ciência moderna nasceu no seio de uma matriz cultural judeo-cristã europeia com base numa *confiança* na inteligibilidade do universo, acessível ao homem por ser feito à imagem e semelhança de Deus. Epistemologicamente a ciência moderna viu-se no pólo oposto, baseada na “*dúvida metódica*”, no *ceticismo* sistemático. Essencialmente o cultivo da crítica no pensamento filosófico para encontrar a verdade, surgiu com Descartes e prosseguiu como um combate ao dogmatismo eclesiástico e aos processos censórios da escolástica da Universidade Medieval.

²⁶ FORMOSINHO, S. – *O Imprimatur da Ciência, Das Razões dos Homens e da Natureza na Controvérsia Científica*, Coimbra Editora, Coimbra, 1994, pp. 33-35.

²⁷ MULLINS, Phil – Bible Study, Critical Thinking and Post-Critical Thought: Cultural Considerations, em *Critical Thinking and the Bible in the Age of the New Media*, Charles M. Ess (ed.). Lanham, MD: University Press of America, 2004: 269-290; p. 276.

Recordo que "pós-crítica" foi a expressão de Michael Polanyi para a viragem que acreditava ser necessária ocorrer na tradição do pensamento científico e do pensamento em geral. Propõe que a *base* para a atividade cognitiva se encontra no *alicerce tácito* do conhecimento explícito. O cabeçalho da *Polanyi Society* traduz bem o pensamento do seu mentor: «O acordo *tácito* e as paixões intelectuais, a partilha de uma língua e de uma herança cultural, a filiação a uma comunidade que pensa do mesmo modo: tais são os impulsos que moldam a nossa visão da natureza das coisas em que nos apoiamos para dominarmos as próprias coisas. Qualquer inteligência, mesmo crítica e original, tem de operar dentro de uma tal *moldura fiduciária*».²⁸

Em suma, o pêndulo da ciência oscila entre a *confiança* e o *criticismo*. Mas quando a nossa confiança vence o criticismo da comunidade científica merece celebração, como a da Figura 3.11.

²⁸ POLANYI, Michael – *Personal Knowledge. Towards a Post-Critical Philosophy*, Routledge & Kegan Paul, London, 1958, ed. compulsada paperback 1973, p. 266.

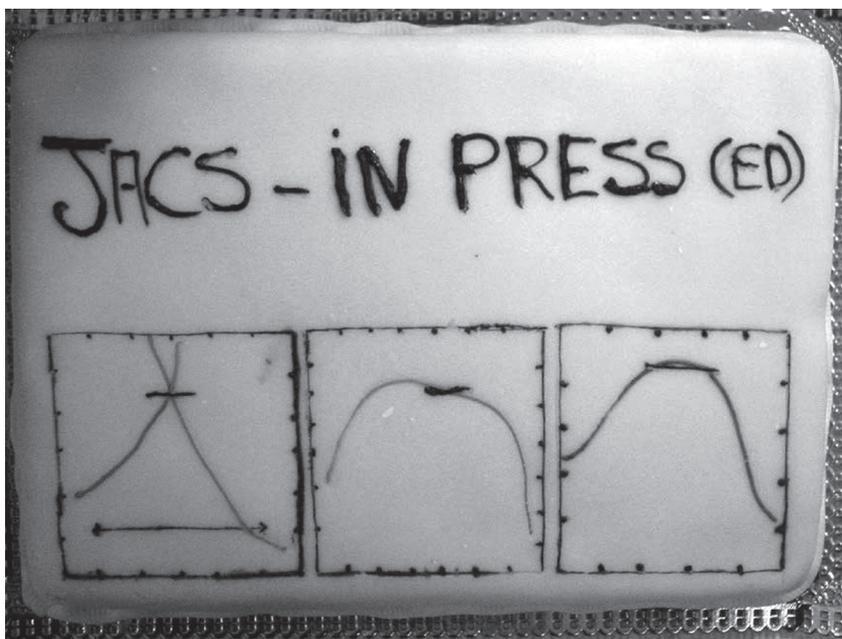


Figura 3.11. Bolo quando festejamos a aceitação no *J. Am. Chem. Soc.* do artigo da referência 18.

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 4

AS TRADIÇÕES TEÓRICAS DA REATIVIDADE QUÍMICA

Os programas de investigação da reatividade química ao longo de mais 200 anos de história desenvolveram pelo menos três tradições de investigação. Uma é a dos processos de quebra e formação de ligações químicas e dos modelos unidimensionais de curvas de energia potencial. Esta tradição interligou-se com o conceito das Superfícies de Energia Potencial (*potential-energy surface*, PES) que remonta a 1914, devido a René Marcelin. A segunda está baseada no papel dos fatores de Franck–Condon, devido à sobreposição das funções de onda vibracionais das moléculas de reagentes e produtos. Um modo equivalente de levar em conta tais fatores é o processo de mecânica quântica de *efeito túnel* de modos vibracionais, temática que aprofundaremos no Capítulo 7. A terceira tradição proveio do Prof. Rudolph Marcus com a sua proposta da reorganização do solvente ao redor de espécies eletricamente carregadas.

É no *carrefour* da ciência que estas tradições circulam, mas nas suas vias de saída entrecruzam-se, misturam-se, fertilizam-se, conferindo imagens únicas de enorme beleza cognitiva. Central neste *carrefour* encontra-se ISM.

Transferência de próton em estados eletrônicos excitados

Vamos regressar às reações de transferência de próton, mas agora em estados eletrônicos excitados, o que nos leva ao tema da ação da *luz* em química. No decurso do nosso tema, a primeira modificação a levar em consideração é o papel da energia eletrônica, E_e , na eletrofilicidade, m , dos sistemas. Representando I a energia de ionização e A a afinidade eletrônica, será

$$m = \frac{I - E_e + A}{I - E_e - A}$$

Igualmente se tem de tomar em conta o efeito de E_e na energia de reação, ΔG^0 . 1-Naftol é considerado um bom modelo de um foto-ácido forte no primeiro estado eletrónico singuleto excitado, S_1 . A constante cinética de transferência de próton para a água calculada por ISM é $k_H(\text{ISM})=2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ em excelente acordo com o valor experimental $k_H(\text{exp})=2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; o efeito cinético isotópico é $\text{KIE}_{\text{ISM}}=2,88$ para confrontar com o valor experimental em $\text{KIE}_{\text{exp}}=3,25$.¹

O valor estimado de $m=2,878$ em S_1 está controlado essencialmente pela eletrofilicidade do átomo-O, pelo que esta transferência de próton H^+ é praticamente uma transferência de um átomo-H. É o efeito da energia eletrônica que eleva o valor de $m=1,722$ do estado fundamental para $m=2,878$ em S_1 , e que corresponde a um decréscimo da barreira de energia em cerca de 17 kJ mol^{-1} e um aumento do valor de k_H por um fator de 500 vezes. A Figura 4.1 ilustra as constantes de transferência de próton no estado S_1 em

¹ BARROSO, Mónica; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – Intersecting-State Model Calculations on Fast and Ultrafast Excited-State Proton Transfers in Naphthols and Substituted Naphthols, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 154 (2002) 13-21.

naftol e naftóis substituídos em função de ΔG^0 , numa gama de 12 ordens de grandeza, que não verificam uma simples relação *linear* de energia-livre.

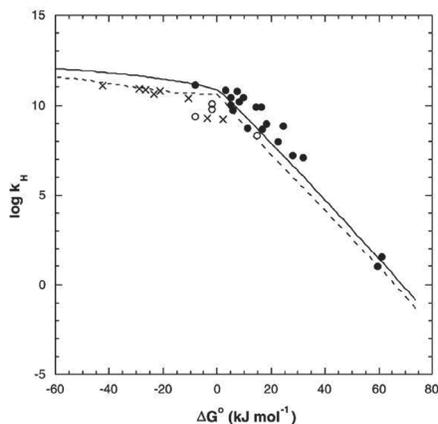


Figura 4.1 Constantes de velocidade das reações de transferência de próton no estado S_1 de naftol e de naftóis substituídos calculadas por ISM em função da energia de reação, ΔG^0 . Dados experimentais para reações em: • água; ⊙ álcoois; X acetatos. Figura reproduzida da referência da nota 1 com permissão de *Elsevier*.

A TRADIÇÃO DE INVESTIGAÇÃO que teve origem em Rudolph Marcus sobre a *reorganização do solvente* em reações de transferência de eletrão depara com algumas dificuldades, como referimos. Mas será que tal implica restringir a ação do solvente ao seu papel em ΔG^0 ?

As substâncias moleculares não existem apenas como vapores em fase gasosa; formam líquidos e sólidos a temperaturas mais baixas, o que sugere que tais moléculas se atraem umas às outras, umas mais fracamente, outras menos. As forças responsáveis por estas atrações entre moléculas — *forças intermoleculares* — designam-se por *forças de van der Waals*, em homenagem ao cientista holandês que as estudou pela primeira vez no século XIX. Embora as moléculas

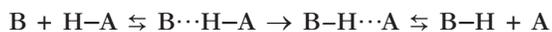
sejam eletricamente neutras, os seus eletrões podem-se acumular um pouco mais em certas zonas da molécula e faltar noutras. Isto cria forças de atração das superfícies das moléculas mais ricas em densidade eletrónica por outras zonas da superfície de outra molécula menos rica em eletrões, logo com uma densidade de carga positiva. Um interação intermolecular mais forte é a da *ligação de hidrogénio* que representaremos por... e na qual um átomo de hidrogénio liga dois átomos mais pesados, como em $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$, $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}-$, $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-$, $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}-$, etc.

No caso da água, a ligação de hidrogénio desempenha um papel muito relevante. Sem ligações de hidrogénio, nas condições ambientais os oceanos não existiriam e só teríamos vapor de água. E as árvores não seriam direitas, mas ficariam deitadas no solo como musgos.

Uma reformulação de ISM que inclui também o papel do solvente na coordenada de reação foi elaborada para levar em consideração o papel das *ligações de hidrogénio* através de um potencial proposto em 1955 por Ellis Lippincott e Rudolph Schroeder² (*LS potential*). As *ligações de hidrogénio*, que tem um caráter direcional e são mais fortes do que as ligações intermoleculares por forças de dispersão de van der Waals, assumem, como referimos, um papel essencial em algumas das propriedades da água sólida e da água líquida. Para além dos contributos de *atração* e de *repulsão* eletrostática, a ligação de hidrogénio comporta um contributo relevante de caráter *covalente*, já descrito para as ligação entre átomos por partilha de um par de eletrões. O potencial LS leva em conta estes três tipos de contributos.

Omitindo as cargas elétricas, a transferência de protão pode ser representada pela equação

² LIPPINCOTT, E. R.; SCHROEDER, R. – One-dimensional model of the hydrogen bond, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1099-1106.



A presença de complexos, $B \cdots H-A$, envolvendo ligações de hidrogénio ($H \cdots Y$) nos reagentes tem de ser tida em conta em ISM ao longo da coordenada da reação. A definição original da “ligação de hidrogénio” invoca a interação que surge entre dois átomos X e Y eletronegativos através de um átomo de hidrogénio, H, e representa-se por $X-H \cdots Y$. A interação eletrostática é o fator dominante neste tipo de ligação, $X^{\delta+}-H \cdots Y^{\delta-}$. Presentemente, o conceito é mais vasto. Abarcando, por exemplo, o complexo que se forma entre o radical CH_3 e uma molécula de água H_2O em matrizes sólidas a baixas temperaturas; a “ligação de hidrogénio” é representada por $C \cdots HO$. Propositadamente exagerámos na representação da ligação de hidrogénio para a tornar mais evidente a um leitor alheio às nomenclaturas da química.

Uma ligação de hidrogénio é vista como uma transferência de protão incipiente, pelo que a ordem de ligação no complexo não é $n=0$ mas a ordem da ligação $B \cdots H$ no complexo precursor dos reagentes. Paralelamente, nos produtos a ordem de ligação não é $n=1$ mas a ordem da ligação $H \cdots A$ no complexo sucessor. Portanto, para a transferência de protão a coordenada n é definida apenas no intervalo $[n_{H-B}, (1 - n_{H-A})]$. O modelo que foi utilizado nos cálculos de transferência de protão foi ISM na sua formulação de Interação de Estados (*interaction-state model*) para representar o perfil energético ao longo de toda a coordenada de reação.³ Também esta formulação de ISM de interação, associada com o potencial de Lippincot-Schroeder permite calcular valores das velocidades absolutas de transferência de protões, mesmo para reações em soluções líquidas, o que é indiscutivelmente **BELO**.

³ BARROSO, Mónica; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – Absolute Rate Calculations. Proton Transfers in Solution, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 591-602.

A Figura 4.2 apresenta o confronto entre os valores das constantes cinéticas k calculadas e os experimentais para uma variedade de reações de transferência de próton cobrindo cerca de 12 ordens de grandeza; a reta de correlação tem um coeficiente de correlação elevado 0,997. A Figura 4.3 apresenta uma série de perfis de energia-livre para reações de ácidos normais, como a desprotonação do ácido acético por carboxilatos, e de fotoácidos, álcoois aromáticos em água, cobrindo uma gama de 28 ordens de grandeza. Claramente os perfis de energia-livre não são lineares, dada a vasta gama de energias de reação em estudo.

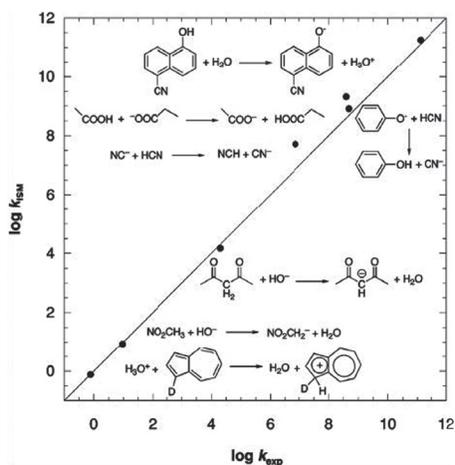


Figura 4.2 Correlação entre as constantes cinéticas k_{ISM} de transferência de próton calculadas por ISM-interação com o potencial LS para a ligação de hidrogénio e os valores experimentais, k_{exp} , corrigidos estatisticamente pelo número de locais protonados do reagente. Figura reproduzida da referência da nota 3 com permissão da *American Chemical Society*.

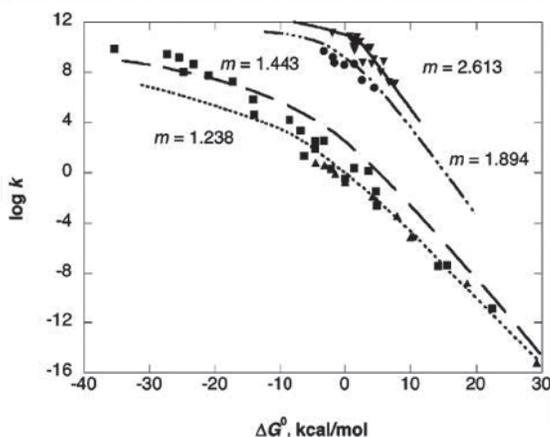


Figura 4.3 Relações de energia livre na protonação de compostos aromáticos (Δ), cetonação de enolatos (\square), ionização de ácido acético por bases de carboxilatos (\odot), e ESPT de álcoois aromáticos (∇). As linhas representam os cálculos ISM_{sc}/TST com indicação do índice de eletrofilicidade. Figura reproduzida da referência da nota 3 com permissão da *American Chemical Society*.

«Os progressos assim alcançados tornam-se mais evidentes quando comparamos estudos de 1987 e de 2005 para o ácido cianídrico, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. O ácido HCN, que é um ácido de carbono, ao contrário de todos os outros desta família, é um ácido rápido, isto é, a transferência do próton para a água é uma reação rápida. Porquê? Em 1987 argumentámos que tal deveria ser fruto de um aumento de n^\ddagger , devido a se ter envolvido uma ligação química rica em eletrões ($\text{C}\equiv\text{N}$) na coordenada de reação. Contudo, a estimativa atual de n^\ddagger para HCN mostra que este valor é típico dos ácidos de carbono. Logo, não há aumento de n^\ddagger ! O que se verifica é que este ácido, ao contrário de outros ácidos de carbono, forma uma fraca ligação de hidrogénio em água (cerca de 3 kcal/mol). Porém, esta ligação fraca é suficiente para o transformar num ácido rápido»⁴. Por outras pa-

⁴ FORMOSINHO, S. – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, p. 192.

lavras, o *modelo de interação de estados* é como uma cajadada que mata dois coelhos — o conceito da *eletrofilicidade* de Parr removeu a ambiguidade no valor de n^\ddagger para o ácido cianídrico, mas a maior reatividade deste ácido só consegue ser interpretada quando se leva em conta o papel da *ligação de hidrogénio* na coordenada de reação. Este exemplo considero-o **PITORESCO**, não pelas dificuldades cognitivas que suscitou, que no contexto de cada modelo foram desprezáveis, mas pelo progresso de interpretação qualitativa que demonstra num campo de indiscutível interesse, o das reações ácido-base.

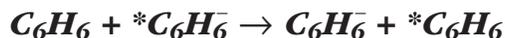
Transferência intramolecular de eletrão

Nas celebrações do centésimo volume do *Journal of Photochemistry and Photobiology*, publiquei com Luís Arnaut um artigo de aplicação de ISM às reações de transferência intramolecular de eletrão, que já abordámos no capítulo 3, a respeito dos resultados de Closs e Miller sobre a região-invertida de Marcus.

Nas aplicações de ISM às reações de transferência de eletrão em complexos de metais de transição, as ordens de ligação n^\ddagger eram as ordens de ligação metal-ligando nesses complexos, $n^\ddagger=n$. Numa reação como a transferência de eletrão entre uma molécula de benzeno e de um radical anião da mesma molécula aromática, esperar-se-ia que n^\ddagger fosse o resultado da média dos inversos

$$\frac{1}{n^\ddagger} = \frac{1}{2n_1^\ddagger} + \frac{1}{2n_2^\ddagger}$$

de n no benzeno ($n_1=1,5$) e no anião ($n_2=1,42$; a ordem de ligação diminui, porque o eletrão extra vai ocupar uma orbital antiligante)



Antes de avançarmos com o estudo desta reação, requer-se uma breve reflexão sobre orbitais atômicas e orbitais moleculares. As orbitais atômicas assumem diferentes formas; umas designadas por orbitais-*s* são esféricas, mas outras designadas por orbitais-*p* possuem dois lobos orientados ao longo de um eixo, um lobo superior e outro inferior, sendo nula a probabilidade de encontrar o eletrão entre os dois lobos, isto é, existe um *plano nodal* perpendicular ao eixo da orbital. As orbitais atômicas *s* e *p* são as mais relevantes para o presente estudo.

Na construção de orbitais moleculares em termos de orbitais atômicas há uma certa maleabilidade de interpretação. Por exemplo, na molécula de metano CH₄, como as quatro ligações C–H são todas iguais, o melhor modo de interpretar estas ligações covalentes simples é construir as orbitais moleculares da ligação C–H com base numa mistura de orbitais atômicas do átomo de carbono, uma orbital *s* e três orbitais *p*, que equivalem a quatro orbitais híbridas *sp*³. Estas orbitais vão-se sobrepor, uma a uma, com a orbital *s* de cada átomo H. A partir do átomo C, as orbitais *sp*³ orientam-se no espaço em direção aos vértices de um *tetraedro*, onde se vão localizar os átomos H. Já no caso do etileno, H₂C=CH₂, as orbitais híbridas adequadas para formar as ligações simples C–H são as orbitais *sp*², segundo uma *geometria triangular plana*; resta ainda, em cada átomo de carbono, uma orbital *p*, perpendicular ao plano das outras orbitais atômicas, designemo-la por *p_z*. Duas das três orbitais *sp*² de um átomo C vão conduzir à formação de ligações simples C–H, e a outra vai permitir a formação de uma ligação covalente CC, designada por orbital molecular σ , dada a sua distribuição no espaço se assemelhar à de uma orbital atômica *s* mas alongada segundo o eixo CC. As orbitais *p_z*, uma de cada átomo C, vão estar envolvidas na formação de uma orbital molecular de natureza π , por possuir um eixo nodal no plano da molécula, logo com dois lobos, um acima outro abaixo deste mesmo plano. A ligação dupla C=C é assim for-

mada por uma orbital molecular σ , fruto de sobreposição de orbitais atômicas sp^2 (uma de cada átomo C), e por uma orbital molecular π .

No caso da molécula de benzeno, são válidas as considerações feitas para o etileno, só que a geometria triangular plana dá lugar a uma geometria hexagonal planar. E as orbitais p_z de cada átomo de carbono vão formar orbitais moleculares π , com um plano nodal segundo o plano do hexágono. No caso da transferência de eletrão entre uma molécula de benzeno e o seu radical anião existe a possibilidade de ocorrer um mecanismo denominado de *camada-interna*, por interação das orbitais atômicas p_z do átomo de carbono, como se ilustra



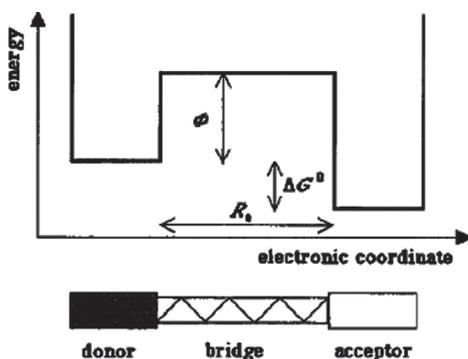
e um tal mecanismo pode conduzir a valores de $n^\ddagger=2$. Atentemos a que nesta representação, muito comum em química, se omitem átomos de carbono e de hidrogénio no anel benzénico; estão implícitos nos vértices do hexágono.

Consideremos agora um processo ET intramolecular entre um dador e um aceitador separados por um *espaçador* que não permite uma interação entre orbitais atômicas p ao longo da cadeia; por exemplo, uma cadeia de um hidrocarboneto saturado. Independentemente do rearranjo das ligações moleculares que têm de ocorrer no *dador* e no *aceitador* para alcançar o *estado de transição*, isto não basta. O eletrão tem de transitar toda a *distância* entre dador e aceitador que o espaçador impõe; distâncias que são da ordem dos Ångstrom (Å; $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$). E esse salto do eletrão dá-se por um efeito de mecânica quântica designado por *efeito túnel*; o eletrão não possui a energia suficiente para vencer a altura da barreira que se opõe ao salto, e tem de o fazer como se cavasse um túnel através do espaçador. A probabilidade dessa transição por efeito túnel, χ_R , é

bem inferior à unidade, diminuindo com a distância entre dador e aceitador, R_e , que o eletrão tem de percorrer,

$$\chi_R = -\beta R_e$$

O que demonstrámos foi que a constante β para estes processos corresponde a um efeito de túnel do electrão, não através de uma barreira no *vácuo*, mas de uma barreira estabilizada pelo *meio dielétrico* que constitui o espaçador.



Esquema de dador/espaçador/aceitador e barreira de energia a vencer por efeito túnel

A Figura 4.4 mostra o acordo que se conseguiu com esta simples interpretação para o cálculo de β em diferentes situações que abarcam transições de eletrão no vazio, onde β tem o valor mais elevado ($\beta=2.24 \text{ \AA}^{-1}$), em processos de ET intramoleculares e em matrizes rígidas, em transferência de eletrão através de monocamadas, em junções metal-dielétrico; até no caso do eletrão solvatado em soluções aquosas de hidróxido de sódio, onde se estimou o valor de β mais baixo ($\beta=0,75 \text{ \AA}^{-1}$).⁵ O acordo assim alcançado foi **PITORESCO**

⁵ ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – Theoretical Studies of Intramolecular Electron Transfer Reactions: Distance and Free Energy Dependences”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 100 (1996) 15-34.

pois conseguiu-se de uma forma muito simples racionalizar um vasto conjunto de dados da bibliografia científica neste tema.

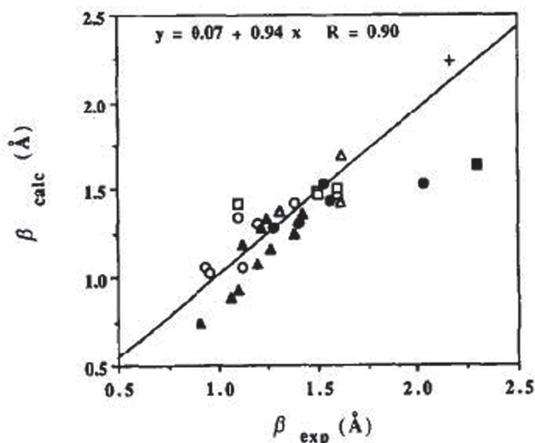


Figura 4.4 Correlação entre os coeficientes β de efeito túnel calculados e experimentais. Os pontos usados na correlação dizem respeito a ET no vazio (+), ET-intramolecular em solução (⊙), ET em matrizes rígidas (Δ), processos unimoleculares em elétrodos (Δ) e ET através de monocamadas (\square). Figura reproduzida da referência da nota 5 com permissão de *Elsevier*.

O caso dos processos de transferência intramolecular de eletrão coloca dois requisitos para se avaliar da potencialidade de ISM em tais estudos. Um primeiro diz respeito a este efeito de *distância*, R_e , dador/espaçador/aceitador. O outro leva em conta o efeito da *energia-livre* ΔG^0 nas velocidades de transferência de eletrão, e diz respeito aos perfis das relações de energia-livre. Para o caso de reações fortemente exotérmicas, a questão do aparecimento da *região-invertida*, já foi abordada no Capítulo 3. Porém, a Figura 4.5 ilustra agora esta dupla concordância para os dados de Closs e Miller, que se verificou para outros casos como o dos complexos de ruténio-trispiridilo/metil-viologénio com espaçadores alifáticos flexíveis, o que foi indiscutivelmente **BELO**.

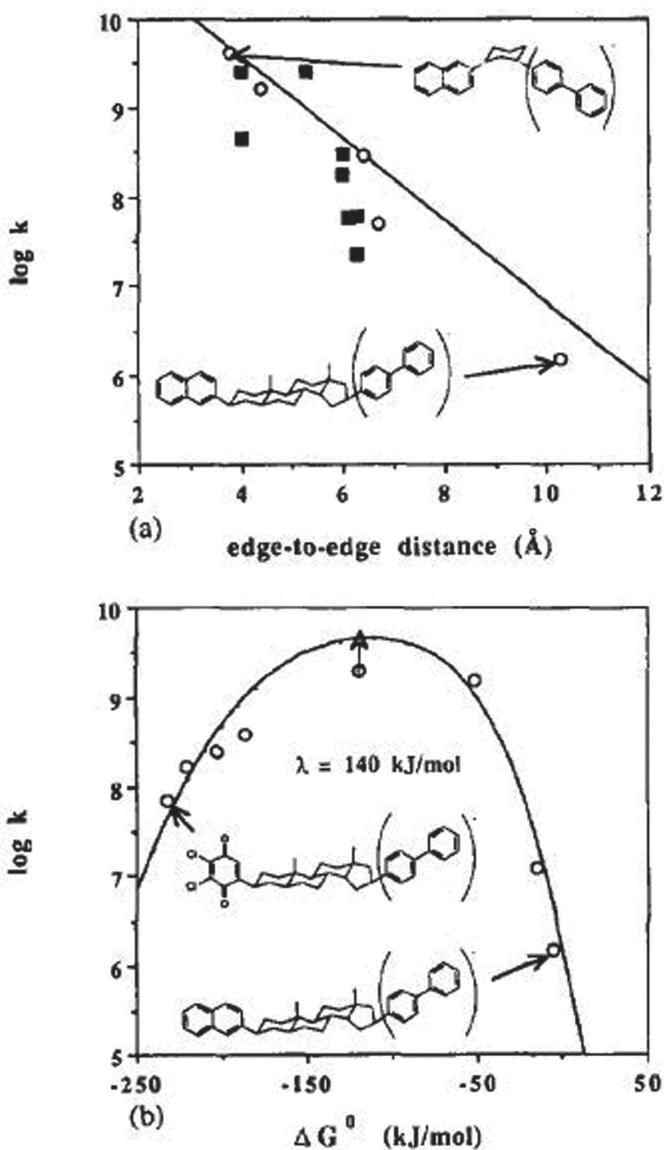


Figura 4.5 Valores calculados e experimentais da constante cinética, k , da transferência de elétron intramolecular do anião de bifenilo para aceptores aromáticos, através de espaçadores de hidrocarbonetos de cadeia circular. (a) Efeito da distância dador/aceptor. (b) Efeito da energia de reação, ΔG^0 . Figura reproduzida da referência da nota 5 com permissão de *Elsevier*.

O Ano Internacional da Luz

A Assembleia Geral das Nações Unidas proclamou 2015 como o *Ano Internacional da Luz*, para celebrar a luz como matéria da ciência, da técnica e do desenvolvimento sustentável. Em 2015, completam-se 1000 anos do “Livro de Óptica” do filósofo árabe Alhazen (Ibn Al-Haytham), os 100 anos da teoria da relatividade geral de Albert Einstein. E os 110 anos da explicação do efeito fotoelétrico, também por Einstein e que lhe valeu o Nobel da Física de 1921, anunciado no ano seguinte. Neste efeito, um *fotão* — uma partícula de luz —, ao incidir sobre metais arranca elétrons que aí se encontram se o fóton tiver energia igual ou superior à energia de remoção do elétron do metal. O termo “fotão” foi proposto pelo famoso químico Gilbert Lewis em 1926, há quase noventa anos.

Com esta proclamação, o objetivo da ONU é promover o conhecimento sobre o papel essencial que a luz desempenha nas nossas vidas e assinalar algumas datas científicas importantes, que coincidentemente fazem aniversários “redondos” nessa altura. Para além das datas acima referidas, celebram-se os 200 anos da teoria ondulatória de Augustin-Jean Fresnel que foi um aperfeiçoamento da teoria formulada no “*Traité de la Lumiere*” de Christiaan Huygens, publicado em Leiden em 1690, e que se vai ver confrontada com um modo alternativo de interpretar a luz e a sua propagação publicado por Isaac Newton em 1704. Celebram-se também os 150 anos das equações de James Clerk Maxwell, e os 50 anos da fibra ótica que foi “inventada” pelo chinês Charles Kao em 1965, ao reconhecer que a maior causa da perda de informação na transmissão da luz por fibras de vidro não ocorria por problemas eletrónicos, mas sim por impurezas nas fibras; para uma transmissão quase sem atenuações à escala de umas centenas de metros, requeria-se um material de vidro ultrapurificado. Igualmente, no mesmo ano de 1965 foi descoberta a radiação cósmica de fundo, uma das principais evidências

do *Big Bang*, pelos norte-americanos Arno Allan Penzias e Robert Woodrow Wilson.

ANTES DE TER ENVEREDADO pelo domínio da Fotoquímica com o meu doutoramento, estive envolvido na investigação científica no Departamento de Química da Universidade de Coimbra. *My very first paper* foi publicado em 1965.⁶ A presente obra foi escrita em 2014, pelo que desde o meu primeiro artigo «subi quarenta e nove degraus», o que, numa perspetiva bem presente na cultura hebraica, quer dizer também sete vezes sete, símbolo do infinito.

Como este livro vem a lume em 2015, vamos procurar contextualizar este capítulo sob a temática da luz e da reatividade que ela pode suscitar nas moléculas. Para serem eficazes, na sua variedade de cores visíveis e radiações invisíveis, os fotões têm de ser absorvidos pelas moléculas, o que vai depender da energia luminosa e dos espectros de absorção moleculares. Mas uma vez que uma dada molécula capte um fotão, adquire novas propriedades. Atente-se, por exemplo, que as moléculas eletronicamente excitadas são melhores *oxidantes*, pelo ganho de pelo menos um eletrão, e melhores *redutores*, por perda de um ou mais eletrões, do que as moléculas no respetivo estado fundamental. Acresce que, tratando-se de um tema de Fotoquímica, diz-me muito ao longo de todo o caminho que percorri na investigação. Apesar de algumas datas marcantes não serem necessariamente aniversários “redondos”, são números que suscitam alguma reflexão.

As reações de moléculas em estados eletrónicos excitados, promovidos pela absorção de luz, são geralmente muito mais rápidas do que por simples ativação térmica, pelo que só puderam ser estudadas quando foram desenvolvidos métodos de reações rápidas. E no que

⁶ FORMOSINHO, S. J.; PINTO-COELHO, Fernando – On the Conductimetric Analysis of Solutions, *Rev. Port. Quim.*, 7 (1965) 205-213.

à luz diz respeito, a instrumentação relevante foi a *flash photolysis* (fotólise por relâmpago) desenvolvida por George Porter e Ronald Norrish em dois artigos publicados em 1949 e 1950.⁷ Esta abertura de horizontes que estes cientistas trouxeram ao estudo da Cinética Química valeu-lhes a atribuição do Prémio Nobel da Química em 1967, juntamente com Manfred Eigen que desenvolveu métodos equivalentes de perturbação por impulsos térmicos ou mecânicos de sistemas químicos em equilíbrio, os denominados métodos de relaxação. Decorreram 48 anos sobre a atribuição deste Prémio Nobel e 65 anos sobre os artigos da *flash photolysis*, técnica a que recorri abundantemente na preparação do meu doutoramento. *Sessenta e cinco* é um número muito próximo dos 67 anos, período que mediu entre a criação da TST e os cálculos dos valores absolutos de constantes de velocidade de reações elementares por ISM.

Na primeira vintena de anos, a fotólise por relâmpago baseava-se em impulsos de luz produzidos por descargas elétricas de condensadores entre dois elétrodos de tungsténio incorporados numa lâmpada de *flash* de quartzo, cheia com um gás inerte, usualmente cripton. Os impulsos eram tipicamente superiores a 1 μs (μs *microsegundo*, 10^{-6} s). Com o advento dos lasers *Q-switched*, a fotólise por relâmpago passou a dispor de impulsos de luz bem mais rápidos. O primeiro terá sido o estudo do doutoramento de Michael Topp sob a orientação de George Porter sobre o desenvolvimento da fotólise de relâmpago de nanossegundos (ns, *nanosegundo* 10^{-9} s), graças a um laser pulsado de um cristal de rubi, em 1968–1970.⁸ No *Ano*

⁷ NORRISH, R. G. W.; PORTER, George. – Chemical reactions produced by very light intensities, *Nature*, 164 (1949) 658-658; PORTER, George – Flash Photolysis and Spectroscopy: A New method for the study of free radical reactions, *Proc. Roy. Soc. A*, 200 (1950) 284-300.

⁸ PORTER, George; TOPP, M. R. – Nanosecond Flash Photolysis and the Absorption Spectra of Excited Singlet States”, *Nature*, 220 (1968) 1228-1229; PORTER, George; TOPP, M. R. – Nanosecond flash photolysis, *Proc. Roy. Soc. A*, 315 (1970) 163-184.

Internacional da Luz transcorrem já 45-48 anos sobre mais este passo no estudo de reações químicas cada vez mais rápidas.

Com a conclusão do doutoramento, Michael Topp foi para os Estados Unidos realizar um pós-doutoramento, e o laser de nanossegundos passou a ser utilizado por mim e por Mike West para estudos de moléculas aromáticas em fase gasosa. O resultado mais surpreendente alcançado com este sistema foi a observação da relaxação vibracional em tripletos de compostos aromáticos em função da pressão de um gás inerte.⁹

Já era noite, depois do jantar, o que era uma verdadeira raridade no meu programa de trabalho, pois vivia no sul de Londres a uma hora da *Royal Institution*. O Professor Porter, que vivia num apartamento no edifício, desceu para ver os nossos resultados. Depois subiu a casa para nos brindar com umas cervejas que todos bebemos e à volta das quais debatemos a estranheza dos decaimentos observados. Concordou com a minha sugestão que devia ser fruto da relaxação vibracional e que no dia seguinte devíamos realizar o mesmo tipo de experiência mas uma pressão diferente, para confirmar ou infirmar a previsão formulada. Estávamos a observar o espectro de absorção tripleto-tripletto do antraceno em fase vapor e, após a irradiação pelo *flash* do laser, registávamos o espectro *vibracionalmente quente* que ia perdendo energia vibracional para tempo mais longos, na centena de nanossegundos.

Este simples episódio patenteia bem o excelente ambiente pessoal e científico que se vivia no grupo de George Porter. Ainda guardo como verdadeiros tesouros as notas manuscritas que Porter me dirigiu sobre o plano inicial para a tese de doutoramento, bem como sobre a dissertação e versões preliminares de artigos cientí-

⁹ FORMOSINHO, S. J.; PORTER, George; WEST, M. A. –Vibrational Relaxation Following Intersystem Crossing, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 7-10 (1970). FORMOSINHO, S. J.; PORTER, George; WEST, M. A. – Vibrational Relaxation in the Triplet State, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 333 (1973) 289-296.

ficos. A sua letra não era muito legível, mas subíamos dois andares e tínhamos o benefício da leitura interpretativa da Judith (Judith Wright). Nesta ocasião, ao recordar todas estas vivências e outras que se lhe seguiram, não posso deixar de me curvar em sua memória e agradecer-lhe pelo muito que me ensinou de um modo explícito e de um modo tácito, transcrevendo do serviço fúnebre que teve lugar em *St. Margaret's Church* da Westminster Abbey em 21 de Janeiro de 2003, a poesia de Christina Georgina Rossetti intitulada “*Remember*”,

*Remember me when I am gone away,
Gone far away into the silent land;
When you can no more hold me by the hand,
Nor I half turn to go, yet turning stay.
Remember me when no more, day by day,
You tell me of our future that you planned;
Only remember me; you understand
It will be too late to counsel then or pray.
Yet if you should forget me for a while
And afterwards remember, do not grieve;
For if the darkness and corruption leave
A vestige of the thoughts that once I had,
Better by far you should Forget and smile
Than you should remember and be sad.¹⁰*

¹⁰ «Recorda-te de mim quando eu embora/for para o chão silente e desolado;/ quando não te tiver mais ao meu lado/e sombra vá chorar por quem me chora./ Quando não mais puderes, hora a hora,/falar-me no futuro que hás sonhado,/ah! de mim te recorda e do passado,/delícia do presente por agora./No entanto, se algum dia me olvidares/e depois te lembrares novamente,/não chores: que, se em meio aos meus pesares,/um resto houver do afeto que em mim viste,/ — melhor é me esqueceres, mas contente,/que me lembrares e ficares triste.»; tradução de Manuel Bandeira em <http://www.luso-poemas.net/modules/news03/article.php?storyid=969>, acesso em 12 de Janeiro de 2015.

AHMED ZEWAİL recebeu o Prémio Nobel da Química em 1999 pela observação do *estado de transição* numa reação química por ação da luz, a decomposição do cianeto de iodo. Os impulsos de laser a que recorreu caíram na escala dos femtossegundos (fs, *femtosegundo* 10^{-15} s). O Prof. Bengt Nordén da Real Academia de Ciências da Suécia, por ocasião da concessão do prémio, proferiu as seguintes palavras: «*The heart of chemistry is the chemical reaction, meaning the breaking and formation of chemical bonds between atoms. How do chemical reactions occur? We all know that they proceed at different rates. [...] Science has always strived to see smaller and smaller things and faster and faster events. Since the time of Arrhenius a number of methods have been developed to measure increasingly faster rates, many of them rewarded with Nobel Prizes. However, no one had, until recently, been able to observe what actually happens to the reacting molecule as it passes through its so-called transition state, a metaphor for a kind of intermediate state of the reaction in which bonds are broken and formed. This remained a misty no-man's land.*

The molecule passes the transition state as fast as the atoms in the molecules move, [...] typically tens of femtoseconds ($1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$). Only few believed that such fast events would ever be possible to see. This, however, is exactly what Ahmed Zewail has managed to do.»¹¹

¹¹ NORDÉN, B. – “The Nobel Prize in Chemistry”, *Les Prix Nobel 1999*, Almqvist & Wiksell International, p. 20. «O coração da química é a reação química, ou seja, a quebra e a formação de ligações químicas entre os átomos. Como é que as reações químicas ocorrem? Todos nós sabemos que se processam a diferentes velocidades. [...] A ciência sempre se esforçou para ver as coisas cada vez mais pequenas e os eventos cada vez mais rápidos. Desde o tempo de Arrhenius foram desenvolvidos uma série de métodos para medir velocidades de reação cada vez mais rápidas, muitos deles premiados com prémios Nobel. No entanto, ninguém tinha, até recentemente, sido capaz de observar o que realmente acontece com a molécula a reagir à medida que passa através de seu chamado *estado de transição*, uma metáfora para uma espécie de estado intermediário da reação em que as ligações são quebradas e formadas. Este permaneceu um terreno de ninguém e de espesso nevoeiro. A molécula passa através do estado de transição tão rapidamente quanto os átomos se movem nas moléculas se movem, [...] tipicamente dezenas de femtossegundos ($1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$).

Seguindo uma sugestão de van't Hoff de 1884, Arrhenius propõe em 1889 a primeira expressão, simples e credível, para a dependência da constante cinética de uma reação química em função da temperatura, no pressuposto de que existe uma “barreira de energia” para a transformação química. Em 1887 já Leopold Pfaundler havia sugerido que só moléculas que possuíssem uma certa energia mínima podiam sofrer uma transformação química. A teorização de todas estas hipóteses é devida a Polanyi e Evans em Inglaterra e Eyring nos Estados Unidos. Trata-se da Teoria do Estado de Transição, que celebra 80 anos no “Ano Internacional da Luz”. Contudo, a *prova* da existência do estado de transição, devida a Zewail, é muito posterior, 50 anos. Foi conseguida através do estudo da reação



que teve início em 1985, com a observação de CN, e se completa em 1987 com a observação espectroscópica de I—CN* \ddagger . Foi neste intervalo de tempo, em 1986, que ISM deu o primeiro passo no seu percurso internacional, sob a forma de uma comunicação.¹² No Ano Internacional da Luz perfaz 30 anos o nosso modelo ISM e 41 anos a nossa Teoria de Efeito Túnel (TET) no seu batismo internacional e que abordaremos no Capítulo 7.

O ir para além da “colisão”, o caminho percorrido pela TST durante 52 anos, foi essencialmente um percurso estético, desde uma sucessão de facetas da **PITORESCA** hipótese de Arrhenius e de Pfaundler, à **BELA** “Teoria do Estado de Transição” (TST) de Eyring, Polanyi e Evans, até à prova **SUBLIME** da observação do *estado de*

Apenas poucos acreditavam que tais eventos tão rápidos poderiam vir a ser observados. Isto, no entanto, é exatamente o que Ahmed Zewail conseguiu fazer.»

¹² VARANDAS, A. J. C.; FORMOSINHO, S. J. – “Transition State Bond Extensions and Activation Energy in Hydrogen Atom Transfer Reactions”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 163-165.

transição por Zewail. Neste caminhar houve interpretações da reatividade química baseadas na TST ou em formulações equivalentes, com facetas belas ou pitorescas, nas quais se incluem ISM e TET.

NA CONFERÊNCIA que proferiu por ocasião da cerimónia da concessão do Prémio Nobel, Ahmed Zewail conclui, em jeito de retrospectiva, enfatizando três avanços muito significativos: «i) *The improvement of nearly ten orders of magnitude in time resolution, from the (milli)microsecond time scale (Eigen, Norrish & Porter) to present femtosecond resolution, opened the door to studies of new phenomena and to new discoveries; ii) the transition state, the cornerstone of reactivity, could be clocked as a molecular species TS^\ddagger , providing a real foundation to the hypothesis of Arrhenius, Eyring and Polanyi for ephemeral species $[TS^\ddagger]$, and leading the way to numerous new studies. Extensions will be made to study transition state dynamics, but the previous virtual state of the transition state has now given way to experimental reality; iii) inferences deduced from “rotational periods” as clock in uni- & bimolecular reactions can now be replaced by the actual clocking of the nuclear (vibrational) motion. This is particularly important when chemical phenomenon such as concernedness is involved or the time scale of complexes or intermediates is many vibrational periods.*»¹³

¹³ ZEWAİL, A. H. – “Femtochemistry. Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers”, *Les Prix Nobel 1999*, Almqvist & Wiksell International, 110-203; p. 183. «i) A melhoria em quase dez ordens de grandeza na resolução temporal, a partir da escala dos (mili-) micro-segundos (Eigen, Norrish & Porter) até à resolução de femtosegundos, abriu a porta para estudos de novos fenómenos e novas descobertas; ii) o *estado de transição*, a pedra angular da reatividade química, pode ser cronometrado como uma espécie molecular TS^\ddagger , fornecendo uma base real para a hipótese de Arrhenius, Eyring e Polanyi para espécies transientes $[TS^\ddagger]$, e liderando o caminho para inúmeros novos estudos. Extensões de tais estudos terão lugar para estudar a dinâmica do estado de transição, mas também o anterior carácter virtual do *estado de transição* deu agora lugar a uma realidade experimental; iii) inferências deduzidas a partir de “períodos de rotação” como relógio de reações uni- & bi-moleculares podem presentemente ser substituídas por um relógio real, o do movimento dos núcleos atómicos (vibrações). Isto é particularmente impor-

A respeito do “Ano Internacional da Luz”, Zewail afirmou: «A civilização não existiria sem a luz — a luz do nosso Sol e a luz dos lasers que agora se tornaram uma parte importante das nossas vidas quotidianas, desde as leituras [das embalagens] nos supermercados até às cirurgias oftalmológicas e as tecnologias de informação usadas nas comunicações ao longo dos oceanos».¹⁴

Um dos objetivos da *Ano Internacional da Luz* prende-se com a promoção do desenvolvimento sustentável, na busca de soluções para os desafios globais nos campos da energia, educação, agricultura e saúde. Não obstante o desenvolvimento científico e técnico a que o mundo assistiu no século passado, não foi acompanhado por uma evolução social da mesma intensidade no domínio dos *valores*. Assim, talvez continue a ter sentido o apelo aos ideais perenes de inteireza da Grécia Antiga que Sophia de Mello Breyner Andresen nos faz no poema “O rei de Ítaca” em o *Nome das Coisas*, porque a «poesia toma o real não para o constatar mas para o fabricar»,

*A civilização em que estamos é tão errada que
Nela o pensamento se desligou da mão*

ou ainda em “*Mar Novo*” — **«Procurei-me na luz, no mar, no vento»**.¹⁵

tante quando um fenómeno químico, como o carácter concertado de uma reacção, desempenha um papel relevante ou quando a escala de tempo de complexos ou intermediários é de muitos períodos vibracionais.»

¹⁴ Em <http://www.publico.pt/ciencia/noticia/e-2015-sera-o-ano-internacional-da-luz-1617695>; acesso em 5 de Outubro de 2014.

¹⁵ RIBEIRO FERREIRA, José – *Temas da Poesia de Sophia. Rumor de Mar*, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2013, pp. 33, 96.

CAPÍTULO 5

A SIMETRIA E AS MALHAS DO SABER

A reatividade química depende das relações de energia que se desenvolvem ao longo da *coordenada de reação*; no início numa ação de *inércia* que se opõe ao andamento da reação mas que, a partir do “estado de transição”, se converte em ação *motriz* para o andamento da mesma reação. Algumas características são específicas de certas reações, outras são comuns a uma série de reações, tradicionalmente designadas por uma *família de reações*. Vimos os fatores estruturais — energéticos, eletrônicos, comprimentos de ligação, constantes de força ou curvas de Morse, e parâmetro dinâmico Λ — a que ISM recorre para interpretar e estimar as constantes de velocidade, k , e como tais fatores podem ser organizados em categorias de relações entre estrutura e reatividade.

Os químicos possuem a noção intuitiva que moléculas semelhantes tendem a reagir de um modo semelhante. Numa situação ideal as variações em k seriam dominadas pela variação de um único fator estrutural: ou porque os restantes não variam ao longo da série de reações, ou porque tais variações não são significativas, ou mesmo porque tais variações se compensam.

No ensaio estético “*L’Orde et la Volupté*” sobre arte e ciência, Roland Fivaz faz um apelo à *simetria* como tendo subjacente o poder do saber. A mente pode identificar o todo graças à *rede* de pequenos *relacionamentos* que mantém entre as partes. Na medida em que essa rede seja mais densa, possua uma malha mais apertada,

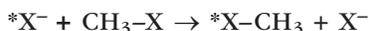
maior é a experiência cognitiva que vem a acompanhar o seu caráter emotivo.¹ Em suma, a rede do saber, à medida que vai estreitando a sua malha, vai fomentando a beleza cognitiva e pode culminar numa experiência estética em ordem à “verdade”.

O Prémio Nobel da Química Roald Hoffmann assume o mesmo sentido estético sobre a ciência que nos foi suscitado pelo questionamento de Jorge Calado, a de não haver verdadeiramente uma demarcação inequívoca entre arte e ciência: «Toda a atividade científica, como a de fazer nascer uma nova teoria ou um modelo teórico, é mais um ato de criação do que descoberta, com o mesmo apelo psicológico que sente um pintor que, com as limitações das suas telas e tintas, cria os seus quadros.»²

A criação de ISM ao longo de quase 25 anos permitiu a construção de uma rede de relações entre conceitos teóricos e campos de aplicação da Cinética Química bastante diversificada e harmoniosa, diria que **SUBLIME**. A Figura 5.1 procura proporcionar uma imagem desta asserção, através do *cartoon* de um artigo que publicámos em *Chemistry European Journal*.³

As reações de substituição nucleofílicas

Regressemos ao estudo das reações de transferência de grupos metilo em fase gasosa



¹ FIVAZ, Roland – *L'Orde et la Volupté. Essai sur la dynamique esthétique dans les arts e dans les sciences*, Presses Polytechniques Romandes, 1989, Lausanne, p. 53.

² HOFFMANN, Roald – *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, 1995, pp. 90, 92.

³ ARNAUT, L.G.; FORMOSINHO, S. J. – Understanding chemical reactivity: The case for atom, proton and methyl transfers, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 6578-6587.

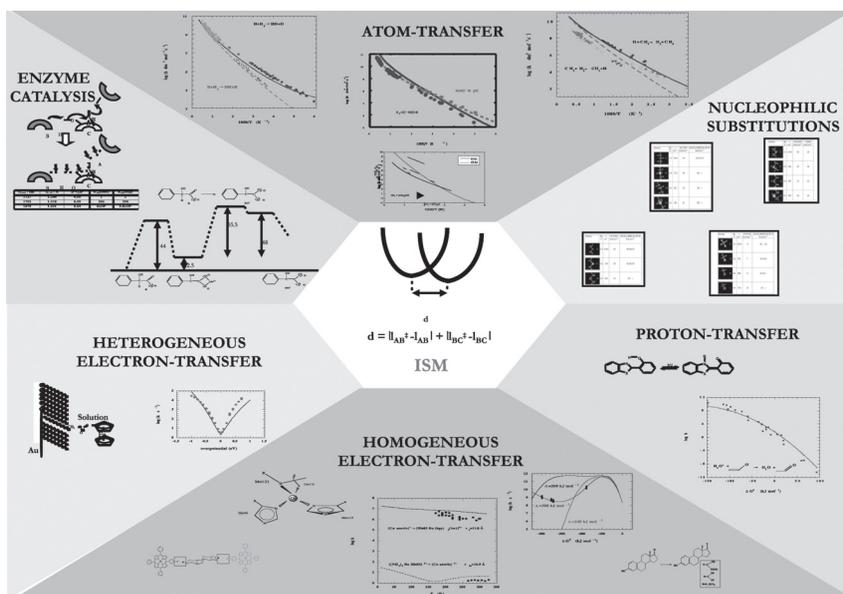


Figura 5.1 *Cartoon* com um ícone central sobre ISM, como um modelo de interseção de curvas de energia potencial, e em seu redor diversos campos de aplicação de ISM. Figura reproduzida da referência da nota 3 com permissão de *Wiley-VCH*.

«Até que ponto é possível equilibrar a simplicidade das ideias conceptuais de ISM com a sua capacidade quantitativa e correção computacional? Shmaryahu Hoz e colaboradores⁴ valorizam a simplicidade do nosso modelo: [...] “Uma explicação interessante foi sugerida por Arnaut *et al.* para o controlo da Tabela Periódica sobre as barreiras intrínsecas. Esta explicação, que pela sua simplicidade achamos muito atrativa, baseia-se no conceito clássico de cruzamento de curvas onde o estado de transição se atinge no ponto de cruzamento entre as curvas de Morse dos reagentes e dos produtos. De acordo com este modelo, à medida que descemos ao longo de uma

⁴ YI, Ren; BASCH, Harold; HOZ, Shmaryahu – The Periodic Table and the intrinsic barrier in S_N2 reactions”, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 5891-5895.

coluna e a constante de força da ligação X–N se torna menor, as parábolas (representando as curvas de [Philip] Morse) tornam-se mais achatadas. Para uma dada distância entre duas dessas parábolas, o ponto de cruzamento e, conseqüentemente, o estado de transição será atingido para uma menor energia. Por outro lado, à medida que vamos descendo numa dada coluna, os átomos tornam-se maiores e, em conseqüência, aumenta a distância entre os centros das duas parábolas. Um aumento da separação das parábolas induz um aumento na energia do estado de transição. [...] A **BELEZA** desta explicação está sem dúvida na sua simplicidade e clareza. Porém, argumentos mais sofisticados e complicados serão necessários para explicar porque é que este fenómeno pára na separação entre elementos metálicos e não-metálicos. [...] Infelizmente, a inclusão dos aspetos quantitativos necessários para oferecer uma explicação para estes pontos no modelo referenciado, muito provavelmente fará obscurecer a sua simplicidade”.⁵

A Figura 5.2-a) ilustra este efeito de compensação entre os comprimentos das ligações C–Cl e C–I, l_{CCl} e l_{CI} , e as respectivas constantes de força, f_{CCl} e f_{CI} . Portanto, as barreiras das reações de transferência de metilos exibem uma certa constância ao longo de uma coluna da Tabela Periódica. No contexto de ISM vemos na família dos elementos halogéneos (7ª *coluna*) os seguintes dados estruturais para as ligações C–X (Tabela 5.1). Enquanto os comprimentos de ligação l_{CX} aumentam cerca de 1,5 vezes ao longo da coluna, do flúor (F) até ao iodo (I), as constantes de força, f_{CX} , diminuem cerca de 2,6 vezes. No formalismo ISM estes dois efeitos compensam-se na barreira de energia, se a eletrofilicidade (m) se mantiver razoavelmente constante, o que se verifica com exceção da ligação C–F.

⁵ FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, pp. 195-196.

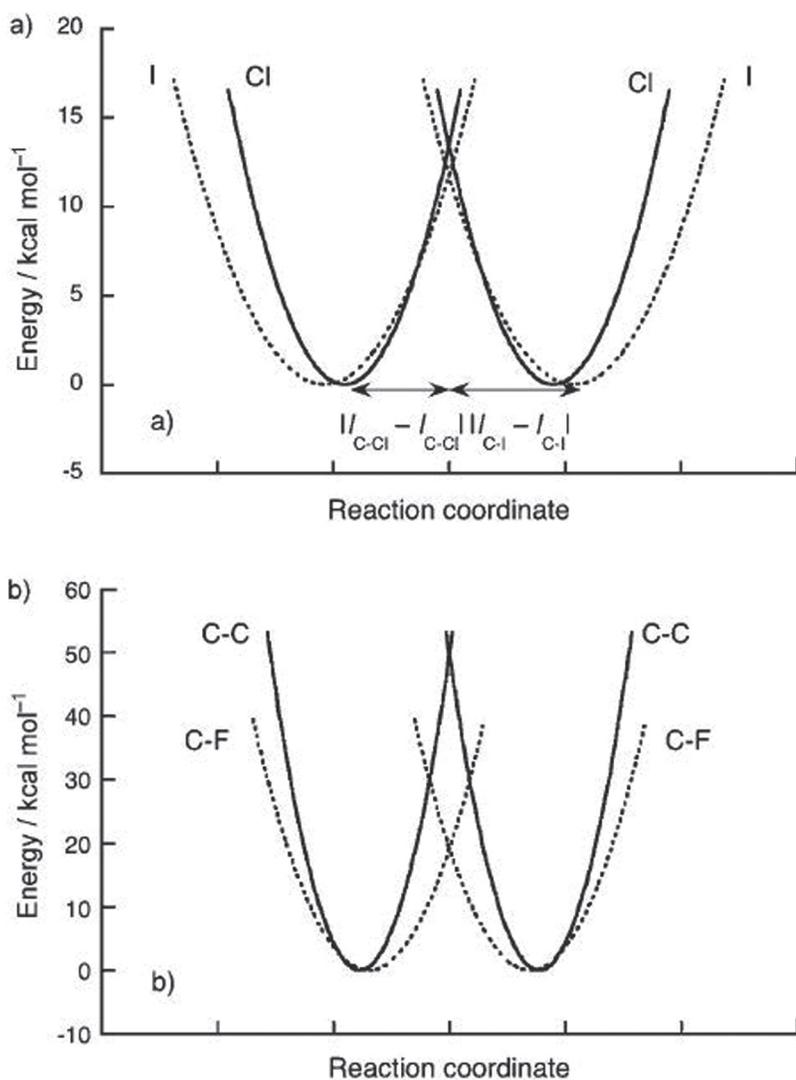


Figura 5.2 (a) Efeito de compensação na barreira de energia da reação para o aumento nos comprimentos de ligação l e o decréscimo nas constantes de força f das ligações químicas. (b) Efeito do índice de eletrofilicidade m na energia do estado de transição, esquematicamente representado pela divisão de f por m^2 . Figura reproduzida da referência da nota 8 com permissão de Wiley-VCH.

Tabela 5.1. Dados estruturais para as reações simétricas de transferência de grupos metilo, $X^- + CH_3X \rightarrow {}^*XCH_3 + X^-$, para os elementos ao longo da *sétima coluna* da Tabela Periódica.

Ligação química	$l_{CX}/\text{Å}$	$f_{CX}/\text{kcal mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$	m
C-F	1,382	704	1,493
C-Cl	1,785	416	1,773
C-Br	1,933	340	1,796
C-I	2,132	271	1,828

Nesta ocasião, na senda de procurarmos não tanto sofisticar os cálculos de ISM mas interpretar algumas relações simples entre estrutura e reatividade, atentemos no facto de as barreiras de energia ao longo da *2.ª linha* da Tabela Periódica decrescerem. Neste caso, o decréscimo nos comprimentos de ligação (ca. 1,1 vezes), l_{CX} , não é acompanhado por um aumento sistemático nas constantes de força (ca. 1,2 vezes), f_{CX} (ver Tabela 5.2) e, em termos relativos, a reatividade fica dominada pelo aumento na eletrofilicidade, m . Um modo simples de apreciar o efeito de m na barreira de energia da reação simétrica, $\Delta G(0)^\ddagger$, é o dividir f_{CX} por m^2 , f_{CX}/m^2 , como se apresenta na Figura 5.2-b.

Tabela 5.2. Dados estruturais para as reações simétricas de transferência de grupos metilo, $X^- + CH_3X \rightarrow {}^*XCH_3 + X^-$, para os elementos ao longo da *segunda linha* da Tabela Periódica.

Ligação química	$l_{CX}/\text{Å}$	$f_{CX}/\text{kcal mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$	m
C-C	1,532	585	0,938
C-N	1,455	662	1,161
C-O	1,416	732	1,343
C-F	1,382	704	1,493

Atente-se que se trata apenas de um esquema de apresentação. Convém não esquecer que l_{CX} e f_{CX} são determinados pelas propriedades espectroscópicas das moléculas junto ao seu mínimo de energia, enquanto o valor da eletrofilicidade m só se manifesta no

estado de transição. Mas a beleza da explicação reside na sua simplicidade, acessível a um fácil entendimento humano, o que é, passe o pleonasma, indiscutivelmente **BELO**: «*The beauty of this explanation undoubtedly lies in its straightforwardness and simplicity. Moreover, similar trends have been calculated for the transfer of the N(CH₃)₂ group,⁶ and confirmed by other authors,⁷ in support of the reactivity factors described above.*»⁸

PARA AS REAÇÕES de transferência de CH₃ em solução, há que atender a que a eletrofilicidade m depende de um parâmetro do solvente: *acceptor number* (AN) número aceitador do solvente. Solventes com valores de AN elevados removem parte da densidade eletrónica ao longo da coordenada de reação ISM, nomeadamente no estado de transição TS, e tal conduz a um aumento das barreiras de energia das reações.

A relação entre m e AN é quase uma relação linear (Figura 5.3). Deste modo empírico pode estimar-se a barreira da reação conhecendo o valor de AN do solvente, para além dos parâmetros estruturais para as reações em fase gasosa e a energia de reação em solução. O argumento corrente para interpretar o facto de as reações de substituição nucleofílica de nucleófilos iónicos conhecidas por S_N2 (substituições nucleofílicas de 2.^a ordem) serem mais lentas em solventes polares é o da acentuada dispersão da carga no estado de transição, que se traduz numa menor solvatação de

⁶ YI, Ren; BASCH, Harold; HOZ, Shmaryahu, *ob. cit.*.

⁷ UGGERUD, Einar – Nucleophilicity-periodic trends and connection to basicity, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 1127-1136.

⁸ ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – The Rates of S_N2 Reactions and Their Relation to Molecular and Solvent Properties”, *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 8018-8028. «A beleza desta explicação reside, sem dúvida, no seu caráter inequívoco e na sua simplicidade. Além disso, tendências semelhantes foram calculados para a transferência do grupo N(CH₃)₂ e confirmados por outros autores, em apoio dos fatores de reatividade descritos acima».

TS. A interpretação qualitativa clássica e a de ISM estão claramente relacionadas entre si, mas ISM proporciona uma avaliação quantitativa deste efeito.

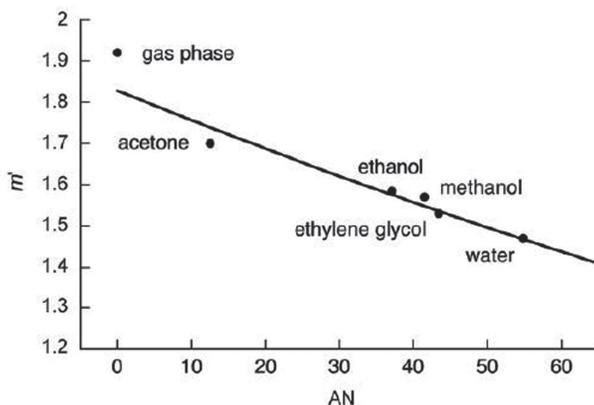


Figura 5.3 Variação do índice de eletrofilicidade m com o número aceitador do solvente AN para a reação: $^*I^- + CH_3I \rightarrow ^*ICH_3 + I^-$. Figura reproduzida da referência da nota 8 com permissão de Wiley-VCH.

A Figura 5.4 ilustra o acordo entre os valores de k estimados por ISM e os valores experimentais numa gama de 10 ordens de grandeza para reações em acetona e em água. Por exemplo, a eletrofilicidade m aumenta quando o solvente passa de água, $m_w=1,446$, para acetona, $m_{ac}=1,712$, o que corresponde a um aumento da velocidade de reação de 4 ordens de grandeza. Este é o aumento verificado para a reação $^*I^- + CH_3I \rightarrow I^- + CH_3I^*$.

O centro reativo da bacterioclorofila

Ainda a propósito do “Ano Internacional da Luz” em 2015, o cientista da NASA John Mather, premiado com o Nobel da Física de 2006 (juntamente com George Smoot), pelos seus trabalhos no

satélite Cobe que permitiu ver em detalhe a radiação cósmica de fundo quando o Universo tinha 300 mil anos, como até aí não tínhamos conseguido, e sobre cuja descoberta decorre também um aniversário “redondo” (50 anos), afirmou: «A luz dá-nos a vida através da fotossíntese, deixa-nos ver para trás no tempo em direção ao Big Bang cósmico e ajuda-nos a comunicar com outros seres vivos sencientes aqui na Terra».

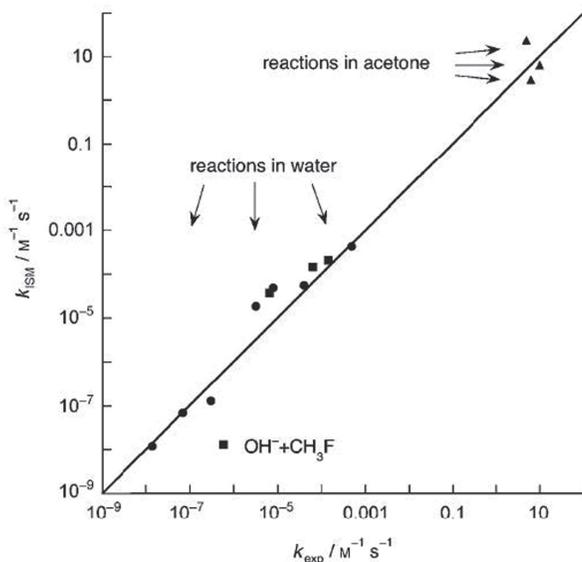


Figura 5.4 Comparação entre os valores calculados (ISM) e experimentais das constantes de velocidade k de reações de transferência de metilos $*X^- + CH_3X \rightarrow *XCH_3 + X^-$ (sendo $X = F, Cl, Br, I$) (e $OH^- + CH_3X \rightarrow OHCH_3 + X$ (\blacksquare)). Para a primeira reacção resultados em água (\odot) e em acetona (Δ) à temperatura de 298 K. Figura reproduzida da referência da nota 8 com permissão de Wiley-VCH.

A fotossíntese é o mecanismo que possibilita a algas, plantas e bactérias armazenar energia solar sob a forma de ligações químicas, mediante uma sequência complexa de eventos emparelhados, que abarcam a captação de luz, processos de transferência de carga e/

ou de energia, separação espacial de cargas elétricas e a síntese de compostos químicos que armazenam, em parte, a energia luminosa absorvida. Embora na Natureza haja uma variedade considerável de sistemas fotossintéticos, como reflexo da diversidade de ambientes, os princípios básicos da conversão de energia solar são comuns a uma variedade de sistemas, sendo paradigmático neste campo o centro reativo de bactérias da fotossíntese (*Reaction Centre*, RC).

Reações de transferência de elétrons a longa distância são essenciais em muitos processos biológicos como na fotossíntese e na respiração. ISM foi aplicado ao cálculo das reações de transferência de elétron nos sistemas de proteínas presentes em RC. Neste sistema natural há uma conversão de energia luminosa em energia química, mediante uma cascata de processos de transferência de elétron fotoinduzidos pela absorção de luz. A estrutura deste centro reativo está bem estabelecida com uma resolução de 2,3 Å (Figura 5.5) e contém subunidades de proteínas designadas por (H), (L) e (M) e 10 cofatores. Os cofatores são quatro do tipo bacterioclorofila-*a*, dois do tipo bacteriofeofitina-*a*, duas ubiquinonas, um íon de ferro não-heme e um carotenóide. Os cofatores não-proteicos estão embebidos nas cadeias (L) e (M). Duas das bacterioclorofilas formam o denominado "par especial" (P), com os centros separados por 3,1 Å. Este par está flanqueado por duas bacterioclorofilas monoméricas acessórias (B_L e B_M).

Em RC ocorrem ET entre a gama dos pico-segundos (10^{-15} s) e os segundos; o espectro de distâncias interproteínas situa-se entre os 3,5 Å e os 22,5 Å, e a gama de energias de reação, ΔG^0 , entre +15 kJ mol⁻¹ e -150 kJ mol⁻¹. A Figura 5.6 ilustra o bom acordo entre as constantes cinéticas experimentais, k_{exp} , e as calculadas por ISM, k_{calc} , numa amplitude de 15 ordens de grandeza.⁹ Para reações muito

⁹ FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L. G. – Modelling Intramolecular Electron Transfer Reactions in Cytochromes and in Photosynthetic Bacteria Reaction Centres, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 118 (1998) 173-181.

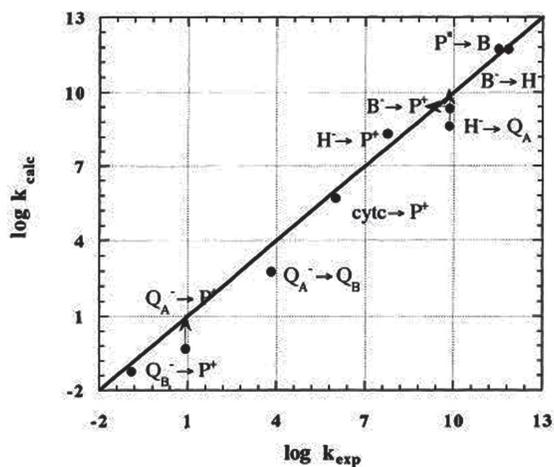


Figura 5.6 Comparação entre as constantes cinéticas calculadas (ISM) e experimentais de ET no RC da *Rb. Sphaeroides*. Figura reproduzida da referência da nota 9 com permissão de *Elsevier*.

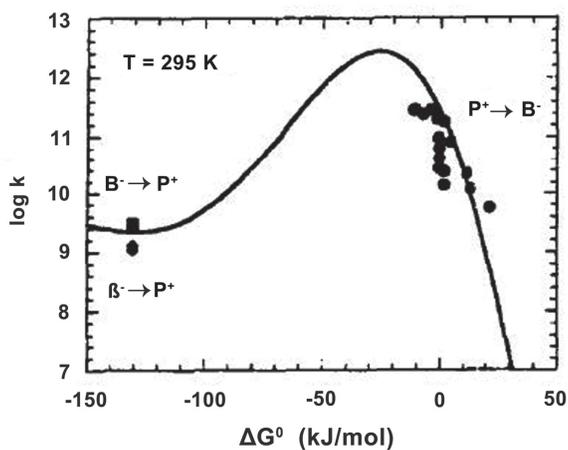


Figura 5.7 Dependência da energia de reação, ΔG^0 , das constantes da transferência de elétron no processo de separação de carga $[P^* B_L] \rightarrow [P^+ B_L^-]$ e recombinação de carga $[P^+ B_L^-] \rightarrow [P B_L]$ em RC à temperatura ambiente. Figura reproduzida da referência da nota 10 com permissão de *Elsevier*.

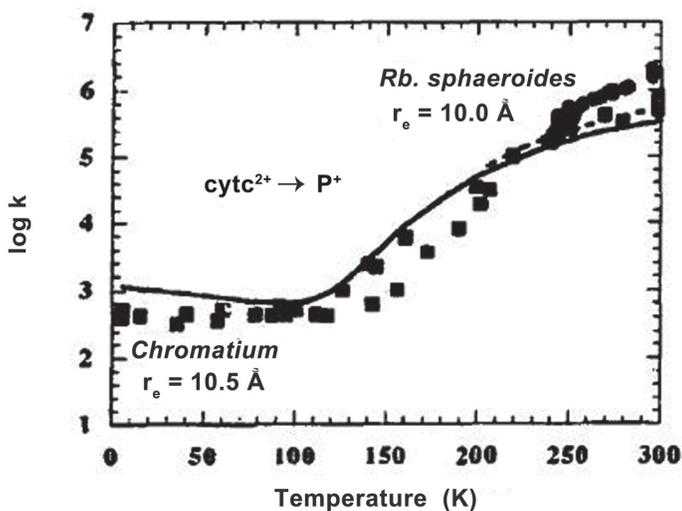


Figura 5.8 Dependência com a temperatura das constantes de ET no processo $[cytc^{2+} P^+] \rightarrow [cytc^{3+} P]$ em *Rb. Spaeroides* e em *Chromatium*. Figura reproduzida da referência da nota 10 com permissão de *Elsevier*.

A COR VERDE DAS FOLHAS das plantas e das árvores que por vezes nos deslumbra a vista numa paisagem, é devida a uma molécula, *clorofila*. No centro desta molécula existe um átomo de magnésio, Mg. A molécula de clorofila absorve luz de alta energia no ultra-violeta e luz de baixa energia no vermelho, exatamente o adequado para que a luz que nos transmite seja o verde. A clorofila é, pois, uma antena que as plantas dispõem para captar a *luz solar* e, fazendo recurso à *água* que absorvem pelas raízes e ao *dióxido de carbono* do ar que captam através das folhas, vai convertê-los, através da fotossíntese, num açúcar — glicose. A absorção das moléculas de clorofila é muito intensa, mascarando a presença de outras moléculas que absorvem menos intensamente, particularmente quando os processos da vida são mais intensos nas plantas, Primavera e Verão.

Contudo, no Outono as clorofilas vão decaindo e então sobressaem as bonitas cores de outras moléculas, amarelo, laranja, vermelho. E nesse outono que emerge, escutemos Fernando Pessoa,

Uma névoa de Outono o ar raro vela,
Cores de meia-cor pairam no céu.
O que indistintamente se revela,
Árvores, casas, montes, nada é meu.

As mãos de Escher

O termo tetónica deriva do grego *tekton* (carpinteiro) e em arquitetura assume o estatuto de “potencial de expressão construtiva”, conhecimentos técnicos da física da construção. «Também considerada como uma “poética da construção”, a tetónica seria capaz de reunir os aspetos materiais da arquitetura aos aspetos culturais e estéticos. [...] Nessa nova sensibilidade estética a ideia de solidez arquitetónica não está mais ligada à forma geométrica, mas aos conhecimentos técnicos da construção. Mais particularmente, esses projetos demonstram uma tomada de consciência das partes fisicamente ativas e inativas da construção, e o esboço de uma abordagem estrutural do edifício. [...] Uma arquitetura na qual “as formas obedecem à estética e ao material, e são ao mesmo tempo uma demonstração do seu sistema”.»¹¹ De alguma forma, «a *carpintaria* é vista como um paradigma da arquitetura e remete à hipótese segundo a qual o templo grego era a versão em pedra de uma arquitetura primitiva de madeira, e marcou toda a história da arquitetura, de Vitruvius

¹¹ AMARAL, Izabel – “Quase tudo que você queria saber sobre tectônica, mas tinha vergonha de perguntar, Revista do programa de pós-graduação em arquitetura e urbanismo da FAUUSP, *PÓS*, 16, n.º 26, 148 (2009); em http://www.usp.br/fau/public/pos/26/revista_pos_26.pdf, acesso em 8 de Novembro de 2014.

à Renascença». Portanto, a *tectónica* é a ideia da “construção considerada de modo artístico”, mas também na sua relação com a materialidade da construção; uma estética que é um compromisso ético com a matéria construtiva.

Eduard Franz Sekler, um historiador de arquitetura, professor emérito da Universidade de Harvard, utiliza o termo “expressão tectónica” para definir “o domínio da criação do espírito puro cujo objetivo é provocar emoções plásticas de acordo com a expressão do inventor”. Denota, assim, uma relação inseparável entre a expressão artística e a lógica construtiva.¹²

Se considerarmos os nossos estudos sobre reatividade química através de ISM segundo uma analogia tectónica, a sua estética também está presa à lógica construtiva, a dos modelos unidimensionais de interseção de curvas de energia potencial. Mas a arquitetura está implicada com o *urbanismo*, as ideias de como cerzir os edifícios e a ocupação do solo com as vias de circulação pedonais, com a forma das ruas, dos quarteirões, do ambiente paisagista. No Capítulo precedente procurámos cerzir a reação química por um critério de *semelhança*, o das *famílias* de reação. No presente Capítulo este cerzir atende à *função*, o da conversão de energia luminosa em energia química, em ligações covalentes, mediante um sistema fotossintético. Tais sistemas têm de possuir um grupo cromóforo para captar a luz, por absorção de fotões na região do visível, têm de produzir estados com cargas elétricas separadas e com um certo tempo de vida. Como vimos, tal requer um arranjo espacial de um conjunto de moléculas que possam assegurar essa separação de cargas no espaço e no tempo, com poucas perdas de energia, e a possam converter, subsequentemente, noutras espécies químicas estáveis. Mediante processos catalíticos envolvendo múltiplos eletrões ou múltiplos protões.

¹² *Id.*

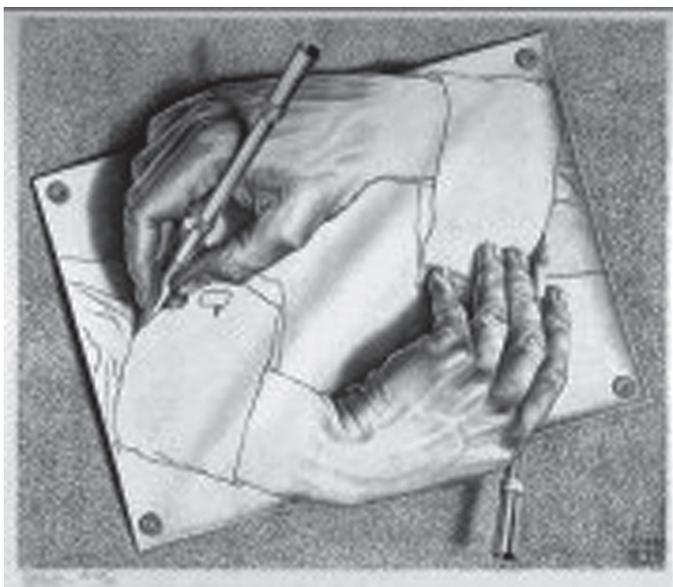
EPIMÉNIDES QUE ERA CRETENSE disse: “Todos os cretenses são mentirosos”. Esta afirmação pela boca de Epiménides conduz a um paradoxo, porque se cria uma cadeia de relações que não permite uma conclusão. Este paradoxo não existiria se, pelo contrário, tivesse afirmado: “Eu sou cretense e os cretenses não mentem”. Este exemplo revela que *ordem* e *paradoxo* são afinal da mesma natureza. Se as proposições em jogo são coerentes o produto final produz *ordem*, a segunda afirmação de Epiménides. Mas se as proposições são contraditórias, o resultado final é o *paradoxo*. Só que no mundo físico não existem paradoxos, pois as proposições das coisas reais são sempre coerentes.¹³ Regressando ao nosso programa de estudos sobre a reatividade química, a existência de *anomalias*, de *postulados* e *anti-postulados*, era apenas um sintoma de que ainda se não havia encontrado, ou imaginado, um conjunto coerente de proposições interpretativas.

Maurits Cornelis Escher foi um artista gráfico holandês, famoso pelas suas gravuras que tendem a representar construções impossíveis, combinando de forma surpreendente a ordem e o paradoxo. Nas gravuras de Escher não há erros na construção a nível *local*; é o *global* que surge problemático. Algumas das suas gravuras fazem-nos mesmo acreditar no movimento perpétuo, como a sua *Cascata* de 1961.¹⁴ Como enfatiza Roland Fivaz, a *arte* explora o mundo da imaginação, o que nos permite reconhecê-la como um território privilegiado para a observação da atividade mental, mas tal como a ciência sabe organizar os seus conteúdos. E conclui: «A dialética do binómio *ordem-desordem* torna patente a complementaridade que une a *arte* e a *ciência* numa simetria última: por essas duas vias, a mente e o universo tornam-se gradualmente o espelho um do outro.

¹³ FIVAZ, Roland – *L’Orde et la Volupté*, pp. 11-15.

¹⁴ Ver em <https://www.google.pt/search?q=obra+cascata+de+escher&safe=active&biw=1422&bih=715&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=xBawVOuGKIP-UpPWgpgP&ved=0CCcQsAQ> .

Por um lado, a ciência é a arte de organizar a mente para o mundo poder ser representado; por outro lado, a arte é a ciência que ordena o universo para que a atividade do espírito possa ser representada. Estas duas vias cruzam-se, aí onde os objetos naturais são transfigurados em arte e onde as obras de arte são apreciadas como objetos naturais. Este é o lugar onde a mente e o universo se criam um ao outro, como as **mãos de Escher** se dão vida. Este é o lugar onde o aventureiro impenitente deve encontrar a serenidade.»¹⁵



As mãos de Escher

Reprodução permitida por M.C. Escher Company B.V.

¹⁵ FIVAZ, Roland – *L'Orde et la Volupté*, p. 160.

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 6
O ALCANÇAR DO SUBLIME
NUMA OBRA PEDAGÓGICA
DE CINÉTICA QUÍMICA

Escutemos de novo Jorge Calado, desta vez discorrendo sobre a “administração” e a “organização” da ciência. Uma ciência que avançava por passos essencialmente imprevisíveis, na prossecução dos seus próprios problemas. Mas as duas Grandes Guerras do século XX vieram a promover: 1.^a a investigação aplicada, em larga medida da física e da química; 2.^a veio a suscitar uma função social mais virada para as ciências da vida. «Alguns filósofos e praticantes da ciência — entre os quais o polímato húngaro-inglês Michael Polanyi — notavam as semelhanças entre o funcionamento da investigação científica e a economia de um eficiente mercado de ideias. O caro e o barato correspondiam, agora, aos conceitos de difícil ou fácil (aplicados ao problema científico). A otimização de aptidões aconselha o/a cientista a não pegar num problema demasiado fácil (que seria um desperdício de algumas das suas faculdades) nem demasiado difícil (que gastaria todas as suas aptidões e se revelaria uma perda de tempo). Independentemente dos quadrantes e latitudes, os cientistas comunicam, colaboram e organizam-se, ajustando os seus esforços aos resultados obtidos pelos seus colegas (coevos e antepassados), como se todos estivessem a construir e/ou resolver coletivamente um *puzzle* (a imagem é do próprio Polanyi). Partilham uma mesma cultura (no sentido antropológico) e formam aquilo a

que se chama um corpo político (*body politic*). Por outras palavras, habitam uma *República da Ciência* — que é o título de um célebre ensaio publicado por Polanyi em 1962. A mesma ‘mão invisível’ (de que falava Adam Smith) que guia os mercados coordena a ciência. Tal como o mercado funciona por ajuste mútuo entre produtores e consumidores, a ciência prospera e progride quando se aferem e ajustam ideias próprias aos resultados obtidos por outros cientistas. Esta autocoordenação de iniciativas independentes conduz a um resultado coletivo que não é previsível para qualquer dos participantes. Se for, é porque o problema é desinteressante.»¹

O valor pedagógico de ISM

Em 1920 Fritz Haber contrata Michael Polanyi para uma posição no “*Fiber Institute*” do “*Kaiser Wilhelm Institute for Physical Chemistry and Electrochemistry*”. Na primeira reunião que tiveram, Polanyi mencionou o interesse em continuar a sua investigação sobre os mecanismos de reação, ao que Haber retorquiu, como se regista na biografia de Polanyi: «*Haber reply that the study of reaction velocity is a “world problem” and that what Polanyi really needed to do as a new member of the institute was to “cook a piece of a meat”*».² O que Haber queria transmitir a Polanyi é ser a “velocidade de reação” um problema científico demasiado difícil e que iria consumir-lhe todas as aptidões e poderia ser uma perda de tempo. Pelo contrário, deveria abordar problemas menos difíceis — “*cook a piece of a meat*” — mas com uma solução previsível de alcançar num médio prazo. Nesta longa caminhada que fizemos a partir de um impulso

¹ CALADO, Jorge – *Limites da Ciência*, pp. 112-113.

² «Haber respondeu que o estudo da velocidade de reação é um “problema mundial” e o que Polanyi realmente precisava de fazer, como um novo membro do instituto, era “cozinhar um pedacinho de carne”».

pedagógico, também concordamos com Haber: *Reaction rates is a world problem!* E nesse contexto é não só, a montante, um problema científico, como a jusante um problema pedagógico.

Sobre o valor pedagógico de ISM escrevi em 2007. «Qual a razão que explica o facto de a reação $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ ser muito mais rápida do que $\text{CH}_3+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_3$? Os modelos *ab initio* da mecânica quântica não conseguem responder a este tipo de questão. Em contraste, ISM dá uma resposta clara e inequívoca: a razão estrutural é a de ser o comprimento da ligação H–H bastante inferior ao da ligação C–H. Outras questões deste género podem ser formuladas, a respeito de efeitos de constantes de força, eletrofilicidade, energia de reação, sem contrapartida nos modelos *ab initio*.

Todo o esquema de pensamento de ISM foi posto à prova pedagógica num dos problemas exemplares da cinética química, os mecanismos das reações entre moléculas diatómicas de hidrogénio e de halogéneos. Reações como $\text{Cl}_2+\text{H}_2\rightarrow 2\text{HCl}$ com um mecanismo de reação em cadeia de tamanho elevado, até $\text{I}_2+\text{H}_2\rightarrow 2\text{HI}$ com um mecanismo muito mais molecular. Tão semelhantes e tão diferentes, e ISM consegue interpretar estas facetas de forma quantitativa em termos estruturais: eletrónicos, espectroscópicos e energéticos.

A Universidade tem duas missões primordiais, a de transmitir e partilhar conhecimento através do ensino e a de criá-lo através da investigação. Fruto da combinação destas duas missões, raramente se adquirem novas perspetivas no conhecimento científico com reflexos na formação básica de alunos universitários. Com Samuel Glasstone³, desde 1940 o ensino da cinética química processou-se através da Teoria do Estado de Transição (TST), a base de entendimento da velocidade de processos cinéticos elementares. Em meados

³ GLASSTONE, Samuel – *Textbook of Physical Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1ª ed., 1940; GLASSTONE, Samuel; LAIDLER, Keith J.; EYRING, Henry – *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1941.

do século XIX, os químicos já haviam reconhecido que a velocidade das transformações químicas depende da estrutura molecular de reagentes e produtos. Mas esta importante ligação entre TST e estrutura molecular não permitia um entendimento completo da reatividade, porque a “barreira de energia” da maioria das reações químicas não podia ser estimada teoricamente a partir das estruturas moleculares. E variações neste parâmetro fenomenológico dão conta de mudanças de velocidade de reação na ordem das 30 ordens de grandeza!

A partir de uma preocupação pedagógica de índole explicativa, que remonta aos inícios da década de 70, os progressos pedagógicos conduziram a um programa de investigação a partir de 1985 que só se completou entre 2003 e 2004. O grande arco temporal que foi percorrido para se alcançar a maturidade no campo, revela que, nos primórdios, o problema da cinética das reações químicas estava muito longe de ser uma questão suficientemente amadurecida. Acresce que por mais intensos que sejam os *flashes* de inovação, eles só produzem efeitos quando semeados no terreno intelectual em que as comunidades se encontram mergulhadas.

Assim se criou uma teoria ISM que, associada a TST, permite dar conta da formação e quebra de ligações químicas, o mais essencial da transformação química. Havia, pois, que rever todo ensino da Cinética Química à luz deste novo entendimento. Com um tal objetivo, ao longo destes anos fui com Luís Arnaut construindo um manual universitário⁴ com interesse para estudantes da licenciatura e de pós-graduação, que fizemos vir a lume mal se completou o nosso

⁴ FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L. G. – *Cinética Química. Estrutura Molecular e Reactividade Química*, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2003, 640 págs. Assinámos, juntamente com o nosso colega Hugh D. Burrows, um contrato com a Elsevier para publicar uma versão em inglês: ARNAUT, Luis; FORMOSINHO, Sebastiao; BURROWS, Hugh – *Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity*, Elsevier, Amsterdam, 2007, 549 págs.

programa de investigação em 2003. Era um mandato imperioso da nossa missão como professores.»⁵

Retome-se a visiva de que a sucessão de *belos* das diversificadas metas alcançadas no entendimento da reatividade química através de ISM patenteia uma harmonia que é **SUBLIME**.

Caraterística que se estende ao valor pedagógico da obra. Porque a ciência que passa para os manuais de ensino é ciência considerada consolidada, madura. Amadurecida pelo recuo do tempo, pelos entrecruzamentos a que foi sujeita, pela fertilização de ideias que suscitou, pelos conflitos que gerou e de que triunfou.

Em 2007 dois dos nossos artigos sobre ISM passaram a ser referidos por uma das obras clássicas em química orgânica, na sua 5.^a edição, “*Advanced Organic Chemistry. Structure and Mechanisms*” de Francis A. Carey e Richard J. Sundberg⁶, sobre o princípio de relatividade-seletividade⁷ e as relações de estrutura-reatividade na abstração de átomos de hidrogénio,⁸ reproduzindo a figura abaixo (Figura 6.1). A obra referida é um dos livros de texto já clássicos no *Google Scholar* com 2842 citações em Agosto de 2013, no todo das suas edições.

⁵ FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, p. 365.

⁶ CAREY, Francis A.; SUNDBERG, Richard J. – *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, Sringer, 2007.

⁷ PAIS, A. A. C. C.; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – H-atom Abstractions: Activation energies, bond lengths and bond-orders, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1998) 2577-2584.

⁸ ARNAUT, L. G.; PAIS, A. A. C. C.; FORMOSINHO, S. J. – The Intersecting-State Model: a Link between Molecular Spectroscopy and Chemical Reactivity, *J. Mol. Struct.*, 563/564 (2001) 1-17.

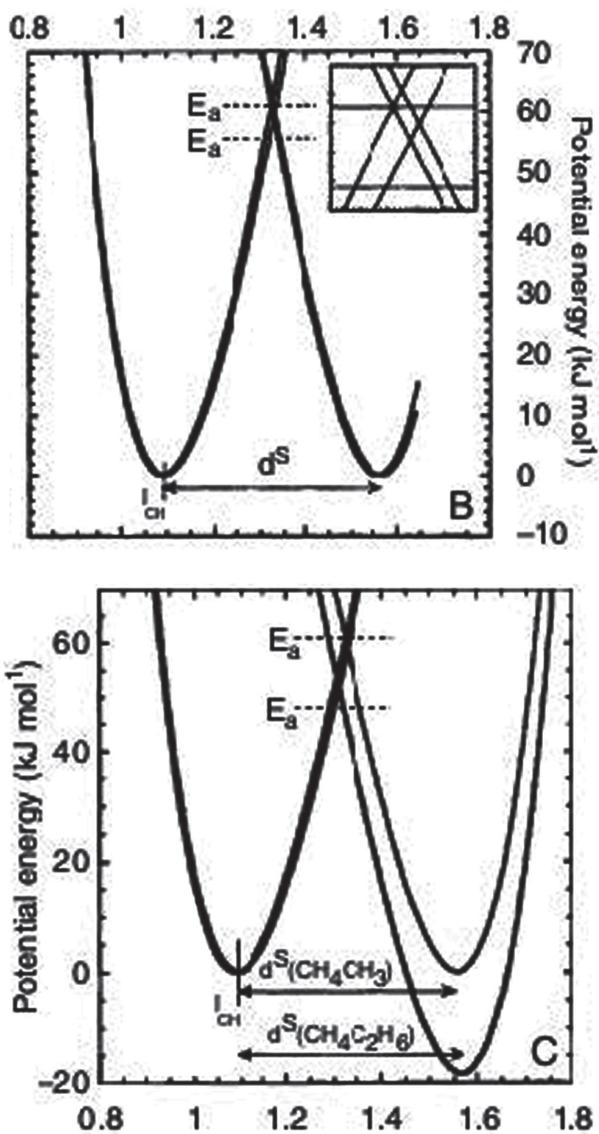


Figura 6.1 Figura reproduzida da referência da nota 9 com permissão de Elsevier. Esta figura foi também reproduzida na obra de Francis Carey e Richard Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, na p. 1058 (Fig. 11.18).

No mesmo ano, editado pela Elsevier, veio a lume a obra “*Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity*”, de autoria de Luís Arnaut, Sebastião Formosinho e Hugh Burrows. Sobre esta obra de 550 páginas dividida em 16 capítulos e 6 apêndices, o último dos quais com 77 problemas e respetivas soluções, recebemos um e-mail do Prof. Dmitry Murzin do “*Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering*”, Abo Akademi Universit, Turku na Finlândia:

«Dear Professor Arnaut,

Let me take the liberty to approach you and express our gratitude for the excellent textbook on chemical kinetics, that you have published with your co-authors. After teaching here in Finland an intensive course on Chemical Kinetics for PhD students for 13 years using the book of K. Laidler and the constant search for a replacement, we have decided to adopt your textbook as the main book.»⁹

Trata-se de uma prova de enorme apreço por parte de uma autoridade pedagógica e científica no domínio que considero indiscutivelmente **SUBLIME**. O texto de Laidler, que eu mesmo adotei no meu ensino de Cinética Química, é um clássico de elevado impacto, com 3703 citações na mesma data. A nossa obra havia recebido até à data da minha “Última Aula” 54 citações,¹⁰ um décimo da taxa anual de citações de “*Chemical Kinetics*” da autoria de Keith J. Laidler.

⁹ «Caro Professor Arnaut: Deixe-me tomar a liberdade de o abordar para lhe expressar a nossa gratidão pelo excelente livro sobre cinética química que publicou com os seus co-autores. Depois de ensinar aqui na Finlândia um curso intensivo sobre Cinética Química para alunos de doutoramento há 13 anos com base no livro de K. Laidler, mas na constante busca por encontrar um substituto, decidimos adotar o vosso livro didático como o nosso livro principal».

¹⁰ Em 4 de Setembro de 2014 o número de citações recebidas era de 68 (*Google Scholar*)..

O desenvolvimento de ISM no meu grupo de investigação permite responder com toda a segurança à questão que Jorge Calado colocou em “Haja Luz!”: «E depois é preciso não esquecer que a ciência também é bela. [...] O *pitoresco*, o *belo* e o *sublime* representam uma hierarquia de experiências estéticas, de intensidade e qualidade crescente. Será que as ciências obedecem a uma hierarquia semelhante?» A minha resposta é claramente afirmativa. E reiterando o que escrevi num dos capítulos anteriores, vai um pouco mais longe — É minha convicção, erguida como hipótese de trabalho, que todo o caminho novo em ciência terá de começar por algo que se sinta esteticamente pelo menos como **PITORESCO**.

Após o meu doutoramento em 1971 com George Porter na *Royal Institution*, os meus primeiros estudos teóricos incidiram sobre a Teoria de Efeito Túnel (TET) de que cuidaremos no próximo Capítulo, mas porque não sofreu um intenso atrito com os pares, não me permite fornecer uma resposta tão clara sobre o valor estético da ciência e suas hierarquias. Não obstante, recordo o que sobre ela escrevi há uns sete anos:

«A TET foi apresentada num Simpósio sobre Transições Não-Radiativas, em 1973, na *Royal Institution*, onde havia realizado o meu doutoramento. Como me referiu o Prof. Porter, esperava-se bastante controvérsia neste congresso a respeito da minha teoria, mas como respondi bem a toda a interpelação, isto permitiu-me publicar a teoria numa revista inglesa de bom nível¹¹. Nessa ocasião a secretária do Prof. Porter, a Judith, disse-me “*Sebastian you like to be controversial!*” e eu respondi-lhe que não, e de facto não gosto. Teria tido uma carreira científica mais tranquila se assim não fosse, mas de certeza muito menos estimulante.»¹² Mas hoje admito que a

¹¹ FORMOSINHO, S. J. – Quantum Mechanical Tunnelling in Radiationless Transitions of Large Molecules, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 70 (1974) 605-620.

¹² FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, p. 46. «Sebastian, gostas de ser polémico!»

intuição feminina da Judith Wright era muito mais perspicaz do que a minha — «*a willingness to take risks!*»; eu teria algum gosto em correr riscos! Direi não ser possível travar um combate tão intenso e permanente com a comunidade científica sem um certo sentimento estético a respeito de uma luta tão contumaz. Pelo menos temos de achar **PITORESCA** — não direi bela — para não fugir à rejeição das nossas ideias. Pois a luta pode ser intensa, como ilustra a Figura 6.2 que apresenta um registo fotográfico do volume dos pareceres dos *referees* sobre os nossos artigos de ISM, pareceres na larga maioria para rejeição.

Transferência emparelhada de próton e eletrão (PCET)

Num artigo de 2008 havíamos publicado um estudo sobre a aplicação do caminho de *Interacting-State model* (ISM na sua formulação de interação) associado à Teoria do Estado de Transição, com a correção semiclássica para o efeito túnel nuclear, ISM_{cl}/TST, e incorporando o efeito da ligação-de-hidrogénio, em ordem a interpretar reações onde a transferência de próton e de eletrão se encontram emparelhadas (acopladas) (*proton-coupled electron transfer*; PCET).¹³ Nesta classe de reações, os efeitos cinéticos isotópicos são muito elevados, KIE>100, em relação, por exemplo, ao da transferência de hidrogénio/deutério na reação H+H₂ versus H+D₂, que apresenta um KIE=9,5 a 30°C. Durante algum tempo pensou-se que era uma limitação de TST para lidar com este tipo

¹³ BARROSO, Mónica; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – A chemical understanding for the enhanced hydrogen tunneling in hydroperoxidation of linoleic acid catalysed by soybean lipoxygenase-1, *J. Phys. Org. Chem.*, 21 (2008) 659-665.

de catálise enzimática e outros modelos teóricos surgiram na bibliografia científica.¹⁴

O estudo que publicámos diz respeito à hidroperoxidação do ácido linoleico catalisado por uma enzima a *soybean lipoxygenase-1*. Nesta reação enzimática que envolve a quebra de uma ligação C–H, torna-se particularmente relevante avaliar a capacidade do átomo de carbono participar na formação de uma ligação-de-hidrogénio com átomos de azoto ou de oxigénio, C–H...N ou C–H...O. Esta capacidade deve ser mais elevada num meio menos polar, como é o de uma enzima, particularmente se o átomo aceitador estiver carregado ou fortemente polarizado, por exemplo, se houver ligações do tipo $\text{C} - \text{H}^{\delta+} \cdots \text{N}^{\delta-}$ ou $\text{C} - \text{H}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}$. No caso em apreço, a constante de velocidade calculada é $k_{\text{ISM/TST}}=540 \text{ s}^{-1}$ e um KIE=44 a 25°C em bom acordo com os valores experimentais $k_{\text{cat}}=327\pm14 \text{ s}^{-1}$ e um KIE=76. No enquadramento teórico de ISM/TST, o elevado valor de KIE consegue ser racionalizado em termos da existência de uma barreira de energia bastante *estreita*, o que conduz a uma correção do efeito de túnel nuclear muitíssimo elevada, um fator de 100 a 25 °C.

¹⁴ KNAPP, M. J.; RICKERT, K.; KLINMAN, J. P. – Temperature-dependent isotope effects in soybean lipoxygenase-1: Correlating hydrogen tunneling with protein dynamics, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 3865-3847; SIEBRAND, W.; SMEDARCHINA, Z. – Temperature dependence of kinetic isotope effects for enzymatic carbon-hydrogen bond cleavage, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4185-4195; HATCHER, E.; SOUDACKOV, A. V.; HAMMES-SCHIFFER, Sharon – Proton-coupled electron transfer in soybean lipoxygenase, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5763-5775; HAMMES-SCHIFFER, Sharon – Hydrogen tunneling and protein motion in enzyme reactions, *Acc. Chem. Res.*, 39 (2006) 93-100; HATCHER, E.; SOUDACKOV, A. V.; HAMMES-SCHIFFER, Sharon – “Proton-coupled electron transfer in soybean lipoxygenase: Dynamical behavior and temperature dependence of kinetic isotope effects”, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 187-196; MEYER, M. P.; KLINMAN, J. P. – Modeling temperature dependent kinetic isotope effects for hydrogen transfer in a series of soybean lipoxygenase mutants: The effect of anharmonicity upon transfer distance, *Chem. Phys.*, 319 (2005) 283-296; PINEDA, J. R. E. T.; SCHWARTZ, S. D. – Protein dynamics and catalysis: the problems of transition state theory and the subtlety of dynamic control, *Philos. Trans. R. Soc. B*, 361 (2006) 1433-1438.

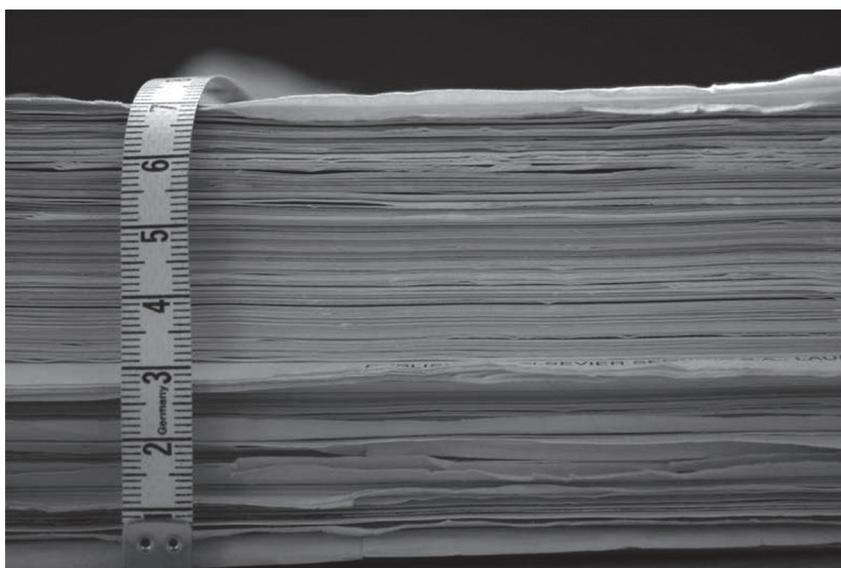
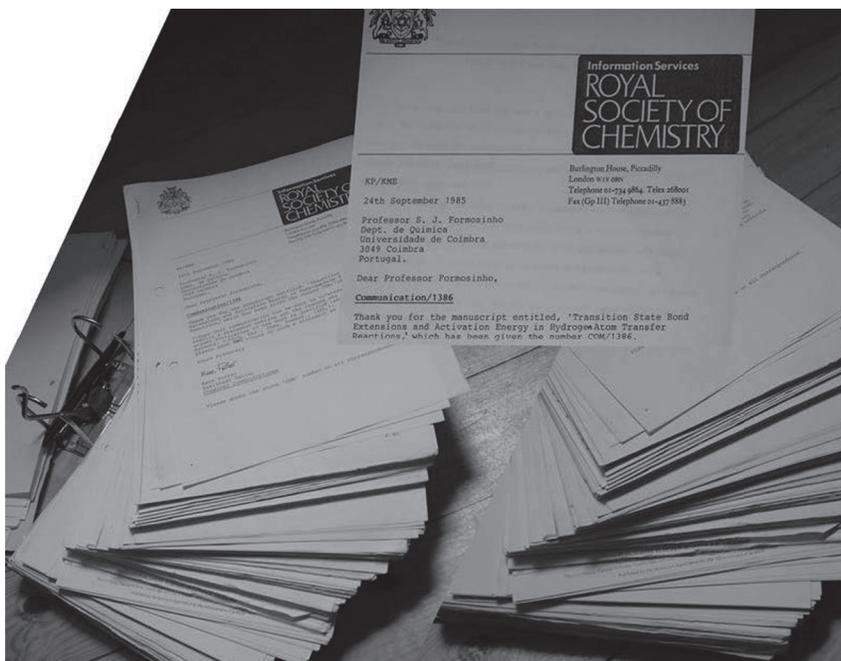


Figura 6.2 Fotografia da coleção de pareceres recebidos pelo autor a respeito dos artigos sobre ISM. Fotografias de Pedro Formosinho.

Em 1986 durante uma visita de Éric Derouane à Universidade de Coimbra falei-lhe das dificuldades que encontrava em publicar sobre ISM. Encorajou-me a submeter um artigo sobre a aplicação de ISM a catálise molecular, o que fiz com a colaboração de José Teixeira-Dias¹⁵. Nos finais de 2008 realizou-se na Universidade do Algarve, em Faro, um congresso *in memoriam* de Éric Derouane, onde procurei homenageá-lo com uma conferência com base num tópico de aplicação recente de ISM: “*The role of hydrogen bonds in proton-coupled electron transfer reactions. A chemical understanding through the ISM model*”. Os textos apresentados no simpósio destinavam-se a vir a lume num número especial do *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, revista onde Éric havia sido Editor. Como o título indica, o artigo era um desenvolvimento do artigo anteriormente referido sobre a aplicação de ISM/TST às reações PCET e tinha o mesmo elenco de autores. Começava do seguinte modo:

Sason Shaik has written¹⁶, claiming against the running ideas in the field: «In the present days of computing capabilities, one hears the argument that all the simple concepts of chemistry in fact dissolve in the computer, or in ‘thin air’, and some go

¹⁵ FORMOSINHO, S. J.; TEIXEIRA-DIAS, J. J. C. – On the role of molecular factors in enzyme catalysis, *J. Mol. Catalysis*, 42 (1987) 127-135.

¹⁶ SHAIK, Sason – Is my chemical universe localized or delocalized? Is there a future for chemical concepts?, *New J. Chem.*, 31 (2007) 2015-2028. «Sason Shaik escreveu, questionando ideias correntes no campo: Nos dias de hoje com os presentes de recursos de computação, ouve-se o argumento de que todos os conceitos simples de química, com efeito, se dissolvem no computador ou nas ‘nuvens’, e alguns chegam até a sugerir que a teoria é o próprio cálculo”. Mas o entendimento assenta em conceitos pedagógicos baseados em estruturas moleculares, como temos empregado em ISM, uma vez que “a estrutura molecular ainda é o coração da química”. Assim, o nosso objetivo, bem como o de Shaik e de alguns poucos cientistas, é seguir uma precaução atribuída a Wigner: É bom saber que o computador entende o problema. Mas eu gostaria de entendê-lo também. Na verdade, um dos avaliadores dos nossos trabalhos bem o salientou: “O modelo ISM usa apenas um pequeno número de parâmetros eficazes e, portanto, oferece a possibilidade de uma ‘compreensão pessoal’».

as far as suggesting that theory is the calculation itself». But understanding relies on pedagogical concepts based on molecular structures, as we have employed in ISM, since «structure is still the heartland of chemistry». So our aim, as well as that of Shaik and of few others, is to follow an admonition attributed to Wigner: «It is nice to know that the computer understands the problem. But I would like to understand it too». In fact, one of the referees of our papers has well pointed out: «The ISM model uses only a small number of effective parameters and thus offers the possibility for “human understanding”».

Julgo que para verdadeiramente adquirirmos uma visão estética sobre a ciência, requer-se este “*human understanding*”.

Depois o texto referia-se às minhas relações com o Prof. Éric Derouane e à minha estadia no seu grupo em Namur, bem como ao contributo que tal representou para o desenvolvimento de ISM no campo da química-física orgânica. Mas o artigo foi rejeitado pelos avaliadores por um conjunto variado de argumentos de que merece destaque o seguinte: *«the PT and ET cannot in general be separated in this way, especially since the electron and proton are also strongly coupled with the solvent»*.¹⁷

PASSADO UM POUCO mais de um ano fui convidado pela *Royal Society of Chemistry* inglesa a coordenar a edição de um livro para a *Catalysis Series*. Sugeriram dois temas possíveis, mas em contrapartida propus o tema sobre PCET, que me era na ocasião mais apelativo, e que foi aceite. Com a inestimável colaboração de Mónica Barroso, minha neta-científica, e beneficiando da sua estadia na

¹⁷ «Os PT e ET não podem, em geral, ser separados desta forma, especialmente porque os eletrões e os prótons estão também fortemente acoplados com o solvente».

ocasião no *Imperial College* em Londres, num post-doc, foi feito um convite com amplitude a diversos possíveis colaboradores. O livro, intitulado “*Proton-Coupled Electron Transfer. A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions*”, apresenta cinco artigos da autoria de cientistas que seguem a tradição da Teoria de Marcus e de ISM.

Numa ocasião em que, falando com o Prof. Porter, lhe descrevia as dificuldades com que me deparava para publicar artigos sobre ISM, sugeriu-me que procurasse publicar um artigo conjunto com o Prof. Marcus. Não se proporcionou, não obstante algum convívio que tivemos, mas onde não falávamos de ciência. E volto a recordar o que escrevi sobre este tema.

«Ouvir alguém é mostrar-se disposto a aceitar eventualmente o seu ponto de vista». Não obstante a resistência que encontrámos à publicação dos nossos artigos sobre transferência de eletrão, a vinda de Rudolph Marcus e tantos outros cientistas famosos (Noel Hush, Norman Sutin, Joshua Jortner, John Miller, Vincenzo Balzani, John Endicott, Mark Ratner, Casey Hynes, Frans De Schryver, Jan Verhoeven, Franco Scandola, Michel Chanon, Arie Warshel, entre outros) a um “Congresso sobre Reacções de Transferência de Electrão Fotoinduzidas”, organizada por Luís Arnaut em Setembro de 1993 na Praia da Falésia no Algarve, revelou que muitos estariam dispostos a aceitar ouvir o nosso ponto de vista. Aliás, eu próprio dava uma conferência plenária que foi objeto de um intenso debate. Mais surpreendente foi verificar que muitos dos intervenientes conheciam o essencial de ISM e conseguiam explicá-lo uns aos outros ao longo do debate.

No dia seguinte, e quando falava com Mark Ratner junto à porta de um elevador, juntou-se-nos o Prof. Marcus que disse: “*Sebastian I should have said, you were very good*”. Foi a única referência mais explícita à ciência que foi feita entre nós. Nesse dia jantámos juntos com as respetivas esposas e passeámos pelos jardins do hotel. Uns dias depois, e a seu pedido, dei-lhes boleia para Lisboa. Durante

a viagem falámos sobre as famílias, a cerimónia da atribuição do prémio Nobel, o Museu da Fundação Gulbenkian, mas nada sobre a ciência de interesse comum. Nesse ano, em 1993, a sua esposa Laura e o próprio Prof. Marcus enviaram-nos um bonito cartão de Natal, que é uma expressão de simpatia e consideração, mas também revelador da implícita divergência científica que nos separa:

[...] *We hope everything is going well for you both – at work and with the family. I enjoyed hearing about your activities, Maria, and admire your many abilities and energy. What a busy life!*

Rudy found the miles went quickly in the front seat, too, Sebastian, talking with you [...].»¹⁸

O meu primeiro contato com Rudolph Marcus havia ocorrido em Lisboa em Abril de 1986, graças a um convite do António Xavier para participar num seminário informal que ele organizou em Lisboa. Na mesma ocasião o Prof. Marcus visitou a Universidade de Coimbra e ficou instalado no Palácio de S. Marcos. Tivemos algum convívio pessoal pois teve a gentileza de aceitar o convite que lhe fiz para vir a minha casa. No dia seguinte acompanhei-o numa visita aos arredores da cidade e jantámos algures a caminho da Figueira da Foz.

Após o encontro científico no Algarve, escrevi ao Prof. Porter dando conta da publicação de um número especial do *J. Photochem. Photobiol.* onde iriam figurar, entre muitos outros, um artigo do Prof. Marcus e outro meu com o Luís. Como anotava nesta carta, foi o

¹⁸ FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, pp. 269-270; foram adicionados os primeiros nomes dos participantes mencionados no texto. «Esperamos que tudo esteja a ir bem convosco — no trabalho e com a família. Eu gostei de ouvir falar sobre as tuas atividades, Maria, e admirar muitas das tuas habilidades e energia. Que vida agitada! Rudy achou que as milhas se passaram rapidamente no banco da frente, também, Sebastian, a falar contigo [...].»

melhor que se havia conseguido em relação a uma sugestão que o Prof. Porter me havia feito em tempo, a de “procurar publicar um artigo com Marcus”. Escreveu-me passado algum tempo, em 30 de Novembro de 1994:

“Sebastian, lamento ter levado tanto tempo para responder à tua carta, mas queria ter um pouco de tempo para ler o artigo que me mandaste. Fiquei mesmo feliz de ver que tinhas finalmente conseguido publicar as tuas ideias sobre o intersecting-state model. Sei que foi uma longa luta, mas se for uma consolação para ti, já reparei muitas vezes que os trabalhos mais originais e mais importantes são precisamente aqueles que os referees do domínio mais combatem. Também fiquei feliz de ver que Rudy Marcus apreciou mesmo a tua conferência; uma pessoa muito simpática, não achas?”

[Partilho inteiramente da sua opinião]. Quando vejo que se começa a criar uma situação incómoda sobre o nosso modelo, mudo de tema. Não pressiono as pessoas para discutir ISM ou o conflito de ideias com o paradigma vigente. E por que atuar deste modo? Porque “no modo de procedimento diplomático inventam-se procedimentos para evitar que a incompatibilidade apareça ou para remeter para momento mais oportuno as decisões a tomar”. A simpatia é algo que se deve manter a todo o custo com os nossos adversários. Ao suscitar antipatia erguemos mais uma barreira à aceitação de ISM, porque se rejeita a pessoa que incarna o modelo e o humaniza. Michael Polanyi vai mesmo mais longe ao afirmar que o crescimento intelectual, na aceitação de novas concepções, tem de começar sempre pela *simpatia*¹⁹.

¹⁹ RUTLEDGE, D. W. – Conquer or Die?: Intellectual Controversy and Personal Knowledge, *Tradition & Discovery*, XXIX, n.º 2, (2002-2003) 12-25; p. 18.

O Prof. Marcus teve a gentileza de enviar um artigo para ser publicado no número especial do *J. Photochem. Photobiol.* dedicado a esta conferência e em que Luís Arnaut era o Editor-Convocado. Retomando argumentos antigos, o artigo procurava demonstrar que não havia um “estado de transição” nas reações de transferência de eletrão. A construção de uma dada versão, por Marcus, é, simultaneamente, uma forma de negar a versão oposta do ISM.»²⁰

Pois bem, de algum modo, agora, cumpriu-se a sugestão do Prof. Porter. O livro sobre PCET que editei com Mónica Barroso, ao juntar duas tradições de investigação, a da teoria de Marcus e de ISM, atua precisamente na compatibilização e divulgação destes formalismos. O que nos une é mais do que nos divide! Nesta vertente, convém realçar que ISM abarca, como um caso particular, a equação quadrática de Marcus. Só que TM vê as barreiras intrínsecas $\Delta G(0)^\ddagger$ como um “bloco de construção” para a reatividade química, e ISM enfatiza a *estrutura interna* deste “bloco”, em termos de constantes de força, comprimentos de ligação, ordem de ligação no estado de transição e/ou de eletrofilicidades; uma estrutura que surge interligada mediante uma equação matemática apropriada.

O LIVRO ABRE com o Capítulo 1 — “*Application of the Marcus Cross Relation to Hydrogen Atom Transfer/Proton-Coupled Electron Transfer Reactions*” da autoria de Jeffrey J. Warren e James M. Mayer e na introdução à Teoria de Marcus os autores escrevem: “*Theoretical treatments of PCET reactions typically have equation (1.2) [primary equation of Marcus theory, derived from a model of intersecting parabolic free energy surfaces] as a conceptual starting point. In Hammes-Schiffer’s multistate continuum theory for PCET, the pre-exponential factor includes both electronic coupling and vibrational*

²⁰ FORMOSINHO, Sebastião – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, pp. 269-271.

overlaps, and the rate is a sum over initial and final vibrational states integrated over a range of proton-donor acceptor distances. This theory has been elegantly applied to understand the intimate details of a variety of PCET reactions, but many of its parameters are essentially unattainable experimentally.»²¹ A teoria dominante em PCET de Sharon Hammes-Schiffer é muito elegante, mas a maioria dos parâmetros a que recorre não são passíveis de um alcance por via experimental. Direi como José Régio em “Cântico Negro”:

«Não, não vou por aí! Só vou por onde
Me levam meus próprios passos...»

Recordo que quando Jortner apresentou a sua teoria para transições não-radiativas teve a sageza de incorporar, no respetivo formalismo, os parâmetros provenientes da Teoria de Marcus. É que deste modo não nos afastamos dos fenómenos e dos factos. Esta é uma linha epistemológica que partilhamos com os cientistas marcusianos! Tendo em mente a sugestão do Prof. Porter e de como a partir de uma rejeição se conseguiu alcançar uma convergência de ideias num desiderato comum, considero a edição deste livro como **PITORESCA.**

²¹ WARREN, J. J.; MAYER, J. M. – Application of the Marcus Cross Relation to Hydrogen Atom Transfer/Proton-Coupled Electron Transfer Reactions, em *Proton-Coupled Electron Transfer. A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions*, S. FORMOSINHO e M. BARROSO (eds.), RSC Publishing, Cambridge, 2012, pp. 1-31; p. 3. «Tratamentos teóricos de reações PCET tipicamente tem a equação (1.2) [equação principal da teoria Marcus, derivada de um modelo de interseção de superfícies de energia livre parabólicas] como um ponto de partida conceptual. Na teoria do contínuo de multiestados de Hammes-Schiffer para PCET, o fator pré-exponencial inclui tanto o acoplamento eletrónico como sobreposições de vibrações, e a velocidade é a soma sobre os estados de vibração iniciais e finais, integrada ao longo de uma gama de distâncias aceitador/doador de protões. Esta teoria foi elegantemente aplicada para entender os detalhes íntimos de uma variedade de reações PCET, mas muitos de seus parâmetros são essencialmente inatingíveis experimentalmente».

Esta linha de não me afastar dos *factos*, já estava em mim presente quando exerci as funções de Secretário de Estado do Ensino Superior em 1980 e 1981. Na preparação dos diplomas legais, depois de terem sido redigidos, reunia com o meu Chefe de Gabinete, o saudoso Ruben Terra, e alguns assessores para avaliarmos de como o diploma se comportaria perante *casos* conhecidos. Uma espécie de experiência conceptual ao invés que tornava os diplomas legais mais robustos. O Ruben, que ao tempo era Secretário da Universidade de Coimbra e que por permissão do Reitor, também de grata memória, Doutor António de Arruda Ferrer Correia, foi dispensado para exercer tais funções, dizia-me que nunca havia trabalhado deste modo(!).

Uma visão estroboscópica para a ciência

O relativismo científico pós-moderno, na sua perspectiva extrema, entende a ciência como uma “construção social” para a qual os factos experimentais são irrelevantes. E numa perspectiva mais geral, o pós-modernismo fomentou uma “sociedade do espetáculo”. Como tem vivido a ciência neste novo mundo?

Vou começar por uma curta entrevista, em Abril de 2014, ao semanário *Der Spiegel* de Felicity Mellor, professora em Ciências da Comunicação no *Imperial College* de Londres, e para a qual me chamou a atenção e proporcionou a tradução o meu amigo e colega Luís Sousa Lobo, num dos nossos almoços de Verão para falarmos sobre a resistência dos cientistas a novas, ou mesmo velhas, ideias e sobre Michael Polanyi e o conhecimento tácito.

«*Spiegel*: A senhora queixa-se de uma permanente “tagarelice” na ciência. O que é que há de mal em falarmos uns com os outros?

Mellor: Ainda há poucas dezenas de anos eram criados institutos como locais de refúgio, calma. Hoje são centros de colaboração obrigatória e de intercâmbio. Obviamente que nós todos desenvol-

vemos também a criatividade quando conversamos. Juntam-se lá os investigadores para falarem, mas não se lhes deixa tempo para digerirem aquilo de que se falou. Porque hoje o que tem valor é publicar. Quem não publica, quem não comunica, fica para trás. Quando é que ainda se consegue pensar?

Spiegel: Os cientistas de hoje falam demasiado?

Mellor: As grandes ideias aparecem sempre em situação de calma. Einstein e Darwin eram pessoas calmas. Newton publicava muito contra vontade. Sobre Dirac contava-se a graça que se devia dar o nome dele à “unidade menor de palavras por conversa”. Naturalmente que há exceções. Niels Bohr era conhecido pelo seu falatório. O seu antigo aluno Werner Heisenberg foi vê-lo e voou com ele sobre a ilha de Helgoland. Só à despedida e mal disposto por causa da febre dos fenos é que falou das suas ideias sobre mecânica quântica.

Spiegel: Heisenberg era um físico do século passado. No CERN, por exemplo, trabalham centenas de investigadores uns ao lado dos outros. O tipo de pessoa original, isolado, não foi ultrapassado há muito tempo?

Mellor: No CERN eles estão ocupados a “preencher um andaime” teórico. Isso é trabalho prático. Quem sofre por causa do falatório permanente são os pensadores. Já não pomos tanto em causa a visão do mundo como os antigos investigadores. O prémio Nobel Peter Higgs disse há pouco que hoje em dia seria impossível para ele terminar a sua obra. A calma de que gozou nos anos sessenta já não existe!»

Descartes afirmou que “uma verdade é mais facilmente descoberta por um homem do que por uma nação”. A investigação individual que requer pensamento e sossego ainda tem lugar na ciência. Tal não significa que os cientistas não devam conviver entre si para desenvolverem e explicitarem, parcialmente, o seu conhecimento tácito.

Muita da problemática acima referida prende-se com uma excessiva avaliação a nível individual por critérios bibliométricos, quantitativos, e menos por uma avaliação qualitativa por pares. Em termos mais gerais, a ciência parece estar a cair numa excessiva técnica jornalística, motivada pela necessidade de “contar boas histórias”. *The essence of science lies not [only] in discovering new facts, but [also] in discovering new ways of thinking about them.* Mas onde assenta a essência da ciência: nos *factos* ou nas *ideias e conceitos*? Ou em ambos? O modo jornalístico que está a motivar a ciência está a desequilibrá-la em favor de “alguns *factos*”, sem dúvida na busca de suscitar emoções e adesões. Mas a que preço? Criando uma imagem mais ideal do que real do que é a ciência, fornecendo uma excessiva simplificação dos contextos e das trajetórias das descobertas, removendo caminhos sem saída e os fracassos ao longo da história.²²

Ao ponto de, num caso de grande relevância como é o da deteção e quantificação de ácidos nucleicos por técnicas quantitativas em tempo real PCR (*Polymerase Chain Reaction*), um estudo de mais de 1700 artigos revelou que, apesar da existência de material suplementar, na maioria dos artigos é insuficiente o número de procedimentos técnicos fornecidos na qualidade do RNA, dos procedimentos de transcrição, nos processos de polimerase e nas análises, e quando maior o *Fator de Impacto* das revistas onde os artigos são publicados, menos informação técnica é disponibilizada.²³

Ainda no nosso almoço, o Luís Sousa Lobo referia-me que agora no seu domínio da catálise de reações de gasificação do carbono por

²² Should scientists tell stories?, editorial, *Nature Methods*, vol. 10, nº 11 (Nov, 2013) 1037-1038; KATZ, Yarden – Against storytelling of scientific results, *id.*, p. 1045.

²³ Stephen A. Bustin *et al.*, “The need for transparency and good practices in the qPCR literature”, *Nature Methods*, vol. 10, nº 11, 1063-1066 (Nov, 2013); «The higher the impact factor of the journal, the less information is provided (2009-2011 survey)».

H₂, H₂O, CO₂ entre outros gases, bem como em outras reações de interesse industrial, há um desprezo da cinética em favor da termodinâmica, da energia. Tudo são soluções obtidas por DFT (*density functional theory*) que não são confrontadas com dados cinéticos, ordens de reação, energia de ativação, etc.. E, no entanto, recordava-se do artigo de Jens Christiansen,²⁴ no qual se afirmava: «*Kinetics is more fundamental than (equilibrium-)thermodynamics. Therefore equilibrium conditions must be derived from kinetics*».

Vem à boca de cena uma vez mais o modo polanyiano de entender o conhecimento tácito oriundo da Psicologia da *Gestalt*: «a percepção no ser humano não é a mera soma dos dados sensoriais; passa por um processo de reestruturação que vai configurar a informação segundo uma ‘forma’, uma *gestalt*, forma essa que é destruída quando se tenta separá-la nos seus componentes». Tomemos o exemplo de um estroboscópio que é um instrumento no qual há duas imagens do mesmo objeto, uma observada pelo olho direito, outra pelo esquerdo. A imagem fruto da integração tácita adquire uma profundidade tridimensional, que cada uma das imagens não possui por si mesma. Neste caso atendemos de uma forma *subsidiária* às duas imagens e de um modo *focal* à sua integração. Porém, esta integração é destruída se o focal muda da integração para qualquer uma das imagens.²⁵

Uma catálise presa só pela termodinâmica perde a sua visão estroboscópica que requer a dualidade do olhar cinético. Nesta perspectiva também ISM veio proporcionar uma visão estroboscópica para a reatividade química.

²⁴ CHRISTIANSEN, J. A. – Chemical Kinetics and Equilibrium. The Law of Integral Powers in Kinetics, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 1612-1612. «A cinética é mais fundamental do que a (equilíbrio-)termodinâmica. Portanto as condições de equilíbrio devem ser derivadas a partir da cinética».

²⁵ MITCHELL, Mark T. – *Michael Polanyi. The art of knowing*, ISI Books, Wilmington, Delaware, 2006, p. 72.

A CIÊNCIA, TAL COMO A SOCIEDADE, MUDOU. Como Razi Naqvi afirmou na sua “Última Lição” em Junho de 2014, a mudança mais lamentável que se deu na ciência foi a do desaparecimento do «*solo paper*»; equipara-a à extinção de uma espécie biológica.²⁶ Mas talvez ninguém melhor que Michael Dewar antecipou, numa reflexão que fez vir a lume em 1992 sobre a sua carreira académica, a evolução da ciência para os problemas com que se depara na “sociedade de espetáculo” do pós-modernismo. Foi um químico que conheceu bem o “sistema científico” e na sua autobiografia científica²⁷ nos deixou relevantes lições que extraiu da sua brilhante carreira:

*«Undoubtedly the most important is the need to publicize one’s work. In the past, this was not necessary. Indeed, attempts to do so were liable to backfire. With the present prevalence of operators, the situation has changed. Now, unless one blows one’s own trumpet **fortissimo**, people tend to assume that one has no reason to do it at all.*

*A second lesson is the disastrous effect of the growing urge for conformity in chemistry. This trend has been made worse by the tendency to subdivide chemistry into smaller and smaller minidisciplines. The easiest way for a young chemist to succeed nowadays is to produce minor advances in one of these areas, with, of course, full acknowledgement of the contributions of the accepted authorities in it. Any attempt to **real** innovation is extremely dangerous. I was lucky enough to have already made*

²⁶ NAQVI, K. Razi – *My Fifty Years in Research (1964-2014)*. What’s in Them for You?, comunicação pessoal.

²⁷ DEWAR, M. J. S. – *A Semiempirical Life*, series: *Profiles, Pathways and Dreams*, J. I. Seeman (Ed.), ACS, Washington, 1992, pp. 24, 180-182.

my reputation before the situation became intolerable. I would not like to be starting on a career in chemistry today»²⁸.

E prossegue,

«The damage has been greater in America than elsewhere, because of the disastrous change about 15 years ago (cerca de 1977) in the organization of the National Science Foundation (...). Previously, the Journal of American Chemical Society had a single editor and editing the journal was his major function. [...] A competent editor in such a position acquires a sufficient overall knowledge of chemistry and chemists to make his own assessment of controversial papers. The change at the Journal of American Chemical Society from a single permanent editor to a group of part-time editors has had an effect similar to that of the change in NSF. The present editors do not have the time to read papers themselves because their time is taken up with research. For the same reason, they have neither the time nor the inclination to try to extend their chemical interests beyond their own limited areas. They are therefore forced to rely on the opinions of the official “experts” whom they naturally choose as referees. Whereas the Journal of American Chemical Society

²⁸ «Sem dúvida, o mais importante é a necessidade de se divulgar o trabalho pessoal. No passado, isto não era necessário. Com efeito, as tentativas de fazê-lo, eram suscetíveis de ser contraproducentes. Com a atual prevalência dos operadores, a situação mudou. Agora, a menos que se sobre a própria trombeta *fortíssimo*, as pessoas tendem a assumir que não se tem nenhuma razão para fazê-lo de todo.

A segunda lição é o efeito desastroso que vai assumindo o desejo crescente de conformidade em química. Esta tendência tem sido agravada pela tendência de subdividir química em minidisciplinas cada vez menores. A maneira mais fácil para um jovem químico ter sucesso hoje em dia é o de produzir avanços menores em uma dessas mini-áreas, está visto com o pleno reconhecimento das contribuições das autoridades reconhecidas na mesma. Qualquer tentativa de verdadeira inovação é extremamente perigosa. Eu tive a sorte de já ter feito a minha reputação antes da situação se tornar intolerável. Eu não gostaria de estar a começar uma carreira em química os dias de hoje».

used to provide an effective and valuable forum for new ideas, it is now virtually impossible to publish anything there that runs counter to party lines»²⁹.

As revistas científicas proliferam procurando construir uma sensação de progresso e de impato, se bem que as mesmas revistas rejeitem quase sistematicamente as verdadeiramente novas descobertas e os novos modos de pensar a ciência. Não conseguem reconhecer o *pitoresco* da genuína criação científica!

²⁹ «O dano foi maior na América do que noutros lugares, por causa da mudança desastrosa que há cerca de 15 anos (cerca de 1977) ocorreu na organização da *National Science Foundation* (...). Anteriormente, o *Journal of American Chemical Society* tinha um único editor, e editar a revista era a sua principal função. [...] Um editor competente numa tal posição adquiria um suficiente conhecimento global de química e dos químicos para fazer a sua própria avaliação de trabalhos polémicos. A mudança no *Journal of the American Chemical Society*, a partir de um único editor permanente para um grupo de editores a tempo parcial teve um efeito semelhante ao da mudança de NSF. Os atuais editores não têm tempo para ler os artigos e as revistas por si mesmos, porque o seu tempo está preenchido com a investigação. Pela mesma razão, não têm nem o tempo nem a inclinação para tentar alargar os seus interesses químicos para além da sua própria área. São, portanto, obrigados a contar com a opinião dos “especialistas” oficiais a quem naturalmente escolhem como avaliadores. Considerando que o *Journal of American Chemical Society* era um fórum eficaz e valioso para novas ideias, agora é praticamente impossível publicar alguma coisa que vai contra as linhas de opinião científica corrente».

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 7
OS QUARENTA ANOS DA TEORIA
DE EFEITO TÚNEL

«Seminal work by Formosinho¹ showed that photochemical HAT [hydrogen-atom transfer] can be regarded as radiationless transitions with tunnelling rates given by

$$k_{\text{tunnel}} = \nu \exp[-(\gamma/h) d \sqrt{(\mu \Delta E^\ddagger)}]$$

where ν is the effective frequency with which the particle of mass μ hits the barrier, ΔE^\ddagger is the barrier height and d its width. The value of γ is $2^{3/2}$ for a rectangular barrier, or $\gamma=\pi/2^{1/2}$ for a parabolic or $\gamma=2^{1/2}$ for a barrier formed by the intersection of two parabola.»²

Em relação ao estudo sobre PCET anteriormente referido, este artigo de Luís Arnaut leva em conta a reorganização da transferência

¹ FORMOSINHO, S. J. – Photochemical Hydrogen Abstractions as Radiationless Transitions. Part 1-Ketones, Aldehydes and Acids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72 (1976) 1313-1331.

² ARNAUT, L. G. – A Transition-state perspective of Proton-Coupled Electron Transfers, em *Proton-Coupled Electron Transfer. A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions*, pp. 32-56; p. 39. «Um trabalho seminal por Formosinho mostrou que a transferência fotoquímica de átomo de hidrogénio pode ser considerada como uma transição não-radiativa, com velocidades de efeito túnel dadas pela equação acima indicada, na qual ν é a frequência efetiva com que a partícula de massa μ choca com a barreira, ΔE^\ddagger é a altura da barreira e d a sua largura. O valor de γ é $2^{3/2}$ para uma barreira de forma retangular, ou $\gamma=\pi/2^{1/2}$ para uma barreira parabólica ou $\gamma=2^{1/2}$ para uma barreira formada pela interseção de duas parábolas».

de elétron e estima-a em cerca de 16% do valor da barreira para a transferência do próton.

Os primeiros passos da Teoria de Efeito Túnel

O trabalho seminal referido por Luís Arnaut teve início já em Coimbra, após o meu regresso do doutoramento em Junho de 1971. Durante o meu período na *Royal Institution* havia participado num congresso sobre *Transições Não-radiativas* — transição de um estado eletrónico para outro de mais baixa energia sem ser através de emissão de luz — que se realizou em Portmeirion, no País de Gales, e que foi dos melhores em que participei. Foi organizado pelo Prof. Gerrit Jan Hoytink e a ele correram grandes nomes do domínio que proferiram conferências; Joshua Jortner não pôde vir, porque a sua esposa ia ter um bebé. As conferências eram debatidas em pequenos grupos, de pouco mais de uma dezena de participantes sob a orientação de um tutor; estive no grupo orientado pelo Prof. Joan H. Van der Waals.

Que panorama nos foi apresentado para o domínio das transições não-radiativas entre estados eletrónicos de moléculas grandes, como são os compostos aromáticos, compostos com anéis benzénicos como naftaleno e antraceno, com que trabalhei na minha dissertação? Em moléculas pequenas, em 1932 Clarence Zener havia-as interpretado em termos de cruzamentos de estados eletrónicos. Mas em moléculas grandes são pequenas as variações de geometria produzidas pela absorção de luz e são raros os cruzamentos das superfícies de energia potencial dos diferentes estados eletrónicos. Por esta razão Wilse Robinson, que esteve presente em Portmeirion, já havia proposto em 1961 que um processo de *efeito túnel* podia ser a causa das transições não-radiativas nas moléculas grandes: «*The use of crystalline nonpolar gases at 4.2°K as solvents allows one to study*

*spectra, solvent shifts, and energy transfer phenomena over a wide range of solvent properties. [...] A type of tunnelling from the lowest triplet state back to the ground singlet state [in benzene] has been found. It involves usually high vibrational quantum numbers of the ground state. Because of the high sensitivity of the overlap integral to triplet states are therefore probably tunnelling lifetimes and have little to do with the purely radiative lifetimes. Deuterium substitution is expected to increase these lifetimes substantially and allow a number of new triplet states to be found».*³

Este trabalho foi seguido por dois artigos de Robinson e Frosch,⁴ que propunham uma expressão para as constantes específicas das transições não-radiativas

$$k_{nr} = \beta \rho F$$

onde β representa o acoplamento eletrónico entre os dois estados envolvidos na transição, ρ a densidade de estados vibracionais no estado final da transição e F um somatório de fatores de Franck-Condon, isto é, de sobreposição de funções de onda vibracionais, que poderia ser obtido por estudos espectroscópicos. Se bem que a equação de Robinson-Frosch não permitisse um cálculo absoluto

³ ROBINSON, G. W. – Spectra and energy transfer phenomena in crystalline rare gas solvents, *J. Molec. Spectrosc.*, 6 (1961) 58-83. «O uso de gases não-polares em matrizes cristalinas como solventes a 4,2 °K permite estudar espectros, mudanças de solvente, e os fenómenos de transferência de energia em função de um vasto leque de propriedades de solventes. [...] Verificou-se uma espécie de *efeito túnel* do mais baixo estado tripleto do benzeno para o estado singuleto fundamental. Um tal processo requer a participação de vibrações com elevados números quânticos vibracionais do estado fundamental. Devido à alta sensibilidade do integral de sobreposição de estado tripleto, provavelmente tais efeitos de túnel pouco têm a ver com os tempos de vida puramente radiativos. A substituição de átomos de hidrogénio por átomos de deutério deve aumentar substancialmente estes tempos de vida e assim permitir que novos estados tripletos possam ser encontrados».

⁴ ROBINSON, G. W.; FROSCH, R. P. – Theory of electronic energy relaxation in solid phase, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1962-1973; Electronic excitation transfer and relaxation, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 1187-1202.

de k_{nr} , dado o elevado número de parâmetros vibracionais e eletrônicos envolvidos, permitiu a interpretação qualitativa de muitos resultados experimentais, como Willem Siebrand⁵ bem ilustrou, nomeadamente na interpretação dos tempos de vida dos tripletos de compostos aromáticos de energia mais baixa, T_1 .

Contudo a teoria de Robinson-Frosch foi considerada formalmente errada⁶ por pressupor o acoplamento entre estados eletrônicos como dependente do tempo, sem que para isso houvesse tido em conta que um tal mecanismo de acoplamento implicava a não validade da aproximação de Born-Oppenheimer, cuja denominação é uma homenagem a Max Born e Robert Oppenheimer. Esta aproximação considera que o movimento dos núcleos é muito mais lento do que o dos elétrons. Surgiram posteriormente teorias de transições não-radiativas matematicamente mais sofisticadas^{7,8}. Chen-Hanson Ting já havia argumentado, em 1969, que os fatores de Franck-Condon eram 10^{-7} - 10^{-10} vezes mais baixos do que os requeridos pela teoria de Robinson-Frosch para um cálculo de k_{nr} de acordo com os dados experimentais.⁹ E esta perspectiva sobre a magnitude do desacordo dos cálculos teóricos de k_{nr} foi reforçada por um estudo no grupo do Prof. Porter: cálculos já baseados na teoria de Jortner conduziram a

⁵ SIEBRAND, W. – Mechanism of radiationless triplet decay in aromatic hydrocarbons and magnitude of Franck-Condon factors, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 4055-4057; Radiationless transitions in polyatomic molecules. I. Calculation of Franck-Condon factors, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 440-447.

⁶ JORTNER, Joshua; RICE, S. A.; HOCHSTRASSER, R. M. – Radiationless Transitions in Photochemistry, *Adv. Photochem.*, 7 (1969) 149-309.

⁷ *Id.*

⁸ FREED, K. F. – The Theory of Radiationless Processes in Polyatomic Molecules, *Topics Current Chemistry*, 31 (1972) 105-139.

⁹ TING, Chen-Hanson – Theory on radiationless transitions in large polyatomic molecules, *Photochem. Photobiol.*, 9 (1969) 17-31.

valores absolutos para a *conversão intersistemas* e *conversão interna* no naftaleno 10^{-7} vezes os valores experimentais.¹⁰

Já quando no Capítulo 1 abordámos o nascimento de ISM, havia referido a preocupação que me causava a amplitude do desacordo dos cálculos teóricos vigentes com a realidade experimental, preocupação que também esteve presente a respeito de TET. Transcorridos que foram quase quatro séculos, permanece luminosa a asserção de Francis Bacon: «a verdade emerge mais facilmente do erro do que da confusão».

Para mim havia, pois, um campo a explorar para um estudo teórico, enquanto não dispunha do equipamento de fotólise por relâmpago para realização de trabalho experimental em Coimbra, que só ficou disponível exatamente por ocasião da Revolução de 25 de Abril de 1974. Conduzi uns estudos preliminares do efeito de túnel para as vibrações CH em moléculas aromáticas, não em termos de fatores de Franck–Condon espetroscópicos, isto é, que se podem obter pela sobreposição na vertical — distância internuclear constante — dos diagramas de energia potencial, mas em termos destes fatores numa perspetiva não-adiabática, isto é, a partir de uma sobreposição na horizontal — a energia constante. É como se fosse a passagem do testemunho numa corrida de estafetas: o estado inicial, o atleta já em desaceleração passa o testemunho ao atleta que está a começar a acelerar (o estado final), numa zona muito limitada. E os fatores de Franck–Condon da TET representam como que uma fotografia desta sobreposição de percursos quase num «instante congelado»,

¹⁰ BEDDARD, G. S.; FLEMING, G. R.; GIJZEMAN, O. L.J.; PORTER, George – Internal-conversion from vibrationally excited-levels, *Chem. Phys. Letters*, 18 (1973) 481-487. «*Conversão intersistemas* é uma transição de um estado eletrónico excitado com um certa multiplicidade de spin para outro de multiplicidade diferente, por exemplo, entre um singuleto, multiplicidade 1, e um tripleto, multiplicidade 3; *conversão interna* é uma transição de um estado eletrónico excitado com um certa multiplicidade de spin para outro da mesma multiplicidade. Sendo S o número quântico de *spin*, a multiplicidade é $2S+1$; singuleto $S=0$, tripleto $S=1$, quinteto $S=2$ ».

como Jorge Calado refere para a pintura e para a fotografia, por aí não haver movimento.

A barreira de energia para tais vibrações será a respetiva energia de dissociação $D_e=100$ kcal/mol. Usando valores típicos de $E_{S_2}=35000$ cm^{-1} e uma distância entre os extremos das curvas de energia potencial $d=0,1$ Å, estima-se uma velocidade de transição não-radiativa¹¹ $k_{S_2 \rightarrow S_1}=9 \times 10^{11}$ s^{-1} , em muito bom acordo com os valores experimentais para moléculas aromáticas $0,3-1,6 \times 10^{12}$ s^{-1} ; desacordos por fatores de 10^{-7} desapareceriam por completo! No benzeno o valor assim calculado é somente de 4×10^{10} s^{-1} e no azuleno de $k_{S_2 \rightarrow S_1} \approx 2 \times 10^9$ s^{-1} , o que permite entender o facto desta molécula emitir fluorescência a partir do segundo singuleto excitado S_2 , mesmo em solução.¹² Este era um caso único na fotofísica das moléculas aromáticas e enigmático para as teorias em vigor. Contudo, é fácil de explicar no contexto de TET; uma largura de barreira ca. $0,2-0,3$ Å permite estimar k_{nr} entre 5×10^9 s^{-1} e 10^8 s^{-1} . Considero, pois, estes primeiros passos como **PITORESCOS**, pois não só resolvem a questão dos cálculos absolutos de k_{nr} como permitem racionalizar, de um modo simples, questões como a da fluorescência de S_2 no azuleno.

TET interpreta a sobreposição das funções de onda vibracionais a partir dos pontos de viragem dos osciladores, as duas regiões onde estes osciladores passam mais tempo. Jortner e Ulstrup vieram a demonstrar, um pouco mais tarde, que em certas condições a teoria de Jortner conduz a um *efeito túnel* como o que propusemos.¹³ A TET foi utilizada para interpretar uma série de transições não-radiativas em moléculas aromáticas: conversão intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow T_1$,

¹¹ Recorremos ao símbolo \rightarrow para representar as transições não-radiativas.

¹² FORMOSINHO, S. J. – A Tunnel Effect Model for Radiationless Transitions in Aromatic Molecules”, *Rev. Port. Quim.*, 14, (1972) 201-207; a revista tinha algum atraso e falta de contributos, pelo que o artigo saiu de facto, em 1973.

¹³ JORTNER, J.; ULSTRUP, J. – Tunnelling in low-temperature atom-transfer processes, *Chem. Phys. Letters*, 63 (1979) 236-239.

conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ e reproduz algumas das relações empíricas, como as verificadas por Siebrand, e a relação empírica de uma correlação linear verificada por Ian Ross¹⁴ entre $\log k_{nr}$ e d a distância que separa as curvas de energia potencial dos dois estados eletrónicos. Dado que recorreremos à *unidimensionalização* das curvas de energia potencial, é determinante o número relativo de osciladores CH nas moléculas aromáticas para dar conta de correlações entre $\log k_{nr}$ e energias dos estados eletrónicos. Com tais estudos concorri ao Prémio Artur Malheiros da Academia das Ciências de Lisboa em 1972, e tive o gosto de me ter sido atribuído.¹⁵

Como referi no Capítulo 6, em 15 de Maio de 1973 participei no “*Symposium on Radiationless Transitions in Aromatic Molecules*” onde apresentei a TET, o que me permitiu vir a publicar o primeiro artigo sobre o domínio com escrutínio internacional.¹⁶ Este artigo retoma temas anteriores, mas vai mais longe ao estimar k_{nr} em estados vibrónicos do benzeno e do naftaleno, e calcula a variação de k_{nr} a baixas temperaturas, entre 40 e 200K, temática que retomaremos um pouco mais à frente.

¹⁴ MCCOY, E. F.; ROSS, I. G. – Excited states of aromatic hydrocarbons: the Franck-Condon principle and geometries in the excited states”, *Austral. J. Chem.*, 15 (1962) 573-590 ; HUNT, G. R.; MCCOY, E. F.; ROSS, I. G. – Excited states of aromatic hydrocarbons: pathways of internal conversion, *Austral. J. Chem.*, 15 (1962) 591-604.

¹⁵ FORMOSINHO, S. J. – Um Modelo de Efeito Túnel para as Transições Não-radiativas em Moléculas Aromáticas, *Mem. Acad. Ciências (Lisboa)* 17 (1974) 61-86.

¹⁶ FORMOSINHO, S. J. – Quantum Mechanical Tunnelling in Radiationless Transitions of Large Molecules, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 70 (1974) 605-620.

Das transições não-radiativas em excímeros e exciplexos até aos processos de supressão de tripleto aromáticos

«Um prémio Nobel da Física disse a uma colega nossa de Coimbra, a Prof^a. Salete Leite, que curiosamente eu tinha um modo próprio dos físicos para atacar problemas químicos. De facto, procuro criar modelos físicos (matematizáveis) para atacar sistemas e problemas químicos, mas mantenho-me algemado pelo ultrarrigor do acordo experimental. [Beneficiando da simplicidade de TET, procurei percorrer outros caminhos ainda não trilhados pelas teorias vigentes].

A propósito da evolução da “Teoria de Efeito Túnel” que se manteve com alguma dose de heterodoxia durante vários anos, um dia um colega inglês, Andrew Gilbert, ao encontrar-me num congresso já me não lembro onde, deu-me os parabéns por ter publicado o que ele considerava o melhor artigo do ano em fotoquímica sobre certo tipo de dímeros¹⁷ eletronicamente excitados (excímeros e exciplexos)¹⁸. Eu retorqui: “mas isto é impossível, porque este artigo foi anteriormente recusado no *Faraday Transactions*”, uma revista inglesa de prestígio. De facto a revista americana onde havia sido publicado este trabalho, *Molecular Photochemistry*, era uma revista editada por jovens fotoquímicos americanos, muito aberta e que nunca me recusou um artigo, mesmo no controverso tema da reversibilidade das transições entre S_1 e T_1 em compostos aromáticos em fase gasosa¹⁹. A revista acabou cedo, mas foi um marco no campo da fotoquímica. Ainda lá publiquei cinco artigos científicos no seu relativamente

¹⁷ Um dímero é uma associação de duas moléculas iguais ou até de moléculas ligeiramente diferentes na sua composição.

¹⁸ FORMOSINHO, S. J. – Radiationless Processes in Aromatic Excimers and Exciplexes, *Mol. Photochem.* 7 (1976) 41-73.

¹⁹ FORMOSINHO, S. J.; SILVA, A. M. da – Intersystem Crossing in Anthracene. A Pseudostatistical Case?, *Mol. Photochem.*, 9 (1979) 257-275.

curto tempo de vida.»²⁰ O artigo sobre excímeros e exciplexos teve um pequeno impacto, com 22 citações até Agosto de 2014.

COMO REFERÍAMOS no artigo acima, dois modos de abordagem são possíveis no domínio teórico. Um desenvolvimento formal, que apesar de proporcionar no início uma satisfação estética de rigor — um rigor inicial —, acaba por ter de ser gradualmente abandonado ao longo de aplicações correntes, ou na forma de simplificações matemáticas ou na de uma simplificação dos parâmetros físicos do formalismo teórico. Outro modo de atacar os problemas é partir logo de um modelo teórico simples, acessível a uma clara interpretação física para os fenómenos em estudo, mas possibilitador de uma análise qualitativa dos processos fotofísicos sem grandes cálculos matemáticos.

O contraste estabelecido era com as teorias de Joshua Jortner, Stuart Rice, Karl Freed, Sighart Fischer, *et al.*²¹ que, não obstante os progressos alcançados nos cálculos de transições não-radiativas $S_1 \rightarrow T_1$, $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ em benzeno e naftaleno, ainda apresentavam valores absolutos de k_{nr} em desacordo com os valores experimentais por fatores de 10^{-3} – 10^{-7} vezes. Tal não era o caso com TET, e o facto de as larguras das barreiras serem dominantes para interpretar tais transições nestas moléculas grandes, abalçou-nos a atacar o caso dos complexos intermoleculares.

O problema de a energia eletrónica do excímero ser convertida em energia translacional nos monómeros, no estado fundamental, foi estudado para verificar se o procedimento do cálculo dos fatores

²⁰ FORMOSINHO, S. – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, p. 46.

²¹ JORTNER, J.; RICE, S. A.; HOCHSTRASSER, R. M. – Radiationless Transitions in Photochemistry, *Adv. Photochem.*, 7 (1969) 149; SCHLAG, E. W.; SCHNEIDER, S.; FISCHER, S. F. – Lifetimes in excited states, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 22 (1971) 465-526; HENRY, B. R.; SIEBRAND, W. – Radiationless Transitions, em *Organic Molecular Photophysics*, ed. J. Birks, Wiley, London, 1973, vol. 1, p. 153.

de Franck–Condon era adequado. Concluiu-se que tais fatores eram estimados nos pontos de viragem dos osciladores, representando a sobreposição da “asa” exponencial da função de onda vibracional do estado inicial com uma denominada função- δ vibracional do estado final, função quase toda concentrada à volta deste ponto de viragem. E tal procedimento era também adequado mesmo havendo energia de translação nos produtos, pois pode ser entendido como tendo sido causado por um movimento de vibração inicial que se converteu em translação.

Acresce a este tipo de dificuldade inicial, o haver desconhecimento das energias dos estados T_1 nos excímeros de compostos aromáticos. No excímero era possível estimar a conversão interna $S_1 \rightsquigarrow S_0$ via TET, mas a conversão intersistemas $S_1 \rightsquigarrow T_1$ não o podia ser da mesma forma, dado não se conhecer a energia eletrónica de T_1 no excímero. Não obstante, conheciam-se experimentalmente os valores das constantes radiativas, k_r , do estado S_1 do excímero, e, portanto, o rendimento quântico (por fóton absorvido) das transições de emissão, ϕ_r , e não-radiativas, ϕ_{nr} . Sendo assim, a conversão intersistemas $S_1 \rightsquigarrow T_1$ foi obtida por diferença entre o total do valor das constantes não-radiativas conhecido experimentalmente, e o valor da conversão interna $S_1 \rightsquigarrow S_0$ estimado por via TET: $k_{S_1 \rightsquigarrow T_1} = k_{nr} - k_{S_1 \rightsquigarrow S_0}$.

A partir dos valores de $k_{S_1 \rightsquigarrow T_1}$ assim obtidos, foi possível trabalhar ao invés e recorrer à TET para calcular os valores da energia eletrónica de T_1 , E_{T_1} , nos excímeros. Finalmente, haveria que verificar a razoabilidade física dos valores obtidos e construir diagramas da energia potencial para os excímeros de benzeno, naftaleno e pireno, como ilustra a Figura 7.1. A Tabela 7.1 recolhe alguns destes valores, incluindo a diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 , ΔE_{ST} , e os rendimentos quânticos da conversão interna $S_1 \rightsquigarrow S_0$, ϕ_{ic} , e de conversão intersistemas $S_1 \rightsquigarrow T_1$, ϕ_{isc} , para os excímeros mais relevantes.

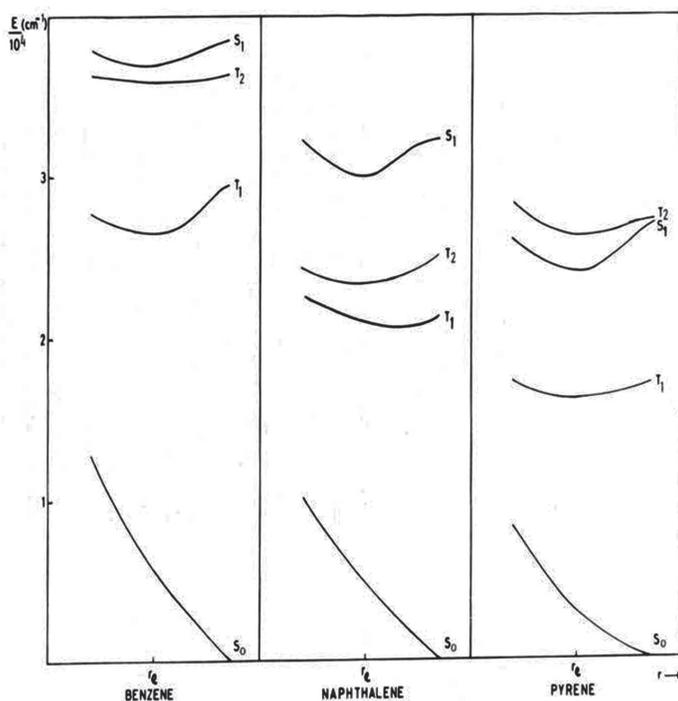


Figura 7.1 Diagramas de energia potencial em excímeros de benzeno, naftaleno e pireno (na coordenada r_e excímeros à esquerda e monómeros à direita). (Referência da nota 18, com pedido de permissão para reprodução solicitado a Taylor & Francis).

Tabela 7.1. Compilação de valores de constantes de velocidade, k , de processos não-radiativos e rendimentos quânticos, ϕ , em excímeros aromáticos.

Excímero	ΔE_{ST} (cm ⁻¹)	$k_{S_1 \rightarrow T_1} / 10^6$ s ⁻¹	$k_{S_1 \rightarrow S_0} / 10^6$ s ⁻¹	$k_{S_1 \rightarrow S_0} / 10^3$ s ⁻¹	ϕ_{ic}	ϕ_{isc}
benzeno	1200	47,0	8,5	1,4	0,15	0,83
naftaleno	7000	0,8	1,0	1,0	0,38	0,30
pireno	8000	1,0	3,0	1,5	0,19	0,07

Devido ao caráter repulsivo da curva de energia potencial de S_0 nos excímeros, a mesma Figura mostra claramente a menor separação energética entre S_1 - S_0 no excímero comparado com o monó-

mero, pelo que os rendimentos quânticos de conversão interna ϕ_{ic} são bastante mais elevados no primeiro, ao tempo de acordo com observações experimentais no pireno.²²

AS APLICAÇÕES de TET ao estudo de transições não-radiativas em excímeros e exciplexos de moléculas aromáticas permitiram estudar os processos de *quenching* (supressão) de estados excitados de moléculas aromáticas por moléculas paramagnéticas como O₂ e NO, isto é, como um valor de spin não nulo. No caso de O₂ é como se a molécula fosse um birradical com dois eletrões desemparelhados. No estado fundamental a molécula de oxigénio é um tripleto, $^3\Sigma_g^-$. Possui dois estados eletrónicos singuletos de baixa energia, $^1\Delta_g$ (7883 cm⁻¹) e $^1\Sigma_g^+$ (12.815 cm⁻¹), que podem estar envolvidos nos processos de *quenching*.

A Figura 7.2 apresenta o diagrama de energia dos níveis eletrónicos de uma molécula aromática, M, de O₂ e do exciplexo M.O₂, na presunção de que as interações eletrostáticas nos complexos com oxigénio são suficientemente pequenas para não modificarem a degenerescência do quinteto, tripleto e singuletos de M.O₂, que assim serão formados em termos da multiplicidade estatística dos *spins* dos eletrões. Por exemplo, os singuletos serão formados 1 em cada 9 colisões; nove é a soma de 1 singuleto com 3 tripletos e 5 quintetos. Consideremos então o *quenching* do estado tripleto T₁ da molécula aromática, a processar-se via a conversão interna do estado $^1(T_1+^3\Sigma_g^-)$ para o estado $^1(S_0+^1\Sigma_g^+)$ no exciplexo. Dado que as transições a partir de estados de outras multiplicidade de spin são proibidas (com valores ca. 10⁵ s⁻¹), não conseguem competir com a velocidade de dissociação do complexo (10¹⁰-10¹² s⁻¹), pelo

²² MEDINGER, T.; WILKINSON, F. – Concentration dependence of quantum yield of triplet-state production of pyrene in ethanol, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1785-1792.

que a velocidade máxima de *quenching* dos tripletos aromáticos T_1 , k_q , pelo oxigênio será $k_d/9$, sendo k_d a constante de difusão no solvente.

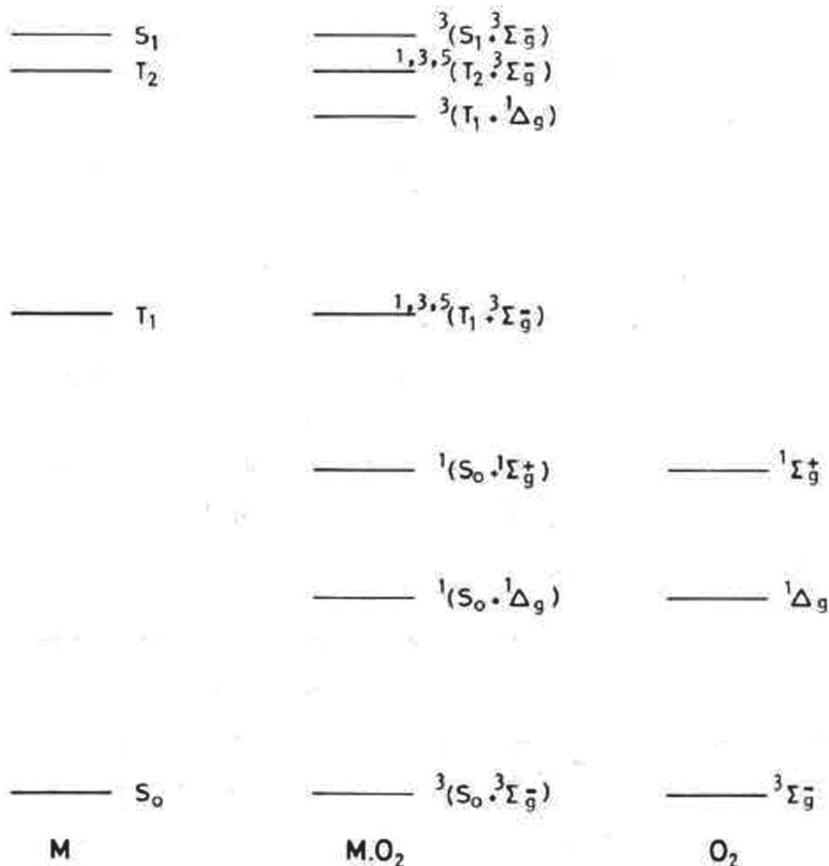


Figura 7.2 Diagrama de energia dos níveis eletrônicos de uma molécula aromática, M, de O_2 e do exciplexo $M.O_2$. (Referência da nota 24)

A TET prevê assim que se verifique uma correlação entre $k_q/[(k_d/9) - k_q]$ e o termo energético $(E_{T_1} - E_{1\Sigma_g^+})^{1/2}/\eta_H$, sendo η_H o número relativo de átomos H nos compostos aromáticos. A Figura 7.3 ilustra

o gráfico de $\log \{k_q/[(k_d/9)-k_q]\}$ em função de $(E_{T1}-E_{1\Sigma_g^+})^{1/2}/\eta_H$ para as velocidades de *quenching* de tripletos T_1 de compostos aromáticos por oxigênio em benzeno. A inclinação da correlação linear observada (1,0) condiz com a inclinação (0,95) de gráficos equivalentes para a conversão intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$ em compostos aromáticos.¹⁴ O gráfico ilustra que à medida que a exotermicidade da conversão não-radiativa aumenta, a sua velocidade diminui — a denominada *energy-gap law* (lei da separação de energia) das transições não-radiativas. Este comportamento é contrário ao que se verifica com as reações de quebra e formação de ligações químicas.

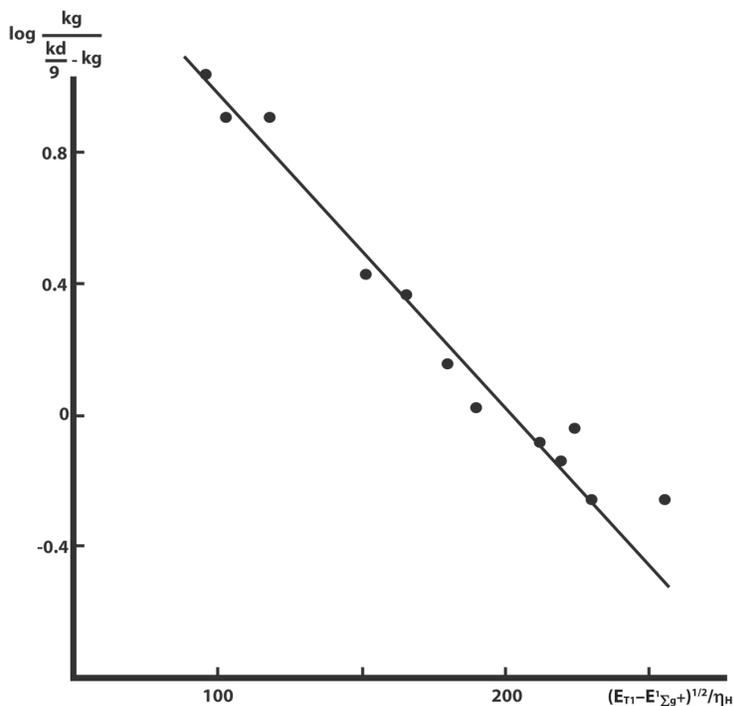


Figura 7.3 Gráfico de $\log \{k_q/[(k_d/9)- k_q]\}$ em função de $(E_{T1}-E_{1\Sigma_g^+})^{1/2}/\eta_H$ para as velocidades de *quenching* de tripletos T_1 de compostos aromáticos por oxigênio em benzeno. (Referência da nota 24, com pedido de permissão para reprodução solicitado a Taylor & Francis).

A Figura 7.4 ilustra o diagrama de energia dos níveis eletrônicos de uma molécula aromática, M, de NO e do exciplexo M.NO. O estado excitado de mais baixa energia de NO (óxido nítrico) tem uma energia (37.900 cm^{-1}) muito elevada para desempenhar qualquer papel nos processos de *quenching* de compostos aromáticos eletronicamente excitados, com a possível exceção do benzeno (S_1).

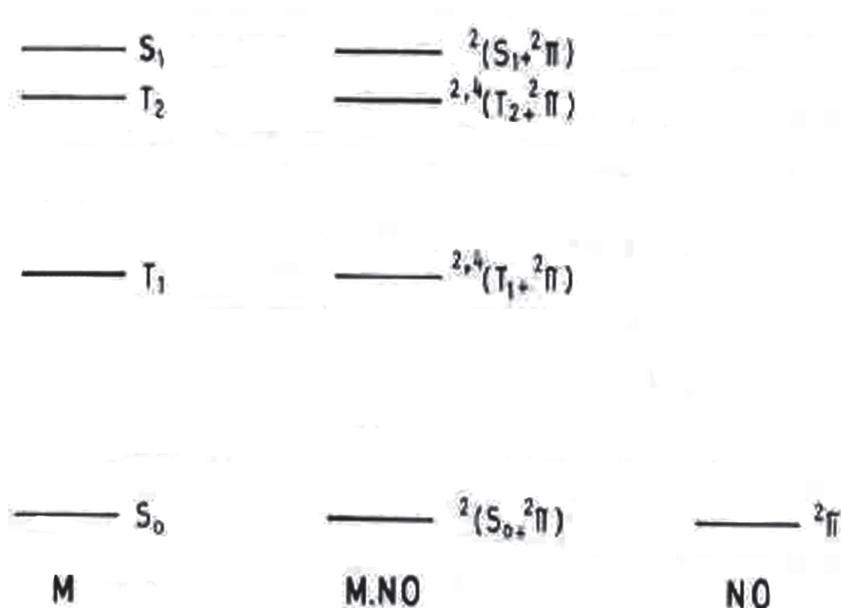


Figura 7.4 Diagrama de energia dos níveis eletrônicos de uma molécula aromática, M, de NO e do exciplexo M.NO . (Referência da nota 24, com pedido de permissão para reprodução solicitado a Taylor & Francis).

As constantes de *quenching*, k_q , dos estados tripletos de compostos aromáticos por NO apresentam um comportamento totalmente distinto do *quenching* por oxigênio acima referido.²³ As constantes k_q

²³ GIJZEMAN, O. L. J.; KAUFMAN, F.; PORTER, G. – Quenching of Aromatic Triplet States in Solution by Nitric Oxide and Other Free Radicals, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 69 (1973) 727-737.

decrecem com a energia dos tripletos de cerca de 23.000 cm^{-1} até 14.500 cm^{-1} , num comportamento inverso ao da lei da separação de energia (*inverse energy-gap law*), e depois seguem um comportamento de *energy-gap law*, paralelo ao *quenching* por O_2 , até aos tripletos de energia mais baixa (10.000 cm^{-1}) (ver Figura 7.5).

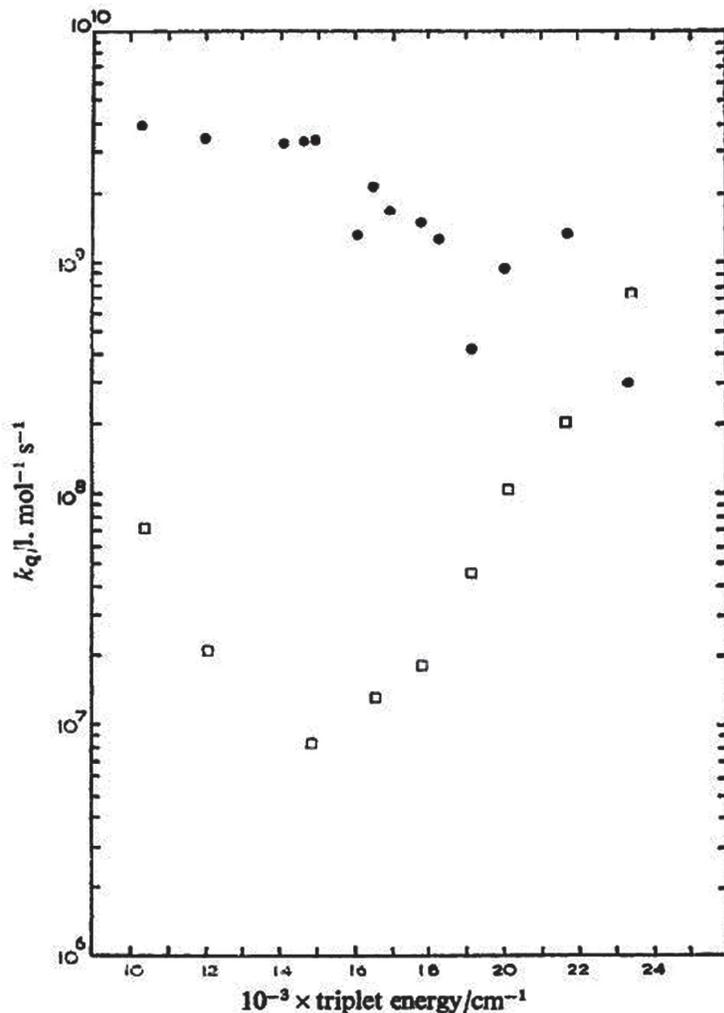


Figura 7.5 Constantes de *quenching* ($k_q/\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) de tripletos T_1 de compostos aromáticos por O_2 (•) e por NO (□). (Referência da nota 23, com permissão de reprodução da *Royal Society of Chemistry*).

Onno Gijzeman *et al.* interpretaram a primeira região como devida a alterações nos elementos de matriz eletrónica β devido à presença de complexos de transferência de carga $M^{\delta+}.NO^{\delta-}$, e a segunda região como sendo controlada por fatores de Franck–Condon dos modos de vibração CH. Entre os criticismos que formulei para esta interpretação, o mais relevante foi o de que os estados de transferência de carga haveriam de ter uma variação contínua com a energia de T_1 , não sendo evidente uma razão para a alteração de mecanismo a 14.500 cm^{-1} .

Os processos não-radiativos não são necessariamente só promovidos por vibrações C–H. Nos complexos M.NO o modo de vibração de distensão NO pode induzir transições não-radiativas se sofrer um deslocamento significativo em relação ao NO livre. O que nós propusemos foi um oscilador NO como o ilustrado na Figura 7.6.²⁴ O comprimento da ligação NO é de 0,115 nm no óxido nítrico livre e 0,14 nm no complexo M.NO. O valor de 0,14 nm foi ajustado para que a velocidade de efeito túnel do oscilador NO fosse igual à proporcionada pelos osciladores CH para a energia de T_1 de 14.500 cm^{-1} , mas é próximo do comprimento de uma ligação simples N–O. Tal sugere que o complexo de transferência de carga é do tipo $M^+.NO^-$, em que o eletrão vai ocupar uma orbital molecular π antiligante (π^*) no grupo NO.

Os fatores de Franck–Condon NO são superiores aos de CH para energias de tripleto elevadas, e os Franck–Condon CH dominam para energias abaixo dos 14.500 cm^{-1} . A comparação entre os valores calculados por TET e os observados está ilustrada na Figura 7.7. A possibilidade de no caso do *quenching* por O_2 não estarem nunca envolvidos modos OO, deve-se às pequenas diferenças de separação de energia eletrónica, que favorecem sempre os fatores

²⁴ FORMOSINHO, S. J. – Quenching of excited aromatic molecules by paramagnetic species, *Mol. Photochem.*, 7 (1976) 13-39.

de Franck–Condon CH. Como sói dizer-se: “De uma só cajadada, mataram-se dois coelhos!”.

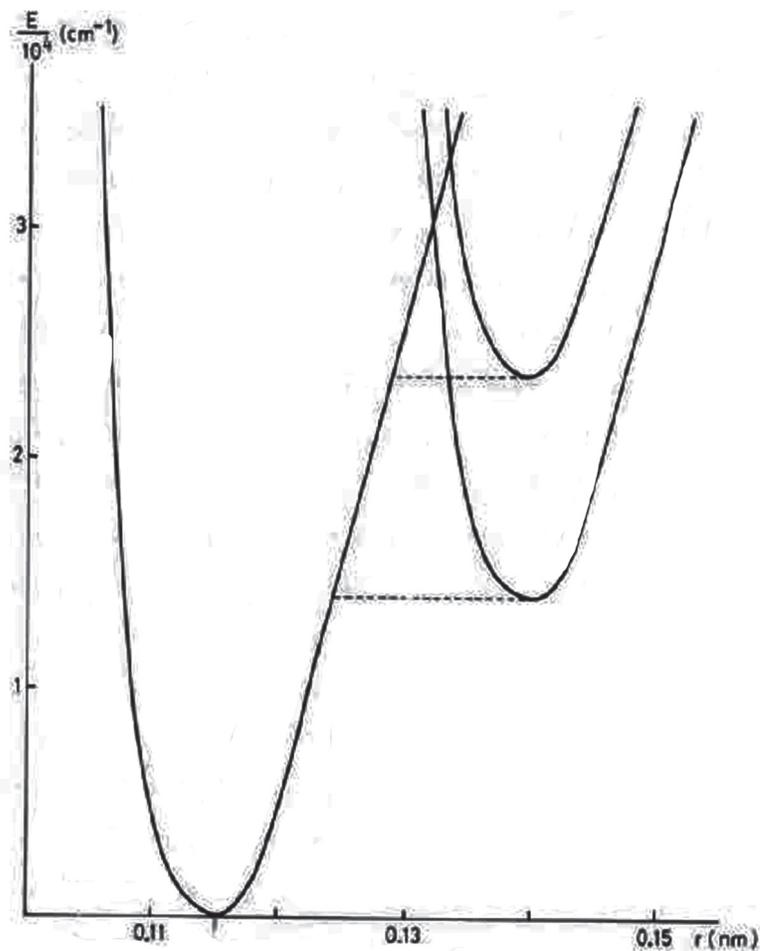


Figura 7.6. Diagrama de energia potencial para NO livre e no complexo $M^{\delta+} \cdot NO^{\delta-}$ com o composto aromático M no estado tripleto T_1 . (Referência da nota 24, com pedido de permissão para reprodução solicitado a Taylor & Francis).

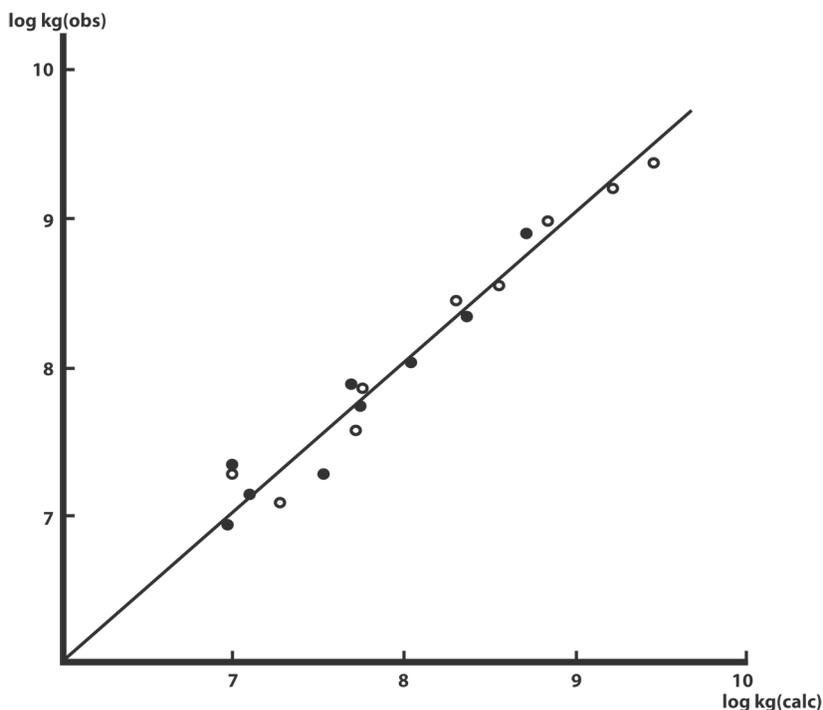


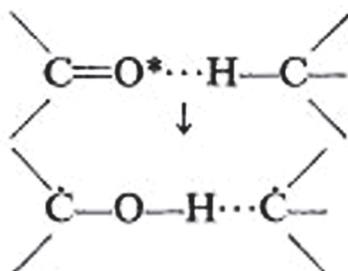
Figura 7.7 Comparação entre os valores calculados e observados para as constantes de *quenching* de tripletos de compostos aromáticos por NO (•) e di-t-butil-NO (○). (Referência da nota 24, com pedido de permissão para reprodução solicitado a Taylor & Francis).

Este artigo teve um impacto bastante baixo (14 cit. até ao presente), mas considero este artigo, conjuntamente com o outro sobre transições não-radiativas de excímeros aromáticos, como **BELOS**. Primeiro, pelo conjunto diversificado de obstáculos conceptuais que suscitaram e foram ultrapassados, nomeadamente o carácter instrutivo do jogo entre curvas de energia potencial e fatores de Franck–Condon CH e NO. Segundo, pela simplicidade de algumas das interpretações alcançadas, nomeadamente para os processos de *quenching* de tripletos aromáticos, nomeadamente por NO. Terceiro, pelo efeito de aprendizagem que o último artigo me criou sobre

a “*energy-gap law*” e a “*inverse energy-gap law*”, com posteriores reflexos intuitivos sobre a existência de uma dupla região-invertida para reações transferência de elétrons.

Reações de fotoabstração por cetonas

Outro campo de aplicação de TET foi o da abstração de átomos de hidrogénio de uma molécula orgânica por *cetonas* eletronicamente excitadas. Uma cetona é uma molécula que possui um grupo C=O, com o átomo de carbono ligado a outros átomos de carbono (> C = O). Para lidar com sistemas com mais do que uma ligação química nos reagentes e nos produtos há que recorrer à *unidimensionalização* das curvas de energia potencial, isto é, representar a reação por uma única curva de energia potencial para os reagentes e outra para os produtos. As velocidades de reação são controladas por fatores de Franck–Condon dos modos de distensão vibracionais do grupo carbonilo C=O e da vibração C–H do substrato, como estado inicial. O estado final é construído a partir das vibrações C–O e O–H no estado fundamental dos produtos de reação, como se ilustra no Esquema 7.1



Esquema 7.1

A velocidade de reação depende da energia eletrônica do estado excitado, das frequências de vibração, da massa reduzida dos osciladores e dos comprimentos de ligação. Em princípio, o cálculo da constante de transição, k , deveria ser integrado sobre todos os movimentos possíveis dos osciladores, logo para os diferentes valores de distância Δx obtidos pela interseção das superfícies de energia potencial pelo plano que contém o eixo representativo da energia e por combinações dos deslocamentos x_{CH} , x_{OH} e x_{CO} . O problema pode, contudo, ser muito simplificado se reconhecermos que muitos destes movimentos conduziram a k s muito baixos. A aproximação que adotamos foi a de considerar ao longo da coordenada de reação que os deslocamentos dos osciladores CO e CH seriam iguais e que podem ser tratados, globalmente, como o de uma simples molécula diatômica. O mesmo é válido para os produtos, pois os movimentos dos átomos nas ligações químicas que se formam são os mesmos, mas em sentido oposto.

A Tabela 7.2 apresenta uma seleção das reações de abstração que ocorrem por via de um mecanismo de *radicais livres*. Os valores de k calculados por TET revelam um bom acordo com os dados experimentais, que cobrem uma gama de cerca de quatro ordens de grandeza.

Tabela 7.2. Cálculos de constantes de velocidades de reações, $k/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, de abstração de átomos-H intermoleculares por um mecanismo de *radicais*. (Referência da nota 26)

Substrato	Benzofenona log k		Acetona log k		Biacetilo log k	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
Ciclohexano	5,45	5,56	5,45	5,50	3,3	
Benzeno	2,6	2,2	2,9		3,75	
isopropilbenzeno	6,9		7,0		7,5	
Etanol	5,75	5,75	5,8	5,73	3,3	2,42
Isopropanol	6,0	6,04	6,0	6,0	4,05	4,11
Benzidrol	6,65	6,7	6,7		4,9	4,84

A Tabela 7.3 apresenta uma seleção das reações de abstração que ocorrem por via de um mecanismo de *transferência de carga*. Os valores de k calculados por TET revelam um bom acordo com os dados experimentais, que cobrem uma gama de cerca de três ordens de grandeza.

Tabela 7.3. Cálculos de constantes de velocidades de reações, $k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, de abstração de átomos-H intermoleculares por um mecanismo de *transferência de carga*. (Referência da nota 26)

Substrato	Benzofenona log k		Acetona log k		Biacetilo log k	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
Trietilamina	9,4	9,36	7,55		7,75	7,7
n-hexilamina	7,95		7,1		7,25	
N,N-dimetilanilina	9,5	9,43	7,65		8,4	8,43
n-propiltiol	7,15	7,15	6,35			
di-n-propileter	7,05	6,97	6,45			
Anilina	9,8		8,4		7,7	7,7

A Tabela 7.4 apresenta uma seleção das reações de abstração XH, onde o átomo X não representa o átomo de carbono. Os valores de k calculados por TET revelam um bom acordo com os dados experimentais, que cobrem uma gama de cerca de oito ordens de grandeza.

Tabela 7.4. Quebra de ligações X-H, com $X \neq C$. (Referência da nota 26)

Cetona	substrato	log $k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
		calc.	obs.
Acetona (T1)	BrH	8,87	8,8
Acetona (T1)	SiH ₄	6,6	6,3
Acetona (T1)	H ₂ O	1,23	<2,9
Benzofenona (T1)	C ₆ H ₅ SH	8,7	8,41
Biacetilo (T1)	C ₆ H ₅ OH	8,57	8,53
Biacetilo (S1)	C ₆ H ₅ OH	9,1	9,3
Biacetilo (T1)	Bu ₃ SnH	7,16	7,18
Fluorenona (T1)	Bu ₃ SnH	5,1	4,65-6,65

Na sequência dos trabalhos desenvolvidos à aplicação da Teoria de Efeito de Túnel para transições não-radiativas em excímeros e em exciplexos, incluindo processos de *quenching*, a aplicação de TET à abstração de átomos-H não implicou a superação de obstáculo conceptual de vulto, exceto pela aproximação intuitiva de combinar, com igual deslocamento, um modo de vibração de baixa massa (CH) com o de massa mais elevada (CO). Mas fez a transição do papel dos fatores de Franck–Condon nos domínios da “*não reação-química*”, que preservam as ligações químicas nos reagentes e produtos, para os da “*reação química*”, em que há rutura e formação de ligações, o que me leva a considerá-lo como **BELO**.

A melhor aproximação teórica ao tempo era a de Carlos Previtali e Juan Scaiano²⁵ baseada no método BEBO, mas só aplicável a reações de abstrações do tipo radical de estados eletrónicos n,π^* , em que um eletrão numa orbital não-ligante (n) é promovido a uma orbital antiligante (π^*). A TET conheceu um sucesso assinalável quando foi aplicada a reações fotoquímicas como a abstração de átomos de hidrogénio por cetonas eletronicamente excitadas. O nosso modelo de efeito túnel, ao contrário da visão corrente de túnel de átomos leves como hidrogénio e deutério, envolvia massas elevadas como as do grupo carbonilo (C=O) com átomos pesados de carbono e oxigénio²⁶. O primeiro artigo neste tema foi aceite sem qualquer problema no *Faraday Transactions*, e regista 76 citações no *Web of Knowledge* (em 4 de Setembro 2014), o segundo artigo mais ci-

²⁵ PREVITALI, C. M.; SCAIANO, J. C. – Kinetics of photochemical reactions. 1. Application of a modified bond-energy-bond-order method to atom abstraction reactions of excited carbonyl-compounds, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 1667-1671; Kinetics of photochemical reactions. 2. Calculation of kinetic parameters for intermolecular hydrogen abstraction reactions of triplet-state of carbonyl compounds, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 1672-1676.

²⁶ FORMOSINHO, S. J. – Photochemical Hydrogen Abstractions as Radiationless Transitions. Part 1 - Ketones, Aldehydes and Acids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72 (1976) 1313-1331.

tado dos que publiquei sobre TET, o que também pesou na minha apreciação estética.

Como escreveu Fernando Pessoa em “Apontamentos para uma Estética não-Aristotélica”, «chamo estética aristotélica à que pretende que o fim da arte é a beleza, ou melhor dizendo, a produção nos outros da mesma impressão que a que nasce da contemplação ou sensação das coisas belas». Não obstante a apreciação estética sobre ISM e TET que vos aporto ser pessoal, não posso ser insensível ao facto de o produto científico que criámos gerar impacto em outros cientistas. No mesmo ensaio, Pessoa formula uma estética baseada na ideia de *força*, num sentido abstrato. Essa ideia de “beleza” é uma força que nos pode subjugar, e julgo ser também refletida pela estética da ciência. E não há força maior do que aquela que se estende até aos *estudantes*.

Reações de deslocamento sigmatrópico

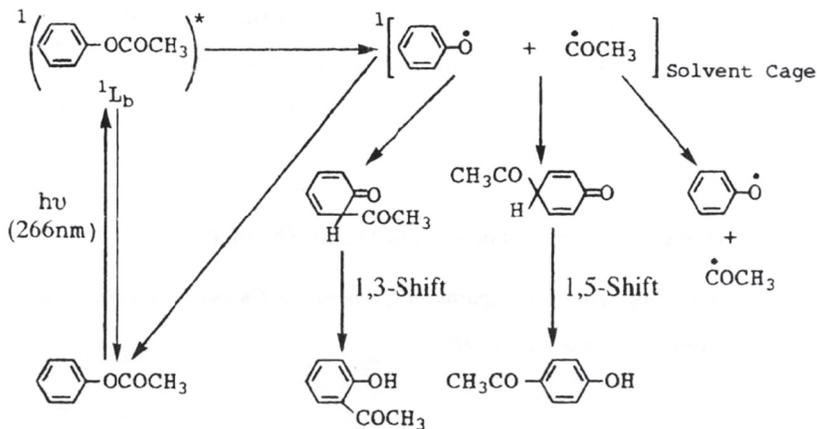
«Do êxito inicial da TET aplicada a reações fotoquímicas de cetonas, a comunidade passou a questionar-se sobre se tais reações se deviam, de facto, a um efeito túnel ou se prosseguiam essencialmente por ativação térmica [...]. Quase vinte e cinco anos depois da publicação do artigo inicial numa revista portuguesa, verificámos com prazer que o Prof. Shizuka e o seu grupo demonstravam sem ambiguidade a existência de um efeito túnel neste tipo de reações fotoquímicas²⁷. Como me disse Haruo Shizuka, dos vários modelos tentados para explicar os resultados, a TET foi o único que funcionou e muito bem. E não só deu bem, como os parâmetros empregues

²⁷ ARAI, T.; TOBITA, S.; SHIZUKA, H. – Tunnelling Effects on the 1,3- and 1,5-Sigmatropic Hydrogen Shifts in the Ground State of Photo-Fries Rearranged Intermediates of Phenyl Acetate Studied by Laser Flash Photolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 3968-3975.

eram os provenientes do nosso modelo ISM. A TET e o ISM eram inteiramente compatíveis entre si, e o artigo deste grupo japonês foi publicado no *Journal of American Chemical Society*,²⁸.

TET contém em si um *efeito térmico* associado ao *efeito de túnel*, pelo que o questionamento da comunidade “sobre se tais reações se deviam, de facto, a um efeito túnel ou se prosseguiam essencialmente por ativação térmica”, requer um estudo a baixas temperaturas que permitirá revelar um “efeito de túnel” quase puro. Com o decréscimo da temperatura, as constantes cinéticas diminuem, mas não tendem para “zero”; alcançam um patamar de baixos valores, correspondente ao tal puro “efeito túnel”.

Como se ilustra no Esquema 7.II, a partir do estado singuleto excitado $^1(\pi,\pi^*)$, o acetato de fenil sofre a fissão de uma ligação química O–C. Os radicais formados ficam retidos na gaiola do solvente e rapidamente reagem entre si para conduzir seguidamente ao rearranjo de foto-Fries por deslocamento sigmatrópico 1,3- e 1,5- de átomo de hidrogénio.



Esquema 7-II

²⁸ FORMOSINHO, S. – *Nos Bastidores da Ciência. 20 Anos Depois*, p. 47.

Os autores procederam ao cálculo teórico da velocidade para a reação do deslocamento sigmatrópico 1,3- entre as temperaturas de 150 K e 330 K, como se ilustra na Figura 7.8 num gráfico de Arrhenius. Com efeito, a utilização de ISM por Shizuka e colaboradores resultou do facto de eu ter sido *referee* do artigo. De acordo com as regras permitidas, escrevi aos autores sugerindo que um dos parâmetros de ajuste da separação horizontal das curvas de energia potencial ($R=0,52 \text{ \AA}$) podia ser estimado pelo modelo ISM ($R=0,508 \text{ \AA}$) em muito bom acordo com os resultados experimentais. Escrevi igualmente ao Editor a comunicar o facto.

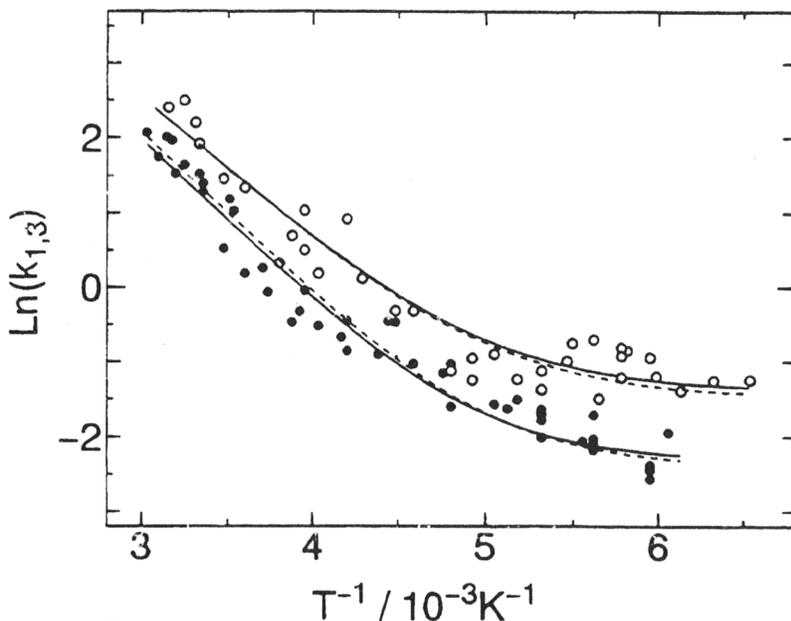


Figura 7.8. Gráficos de Arrhenius de $\log k$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) para o deslocamento de hidrogénio 1,3-sigmatrópico em intermediários do acetato de fenilo; (●) hidrogénio (H), (○) deutério D. As linhas a tracejado correspondem ao cálculo de k por TET. (Referência da nota 27, com permissão para reprodução da *American Chemical Society*).

Após a publicação do primeiro artigo sobre a aplicação de TET à abstração de átomos-H por cetonas eletronicamente excitadas, alguns colegas estrangeiros incitaram-me a publicar no *Journal of American Chemical Society*, a revista da Sociedade Americana de Química de maior impacto no mundo da química para artigos científicos correntes. Nunca tive êxito nas tentativas que fiz. O que me traz à mente um escrito de Fernando Pessoa que adquiri numa dessas feiras de livros que havia em tempos durante o Verão na praia da Barra: «O movimento romântico inglês foi iniciado definitivamente pela publicação, em 1798, das *Lyrical Ballads* de [William] Wordsworth e [Samuel] Coleridge. Este livro — que contém dois dos maiores poemas de todas as literaturas, o *Ancient Mariner* de Coleridge e a *Tintern Abbey* de Wordsworth — teve por toda a Inglaterra um êxito de gargalhada. [...] Nas sóbrias laudas do seu *Essay Supplementary* à edição de 1815 das *Lyrical Ballads*, Wordsworth escreveu este período: “Se há conclusão que, mais do que qualquer outra, nos seja imposta pela revista que fizemos, da sorte e do destino das obras poéticas, é a seguinte: que todo o autor, na proporção em que é grande e ao mesmo tempo *original*, tem tido sempre que criar o sentido estético pelo qual há de ser apreciado”.²⁹ Julgo ser o mesmo válido em ciência e, no caso vertente, por ter sido eu o avaliador do artigo de Shizuka e colaboradores, pelos critérios que eu próprio criei!

Este artigo de Shizuka no *J. Am. Chem. Soc.* e o seguinte, dois anos depois, no *J. Phys. Chem. A*³⁰ são indiscutivelmente **BELOS** para a TET. Primeiro, por as nossas ideias serem provadas de um modo indiscutível — “o único modelo teórico que funcionou” — por outros investigadores. A situação ideal, como recorde nos referiu

²⁹ PESSOA, Fernando – *Apreciações Literárias. Bosquejos e esquemas críticos*, Editora Estante, Aveiro, edição fac-similada, 1990, p. 16.

³⁰ KIMURA, Y.; YAMAMOTO, M.; TOBITA, S.; SHIZUKA, H. – Kinetics studies on the 1,2-sigmatropic hydrogen shift in the photorearranged intermediate of N-acetylpyrrole: tunneling effects, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 459-465.

um dia o Prof. Roald Hoffmann, é que sejam os outros cientistas a mostrar que as nossas ideias estão certas. Segundo, por ter associado TET e ISM, duas das nossas ideias estruturantes para a interpretação da reatividade química, densificando a rede cognitiva no domínio. Terceiro por aproximar dois modos de interpretar a reatividade química: i) a evolução das transições não-radiativas entre duas superfícies de energia-potencial fracamente interativas entre si, cuja reatividade é controlada pela grandeza fatores de Franck–Condon e pelo acoplamento eletrônico; ii) os fatores de reatividade da TST de dois estados que interacionam fortemente entre si no estado de transição. Tudo isto, não obstante o impacto na comunidade ter sido pouco relevante (27 cit. para o artigo publicado no *J. Am. Chem. Soc.*).

A verdade é que o convite persuasivo do Prof. Haruo Shizuka me levou ao Japão em Janeiro de 1996 a participar num congresso em Okazaki, uma raridade em mim viajar para tão longe de avião (Figura 7.9).



Figura 7.9. Por ocasião de um congresso em Okazaki no Japão em Janeiro de 1996, a convite do Prof. Haruo Shizuka (1.º à direita, de pé).

A conceção de novas moléculas para Terapia Fotodinâmica

É a teoria que permite *prever* factos novos. São as teorias que permitem interrogar a natureza e, por mor disso, «o teórico é que deve dizer ao experimentalista o que deve observar e para quê. Há tantas possibilidades, como saber onde procurar algo de novo? É melhor ter uma teoria que nos guie e nos diga o que havemos de buscar»³¹.

Quando, em 1993, nos vimos na necessidade de termos de provar experimentalmente a existência de uma *dupla região-invertida* para reações de transferência de eletrão, escrevi um documento estratégico onde reconhecia que para progredirmos em ISM poderíamos ter a necessidade de conceber moléculas novas. Daí termos procurado desenhar um projeto de investigação conjuntamente com o grupo de química orgânica do nosso Departamento de Química, dirigido pelo meu colega António Rocha Gonsalves. A *dupla região-invertida* acabou por ser observada por um outro caminho, o da modificação do meio de solvente: dióxido de carbono em condições super-críticas e matrizes rígidas de glicerol a baixas temperaturas.

Não obstante, esta perspetiva de associar ISM à síntese de novas moléculas com uma determinada finalidade, foi prosseguida por Rui Nunes, Marta Pineiro e Luís Arnaut num caso concreto. O objetivo era a síntese de uma nova molécula que produzisse um salto de pH em menos de 10 ns (nanossegundos 10^{-9} s) e que poderia ser utilizada para uma catálise ácido-base em fotolitografia. Todavia, o salto de pH teria de perdurar no tempo (cerca de 1s) de modo a que as características a uma escala nanométrica pudessem ser controladas através da cinética da reação de catálise ácido-base com o substrato.

³¹ MAGUEIJO, João – *Mais Rápido que a Luz. A Biografia de uma Especulação Científica*, Gradiva, Lisboa, 2003, p. 64.

O objetivo foi alcançado com a síntese de 1-(2-nitroetil)-2-naftol que combina as propriedades de um fotoácido rápido, um álcool aromático, com as de um ácido lento, um nitroalcano. O decréscimo de pH é produzido de forma muito rápida pelo fotoácido via uma desprotonação em cerca de 0,1 ns, e depois a recombinação do próton no estado fundamental é bastante lenta (cerca de 0,3 s) devido ao nitroalcano. Os autores realçam também que este tipo de fotoácidos proporciona um modo de controlar localmente a acidez, pois se bem que os fotoácidos se possam difundir alguns micrómetros do volume irradiado pelo feixe de luz, os carbaniões são subsequentemente neutralizados.

Como os autores referem no início das suas conclusões: «*The design and synthesis of a persistent and reversible photoacid was motivated by theoretical modeling, and is another illustration of scientific advances driven by theory.*»³² A teoria foi ISM aplicada às reações de transferência de prótons, quer em estados eletrónicos excitados, quer no estado fundamental. O resultado foi **BELO**, pois foi plenamente atingido o objetivo delineado com base em ISM.

O TEMA MAIS ENVOLVENTE para esta colaboração surgiu, contudo, com o empenho no desenvolvimento de novas moléculas para PDT (*photodynamic therapy*, terapia fotodinâmica) no tratamento de cancro. O objetivo era de *inovação*, “fazer melhor” do que os fotossensibilizadores existentes, o que requereu algum conhecimento científico novo e outro já disponível nos nossos grupos de investigação.

³² NUNES, R. M. D.; PINEIRO, M.; ARNAUT, L. G. – Photoacid for Extremely Long-Lived and Reversible pH-Jumps, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 9456-9462. «O desenho e a síntese de um fotoácido persistente e reversível foi motivado por modelos teóricos, e é outra ilustração dos avanços científicos conduzidos pela teoria ISM aplicada à transferência de prótons».

Após uma caracterização inicial, por recurso a uma metodologia experimental de calorimetria fotoacústica, dos rendimentos por fóton absorvido (*rendimentos quânticos*) de formação de oxigénio singuleto molecular pelos estados tripleto de tetrafenilporfirina (TPP) e de Zn-TPP, bem como de uma nova clorina clorada fotoestável que foi sintetizada,³³ o projeto vai verdadeiramente arrancar a partir de um ponto de vista teórico — Teoria de Efeito Túnel (TET) — um projeto de investigação baseado em fatores de Franck–Condon! Se bem que, posteriormente, tenha beneficiado dos entendimentos de reatividade química proporcionados por ISM.

Moléculas com um objetivo PDT devem absorber na janela terapêutica do corpo humano, isto é, luz com um *comprimento de onda* na zona visível do vermelho e para além, já na zona não-visível, entre 720 nm e 900 nm (nm, nanometro). Trata-se da gama das radiações mais penetrantes e menos prejudiciais, e capazes de gerar espécies reativas do oxigénio ROS (*reactive oxygen species*) que vão destruir células malignas por *apoptose*, uma morte celular programada, e/ou por *necrose*, uma morte celular patológica, desordenada e irreversível. A Figura 7.10 apresenta o espetro de absorção de uma das bacterioclorinas sintetizadas neste projeto, *5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluoro-3-N-methylsulfamoylphenyl) bacteriochlorin* (F₂BMet), com absorção na janela terapêutica do corpo humano entre 720 nm e 900 nm. Mas foi longo o caminho até se alcançar este eficaz fotossensibilizador para PDT, a que foi conferida a designação **redaporfin** pela Organização Mundial de Saúde. ³⁴

³³ PINEIRO, M.; CARVALHO, A. L.; PEREIRA, M. M.; ROCHA GONSALVES, A. M. d.A.; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S.J. – Photoacoustic Measurements of Porphyrin Triplet State Quantum Yields and Singlet Oxygen Efficiencies, *Chem. Eur. J.*, 4, (1998) 2299-2307.

³⁴ KRZYKAWSKA-SERDA, M.; DABROWSKI, J. M.; ARNAUT, L. G.; SZCZGIEL, M.; ELAS, M. “The role of strong hypoxia in tumors after treatment in the outcome of bacteriochlorin-based photodynamic therapy”, *Free Radical Biology and Medicine*, 73 (2014) 239-251.

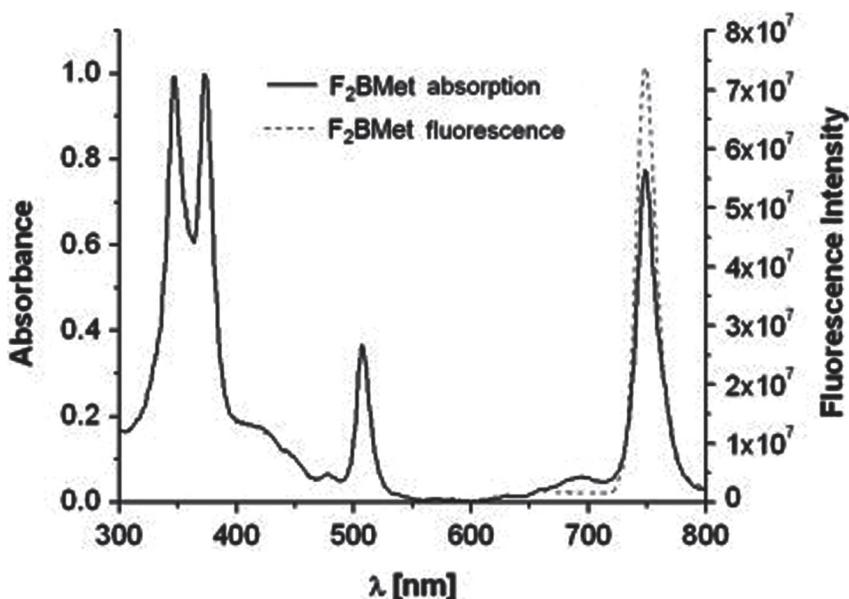


Figura 7.10. Espectro de absorção e de fluorescência de *5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluoro-3-N-methylsulfamoylphenyl) bacteriochlorin* (F₂BMet), o melhor fotossensibilizador para PDT sintetizado no âmbito deste projeto, com absorção na janela terapêutica do corpo humano entre 720 nm e 900 nm; a fluorescência foi obtida por excitação a 507 nm. (Referência da nota 34, com permissão para reprodução da Elsevier).

Como referido, as moléculas naturais à base de *porfirinas* ou derivados foram um começo para este estudo somente numa perspetiva fotofísica; o seu núcleo é constituído por quatro anéis do tipo pirrol, ligados entre si por grupos CH (*methine*). Formas mais reduzidas da porfirina, com menos uma ligação C=C dupla são as *clorinas* e sem duas ligações C=C são as *baterioclorinas* (Figura 7.11 (a)). Esta última classe de moléculas é a melhor sob a perspetiva de absorção de luz na janela terapêutica, mas quando iniciámos este projeto as bacterioclorinas eram consideradas na comunidade científica como *moléculas instáveis* sob a ação da luz, característica bem explicitada em artigos científicos correntes e em artigos de revisão, pelo que os investigadores do domínio recorriam a clorinas.



(a)



(b)

Figura 7.11. (a) Estruturas moleculares de porfirinas (com o esquema de numeração dos átomos de carbono), clorinas e bacterioclorinas. Atente a que a ligação dupla C=C entre as posições 2,3 da porfirina converte-se numa ligação simples C-C numa clorina e entre as posições 7,8 e 17,18 em duas ligações simples nas bacterioclorinas.

(b) Cadeia deslocalizada de 18 eletrões- π a negrito.

Mas como se poderia otimizar uma molécula para PDT, quando se falhava algo tão essencial como a otimização da absorção de luz na janela terapêutica? Contra o consenso vigente na comunidade científica, o caminho teria de ser o da busca de bacterioclorinas estáveis. Um caminho obviamente de risco, mas para o qual, como os Capítulos precedentes bem ilustram, o grupo de investigação que eu dirigia estava bem preparado. Havia só que convencer alguns químicos orgânicos do projeto. E conseguiram estabilizar bacterio-

clorinas introduzindo substituintes remotos de eletrões ou substituintes volumosos como grupos fenil, ou mesmo um metal central como o paládio.³⁵

Porfirinas, clorinas, bacterioclorinas, todas estas classes de moléculas partilham uma cadeia deslocalizada de 18 eletrões- π (Figura 7.11 (b)); os restantes eletrões- π das porfirinas e clorinas não estão localizados no caminho do anel dos eletrões deslocalizados. Estes fotossensibilizadores ao absorverem luz são promovidos a estados eletrónicos excitados sendo o mais relevante para PDT o tripleto T_1 que, pelo seu relativamente longo tempo de vida, pode reagir com O_2 e produzir o estado singuleto excitado do oxigénio, $O_2(^1\Delta_g)$. Esta espécie de oxigénio singuleto, 1O_2 , ou outras espécies radicalares por ele geradas, como ião superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogénio (H_2O_2), ou o radical hidroxilo ($OH\bullet$), são os agentes diretos da terapia por destruírem as células cancerígenas.

A terapia fotodinâmica (PDT) está a tornar-se progressivamente numa alternativa credível à cirurgia, à quimioterapia e à radioterapia para tratamento do cancro, dado que pode ser repetida muitas vezes no mesmo local e não tem efeitos colaterais a longo prazo. A direcionalidade da luz de laser, a eventual afinidade de fotossensibilizadores para os tumores, e o facto de ser curto o raio de difusão de ROS minimiza possíveis danos nos tecidos saudáveis. Além disso, o *stress* oxidativo induzido por estes ROS desencadeia a destruição local do tumor, enquanto que a inflamação local resultante de PDT ativa respostas imunológicas antitumor, capazes de causar a regressão de tumores distantes e induzir a longo prazo uma *memória imunológica*.³⁶ Todavia, apesar de já haver um número apreciável de

³⁵ M. PINEIRO, M.; ROCHA GONSALVES, A. M. d.A., PEREIRA, M. M.; FORMOSINHO, S. J.; ARNAUT, L. G. – New Halogenated Phenylbacteriochlorins and their Efficiency in Singlet-Oxygen Sensitization, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 3787-3795.

³⁶ MROZ, P.; SZOKALSKA, A.; WU, M. X.; HAMBLIN, M. R. – Photodynamic therapy of tumors can lead to development of systemic antigen-specific immune

fotossensibilizadores utilizados para várias indicações, a verdade é que o pleno potencial de PDT ainda aguarda o desenvolvimento de moléculas mais eficientes com reduzida fotossensibilidade da pele após o tratamento.³⁷

ENTÃO, QUAIS SERÃO as condições ideais para uma molécula de PDT? Um fotossensibilizador ideal deve possuir uma forte absorção no vermelho (>650 nm), elevados rendimentos de formação de tripleto (Φ_T) e de 1O_2 (Φ_Δ), baixa toxicidade no escuro, seletividade em relação aos tecidos tumorais, ser passível de uma formulação farmacêutica simples, com boa estabilidade quando armazenado, ser facilmente eliminado pelo organismo, passível de uma síntese química relativamente fácil, de bom rendimento, e passível de *scale-up*, bem como não ser suscetível de suscitar dificuldades na defesa da propriedade intelectual.³⁸

Como referimos, sob o ponto de vista de propriedades de absorção de luz, as *bacterioclorinas* colocam-se como o melhor ponto de partida para o desenvolvimento de novas moléculas para PDT, pois possuem uma elevada banda de absorção a cerca de 750 nm. Mas antes de tomar este ponto de partida houve questões prévias a esclarecer no que às porfirinas diz respeito. As velocidades das transições não-radiativas entre os estados eletrónicos de porfirinas e derivados desempenham um papel muito significativo na fotoquímica deste tipo de moléculas, porque constituem os canais principais de dissipação da energia dos seus estados eletrónicos excitados que

response, *PLoS ONE*, 5 (2010) article n° e15194.

³⁷ ARNAUT, L. G.; PEREIRA, M. M.; DABROWSKI, J. M.; SILVA, E. F. F.; SCHABERLE, F. A.; ABREU, A. R.; ROCHA, L. B.; BARSAN, M. M.; URBANSKA, K.; STOCHEL, G.; BRETT, C. M. A. –Photodynamic Therapy Efficacy Enhanced by Dynamics: The Role of Charge Transfer and Photostability in the Selection of Photosensitizers, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 5346-5357.

³⁸ STERNBERG, E. D.; DOLPHIN, D.; BRUCKER, C. – Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy, *Tetrahedron*, 54 (1998) 4151-4202.

se formam por absorção de luz. A emissão radiativa destes estados excitados raramente ultrapassa os 10% das constantes de decaimento, enquanto os tempos de vida das porfirinas de base-livre ou das metaloporfirinas, onde um átomo de um metal ocupa o centro do anel porfirínico, variam por mais de 10 ordens de grandeza (!) com a natureza dos substituintes. É, portanto, imprescindível entender minimamente variações de tão elevada amplitude, se se quiser ter algum êxito no planeamento de novas moléculas para PDT e no controlo da sua fotoquímica. Não basta a intuição da química orgânica para um tal desiderato.

Independentemente do facto de poder haver ou não haver um metal no centro do anel porfirínico ou derivados, a variedade de posições de substituições é elevada (Figura 7.12), bem como a diversificada natureza dos substituintes. Acresce que o objetivo de dispor de um Φ_T elevado se pode alcançar pela introdução de átomos pesados nas moléculas, átomos de elevado número atómico Z , cujo efeito é proporcional ao quadrado do acoplamento spin-orbital, ζ , e que se pretende que suplante o efeito de todos os outros átomos, $\zeta \approx Z^4$.

A TET foi aplicada à interpretação das constantes não-radiativas em compostos aromáticos, considerando o papel dos modos vibracionais CH e CC que são tratados como osciladores de Morse generalizados. O acoplamento spin-orbital é expresso através de um somatório para todas as posições i que podem contribuir para este acoplamento, sendo χ_0 o fator de não-adiabaticidade na ausência de efeito de átomos pesados, e ζ_i^2 mede a contribuição de cada átomo pesado para o acoplamento spin-orbital, isto é, átomos de número atómico, Z , elevado,

$$\chi = \chi_0 + \sum (1 + c_i \zeta_i^2)$$

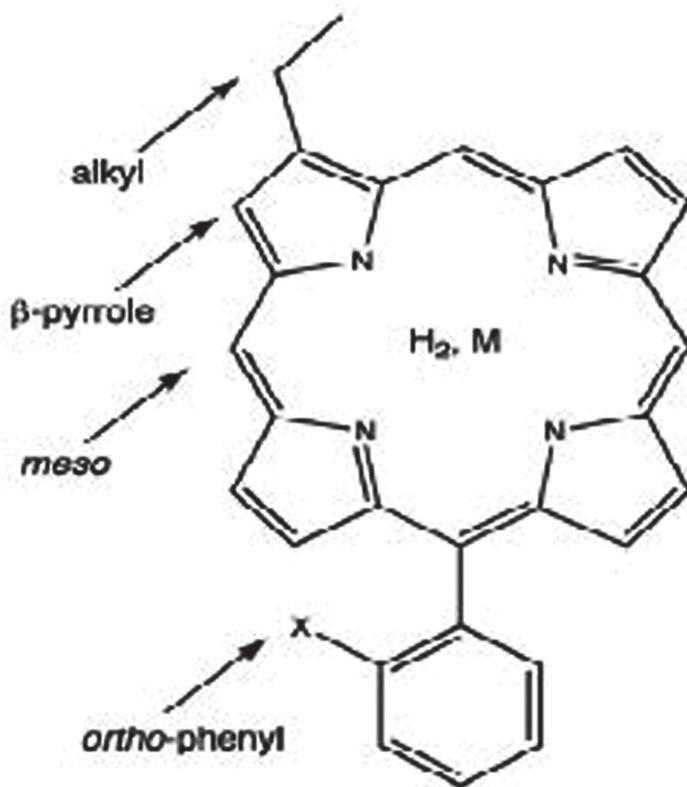


Figura 7.12. Estrutura de porfirinas e posições de substituição.

As constantes de conversão intersistemas dependem de ζ^2 , da diferença de energia eletrônica ΔE_{S-T} , e do número relativo de vibrações efetivas para as transições não-radiativas η , η_H e η_C . Foi escolhida uma base bem alargada de moléculas aromáticas, benzeno, naftaleno, antraceno, pireno, coroneno, tetraceno e azuleno, para o estudo das conversões não-radiativas $S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$, com separações energéticas entre 33 kJ mol^{-1} e 459 kJ mol^{-1} , um número relativo de átomos-H na gradação de $0,333 < \eta_H < 0,5$, e cobrindo uma gama de constantes de velocidade de cerca de 14 or-

dens de grandeza. A Figura 7.13 ilustra o acordo entre os valores das constantes não-radiativas, k_{nr} , estimadas via TET e os valores observados experimentalmente, para validar os procedimentos adotados.

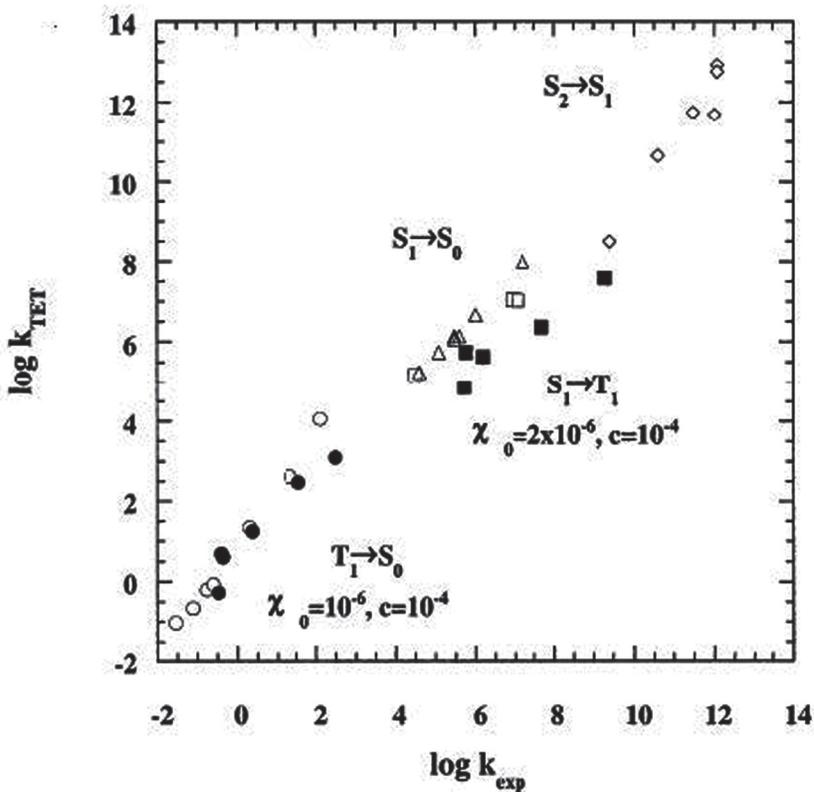


Figura 7.13 Correlação entre as constantes não-radiativas, k_{nr} , experimentais e calculadas por TET em moléculas aromáticas. As transições têm as seguintes representações: $T_1 \rightarrow S_0$ círculos, $S_1 \rightarrow S_0$ triângulos, $S_1 \rightarrow T_1$ quadrados, $S_2 \rightarrow S_1$ losangos. Os símbolos a negro referem-se a naftalenos halogenados. (Referência da nota 39, com permissão para reprodução da Elsevier).

Seguidamente foram aplicados, com pequenas modificações, tais procedimentos para estimar as constantes de transições não-radiativas em metaloporfirinas e em porfirinas halogenadas. Por exemplo, para

a tetra-fenil-porfirina (H₂TPP) foram utilizadas as curvas de energia potencial do benzeno e os fatores de Franck–Condon são dominados pelos modos CH. Já nas octa-alquil-porfirinas, o número relativo de átomos de carbono aumenta e os modos de vibração CC já prestam algum contributo para as transições não-radiativas. A Figura 7.14 ilustra a correlação entre o logaritmo das constantes não-radiativas calculadas por TET, $\log k_{\text{TET}}$, e os valores experimentais, $\log k_{\text{exp}}$, em porfirinas e moléculas similares, abarcando porfirinas halogenadas nos grupos fenilo, em grupos alquilos e em posições *meso*.

Os coeficientes c_i foram ajustados para que os valores das constantes não-radiativas para a variedade de moléculas contempladas neste estudo de Emília Azenha *et al.*³⁹ (ver Figura 7.14) se situassem na reta da correlação da Figura 7.13 com uma inclinação unitária. Tais coeficientes avaliam a grandeza do fator eletrónico e os seus valores numéricos dependem também dos fatores de Franck–Condon, porque quando se substitui um átomo H por um átomo de halogénio (F, Cl, Br) também se altera $\Delta E_{\text{S-T}}$ e η_{H} . A boa correlação ilustrada na Figura 7.14 patenteia que foi alcançada com TET uma correta descrição dos fatores eletrónicos e dos fatores de Franck–Condon.

A grande lição a recolher destes primeiros estudos para o desenho de novas moléculas para PDT é que c_1 é menor (10 a 25 vezes) para a transição $S_1 \rightarrow T_1$ do que para a transição $T_1 \rightarrow S_0$, quando os átomos pesados estão nos grupos alquílicos, no pirrol ou em posições *meso* das octo-alquil-porfirinas (Tabela 7.5). Isto implica que nestas posições os átomos pesados aumentam mais a *velocidade de decaimento* do triplete T_1 do que a *velocidade da sua formação*. Em suma, este modo de substituição aumenta o rendimento da formação

³⁹ AZENHA, E. G.; Serra, A. C.; PINEIRO, M.; PEREIRA, M. M.; SEIXAS DE MELO, J.; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J.; ROCHA GONSALVES, A. M. d.A. – Heavy-atom Effects on Metalloporphyrin and polyhalogenated porphyrins, *Chem. Phys.*, 280 (2002) 177-190.

do tripleto, mas estes passam a ter um tempo de vida muito mais curto, o que não é bom para PDT.

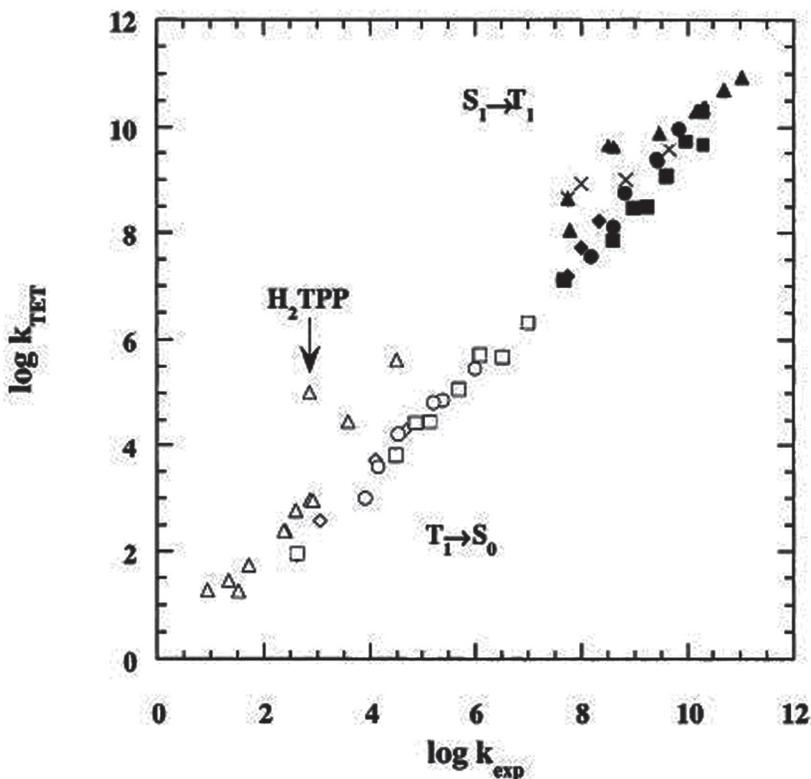


Figura 7.14 Correlação entre as constantes não-radiativas, k_{nr} , experimentais e calculadas por TET em tetrafenilporfirinas. Símbolo de *triângulos*, porfirinas com um átomo de metal abarcando átomos de halogêneos nos grupos fenil e porfirinas halogenadas. Símbolos de *ouros*, porfirinas com grupos substituintes de halogêneos em grupos alquilo; *círculos* posições β -pirrol; *quadrados* em posições *meso*; *cruzes* tetrafenilporfirinas com halogêneos nos grupos fenil. Símbolos *cheios e a negro* $S_1 \rightarrow T_1$ quadrados e abertos moléculas aromáticas. (Referência da nota 39, com permissão para reprodução da Elsevier).

Tabela 7.5. Parâmetros empíricos de ajuste para transições não-radiativas em porfirinas e moléculas derivadas. (Referência nota 39).

	$S_1 \rightsquigarrow T_1$		$T_1 \rightsquigarrow S_0$	
	c_1	c_2	c_1	c_2
Octaalquilporfirinas halogenadas nos alquilos	5×10^{-7}		10^{-5}	
Octaalquilporfirinas halogenadas nos alquilos dos pirróis	2×10^{-5}		5×10^{-4}	
Octaalquilporfirinas halogenadas nos alquilos em posições meso	10^{-4}		10^{-3}	
Me-TPP	2×10^{-4}		2×10^{-5}	
Zn-TPP com halogéneos em posição orto	2×10^{-4}	2×10^{-6}	2×10^{-5}	5×10^{-7}
TPP com halogéneos em posição orto		2×10^{-6}		

Fatores eletrónicos: $\chi_0=10^{-2}$ ($S_1 \rightsquigarrow T_1$); $\chi_0=5 \times 10^{-3}$ ($T_1 \rightsquigarrow S_0$); ZnTPP, $\chi_0=10^{-4}$, $T=77$ K, ($S_1 \rightsquigarrow T_1$). c_2 refere-se a halogéneos em posições *orto*. Em negrito apresentam-se c_i os mais elevados.

Por contraste, metais pesados ou halogéneos em posições-*orto* dos grupos fenil tendem a aumentar mais a velocidade de formação de T_1 do que o correspondente decaimento, o que aumenta Φ_T sem comprometer o tempo de vida do mesmo tripleto (Tabela 7.5). Os halogéneos em posição *orto* são particularmente relevantes, pelo facto de serem 50 vezes mais eficientes em acelerar a formação de T_1 do que o respetivo decaimento. O artigo em apreço, predominantemente teórico, também tem dados experimentais por nós obtidos e recolheu um pouco mais de 80 citações até ao presente.

EIS O TEMA DA ABERTURA cujo andamento nos fez transitar da investigação básica até uma fase de desenvolvimento experimental em cumprimento de uma função social da ciência. Diversos foram os membros da “orquestra” com distintas competências instrumentais. Na síntese orgânica é de realçar, desde 1996, a liderança eficaz de

Mariette Pereira. Nos estudos biológicos destaca-se a proficiência do grupo liderado por Janusz Dabrowski. A defesa da propriedade intelectual, que levou ao registo de duas patentes internacionais nos USA, UE e Japão, aconteceu graças ao poder de persuasão do Reitor da Universidade de Coimbra, Fernando Seabra Santos, e ao eficaz trabalho de bastidores do Vice-reitor com este pelouro, Pedro Manuel Saraiva. Numa época em que a Faculdade de Ciências e Tecnologia dispunha de autonomia financeira, surgiram para a Universidade de Coimbra necessidades financeiras decorrentes da expansão do caminho de valorização desta propriedade intelectual que o então Diretor e atual Reitor, João Gabriel Silva, possibilitou resolução. Já havíamos participado no nascimento de um *spin-off*, Luzitin, uma parceria da Universidade de Coimbra, dos autores da patente, e da firma farmacêutica Bluepharma, sediada em Coimbra, que nos levou a uma colaboração científica com um colega da Faculdade de Farmácia, Sérgio Simões, e com um médico Luís Almeida, especialista nos procedimentos requeridos para o lançamento de medicamentos novos no mercado e das regras dos organismos internacionais a cumprir. *Last but not least*, uma palavra especial de penhorado agradecimento é devida à Direção da Bluepharma, na pessoa de Paulo Barradas, pelo interesse e motivação constante por todo este projeto.

No XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, que teve lugar de 15 a 20 Julho de 2012 na Universidade de Coimbra, proferi uma conferência plenária em parceria com o Luís Arnaut, o genuíno von Karajan de toda esta aventura, a quem passei publicamente o testemunho da condução desta criação de um novo medicamento para PDT.

COMO ESCREVEMOS no artigo da conferência: *«It will only be possible to evaluate the success of the new photosensitizers after clinical trials. However, it is already possible to assess the relevance of*

the semiempirical models mentioned above in the design of new class of photosensitizers and its translation from basic research to experimental development.»⁴⁰ Todavia, não resisto à interrogação: Se em TET a maioria dos parâmetros fosse inacessível à via experimental, este modelo teórico ter-se-ia constituído em guia para novas e melhores moléculas para PDT? É minha intuição que não! Ganha assim uma ressonância especial a palavra de José Régio — “Não, não vou por aí!”. Tais vias teóricas têm legitimidade em serem cultivadas na comunidade científica, mas tal não implica que a comunidade force outros cientistas a uma “clausura intelectual”; dado o seu limitado alcance, não são verdadeiros paradigmas científicos.

O caminho traçado passava por sintetizar bacterioclorinas estáveis, de preferência de uma forma económica, mas simultaneamente melhorar o rendimento quântico da sua formação de tripleto, cujo melhor valor na altura dos começos da nossa investigação era cerca $\Phi_T \approx 0,4$. Acresce que os fotossensibilizadores com o macrociclo tetrapirrólico têm uma elevada tendência em agregar-se, formando dímeros, e perdendo capacidade em gerar 1O_2 ; os valores correntes eram $\Phi_\Delta \approx 0,1$.

Os passos iniciais haviam-nos revelado igualmente que substituintes de átomos-pesados em posição *orto* em tetrafenilporfirinas (TPPs) podem aumentar as velocidades de formação de tripleto, e consequentemente elevar Φ_T e Φ_Δ . Se os substituintes também foram grupos remotores de eletrões, aumentam o potencial de oxidação dos fotossensibilizadores, estabilizando-os, e, consequentemente, decrescendo o seu rendimento de fotodecomposição. Acresce ainda

⁴⁰ ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. – From Elementary Reactions to Chemical Relevance in the Photodynamic Therapy of Cancer, *Pure Appl. Chem.*, 85 (2013) 1389-1403. «Só será possível avaliar o sucesso de qualquer novo fotossensibilizador após ensaios clínicos. No entanto, já é possível avaliar a relevância dos modelos teóricos semiempíricos acima mencionadas no projeto de desenvolvimento de uma nova classe de fotossensibilizadores e a sua tradução a partir da pesquisa básica até uma fase de desenvolvimento experimental».

que se os grupos de substituição em posições *orto* forem volumosos, provocam restrições espaciais que atenuam o ataque por oxigénio e mais estabilizam o fotossensibilizador. E segundo este percurso vieram a ser sintetizadas bacterioclorinas estáveis e com bons requisitos para PDT.⁴¹ Tais substituintes podiam ainda incluir grupos facilitadores da administração do potencial medicamento e que conduzissem a uma boa farmacocinética. Fotossensibilizadores hidrofílicos correntemente dispõem de substituintes com grupos carboxílicos ou grupos sulfónicos, o que permite a sua administração em solução aquosa.

Focámos a nossa atenção nas tetra-fenil-bacterioclorinas halogenadas em larga medida pela capacidade gerada na síntese de uma grande variedade de precursores de porfirinas em dois ou três passos, seguido por um passo de redução para a correspondente bacterioclorina na ausência de solventes.^{40,42} As bacterioclorinas assim sintetizadas revelaram-se estáveis, capazes de uma geração eficiente de ROS e de se localizarem no retículo endoplasmático (ER) e com uma biodistribuição favorável.

Acresce à necessidade de otimização de Φ_T a das espécies reativas de oxigénio, ROS, como se ilustra através do mecanismo simplificado de Frank Wilkinson (Figura 7.15).⁴³ Para as bacterioclorinas há ca-

⁴¹ PEREIRA, M. M.; MONTEIRO, C. J. P.; SIMÕES, A. V. C.; PINTO, A. M. A.; ABREU, A. R.; SÁ, G. F. F.; SILVA, E. F. F.; ROCHA, L. B.; DABROWSKI, J. M.; FORMOSINHO, S. J.; SIMÕES, S.; ARNAUT, L. G. – Synthesis and Photophysical Characterization of a Library of Photostable Halogenated Bacteriochlorins: An Access to Near Infrared Chemistry, *Tetrahedron*, 66 (2010) 9545-9551.

⁴² PEREIRA, M. M.; ABREU, A. R.; GONCALVES, N. P. F.; CALVETE, M. J. F.; SIMÕES, A. V. C.; MONTEIRO, C. J. P.; ARNAUT, L. G.; EUSÉBIO, M. E.; CANOTILHO, J. – An insight into solvent-free diimide porphyrin reduction: a versatile approach for meso-aryl hydroporphyrin synthesis, *Green Chem.*, 14 (2012) 1666-1672.

⁴³ WILKINSON, F.; ABDEL-SHAFI, A. A. – “Mechanism of Quenching of Triplet States by Oxygen: Biphenyl Derivatives in Acetonitrile”, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 5509-5516; ABDEL-SHAFI, A. A.; WILKINSON, F. – Charge transfer effects on the efficiency of singlet oxygen production following oxygen quenching of excited singlet and triplet states of aromatic hydrocarbons in acetonitrile, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 5747-5757; ABDEL-SHAFI, A. A.; WILKINSON, F. – Electronic to vibra-

nais de desativação que envolvem estados de transferência de carga (CT), o que não se verifica com as porfirinas. Nas bacterioclorinas os estados de transferência de carga CT competem com outros estados sem transferência de carga (*non*-CT). A presença de CT pode acelerar a velocidade da supressão de T₁ por O₂, mas concomitantemente reduzir o rendimento de formação de ¹O₂.

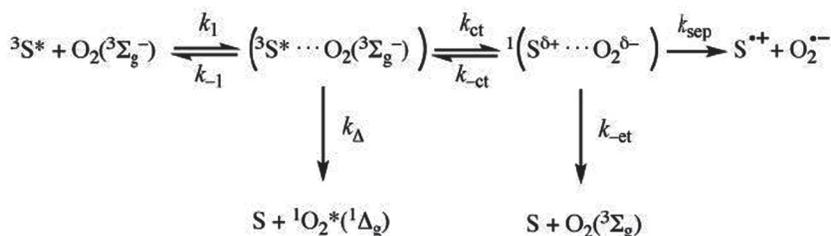


Figura 7.15 Esquema simplificado de Wilkinson para a supressão de T₁ (representado como substrato ³S) pelo oxigênio no estado fundamental O₂(³Σ_g).

Na ausência de estados de transferência de carga (CT), o caminho de desativação de T₁ através de n-CT é pouco eficaz por restrições de multiplicidade de spin, com $k_{\Delta} < k_{diff}/9$; sendo k_{diff} constante de difusão do solvente de $k_{diff} = 9,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em etanol, este limite corresponde $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (M, molar; mole por litro). Também para este canal de desativação, o rendimento para a formação do singuleto Δ de O₂ pode ser unitário, $\Phi_{\Delta} = 1$.

Na presença de CT, e com pequenas diferenças energéticas entre os singuletos e tripletos das espécies intermediárias, a etapa determinante da velocidade é a formação em paralelo do singuleto e do

tional energy conversion and charge transfer contributions during quenching by molecular oxygen of electronically excited triplet states, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 248-254.

triplete dos excíplexos e com valor $k_{\Delta} \leq (4/9)k_{\text{diff}}$ (limite de $4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e o rendimento pode alcançar o valor máximo de $\Phi_{\Delta} = 0,25$.

O acesso a uma vasta biblioteca de compostos com potencial terapêutico é um passo crítico para a descoberta de novas drogas para PDT. No entanto, o potencial da terapia só pode ser plenamente explorado com algum *racional* que recorra a propriedades observáveis para antecipar o melhor candidato a fármaco. Todavia, relações estrutura-atividade têm sido notoriamente difíceis de estabelecer para fotossensibilizadores em PDT. De uma forma necessariamente breve vamos descrever como se alcançou o melhor candidato F₂BMet (Figura 7.16), que apresenta uma fluorescência com um rendimento apreciável ($\Phi_{\text{F}} = 0,138$) em contraste com cloro-tetrafenil-bacterioclorina que possui um rendimento cerca de 10 vezes inferior por ação do átomo pesado de cloro (Cl₂BEt, $\Phi_{\text{F}} = 0,013$). Acresce que a fluorescência de F₂BMet, pode ser de grande utilidade ao proporcionar um guia visual para a localização do tumor durante o tratamento. Apesar desta fluorescência, o rendimento de formação de tripleto de F₂BMet é significativo ($\Phi_{\text{T}} = 0,65$), apesar de inferior ao de Cl₂BEt ($\Phi_{\text{T}} \approx 1$).

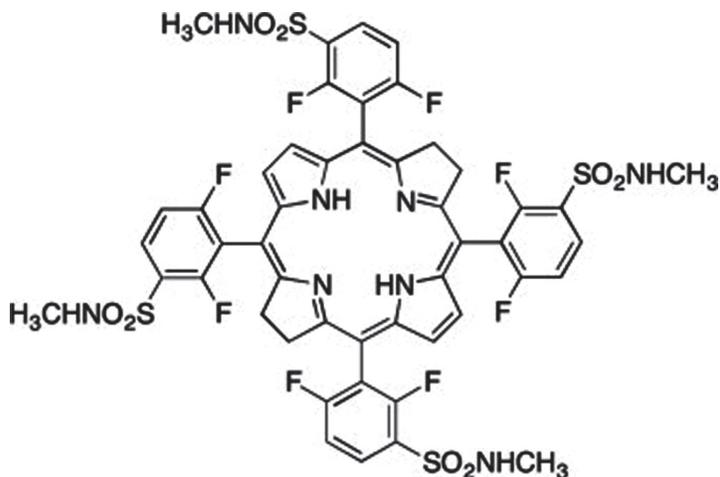
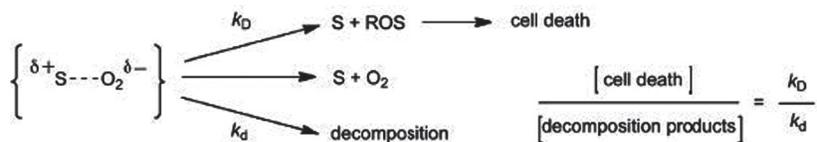


Figura 7.16. Fórmula de estrutura de F₂BMet.

Estudos de eletroquímica para a biblioteca de compostos em estudo permitiram medir potenciais de oxidação e de redução e estimar a energia para a transferência completa de um elétron, ΔG_{CT} , entre o fotossensibilizador S no seu estado tripleto e o oxigénio ($S^+ O_2^-$). Como se ilustra na Figura 7.17 (lado esquerdo), a relação entre a constante de *quenching* (k_q) do tripleto (T_1) do fotossensibilizador por oxigénio (O_2) em função de ΔG_{CT} é uma relação de energia livre. As bacterioclorinas apresentam valores de $k_q > (1/9)k_{diff}$ e $\Phi_{\Delta} < 1$, o que constitui o cunho das interações de transferência de carga entre estes fotossensibilizadores e o oxigénio molecular. Em solventes com *ligações de hidrogénio*, a força motriz da dinâmica de transferência de carga leva a um aumento da formação de iões de superóxido (O_2^-). O caso de F_2BMet com $k_q = 2,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, muito próximo do valor intermediário ($2,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entre os limites $(1/9)k_{diff}$ e $(4/9)k_{diff}$, é um bom exemplo de um fotossensibilizador que beneficia deste efeito das ligações de hidrogénio.³⁶

A outra relação de energia livre (Figura 7.17 lado direito) diz respeito à fotodecomposição do fotossensibilizador (*photodecomposition*), k_{pdec} , e ao respetivo rendimento quântico, Φ_{pdec} , como abaixo se ilustra esquematicamente,



A constante k_D representa a constante de velocidade real (corrigida pela difusão) para a desativação do tripleto do fotossensibilizador no complexo de encontro com o oxigénio molecular.

Como Φ_{pdec} também mede uma velocidade de decomposição quando comparado para a mesma intensidade de luz absorvida, a Figura 7.17 (lado direito) que representa o $\log \Phi_{pdec}$ em função

do potencial eletroquímico de oxidação de S, E_{ox} , em relação a um elétrodo padrão de calomelanos (SCE), é também uma relação de energia-livre.

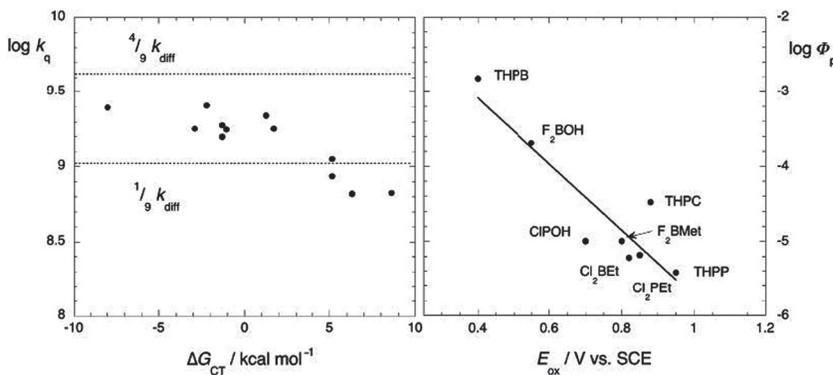


Figura 7.17 Relações de energia-livre: (lado esquerdo) da constante de *quenching* do tripleto (T_1) do fotossensibilizador (S) por oxigênio (O_2) em função da energia para a transferência completa de um elétron ΔG_{CT} , ($S^+ O_2^-$); (lado direito) do rendimento de fotodegradação do substrato em função da energia-livre para a transferência de um elétron para O_2 representada pelo mais baixo potencial de oxidação de S, E_{ox} , em relação ao elétrodo de calomelanos. (Referência nota 37, com permissão para reprodução de Wiley-VCH).

As duas relações de energia-livre da Figura 7.17 mostram que um forte efeito do estado de transferência de carga CT para o oxigênio molecular (valor elevado de k_q) e uma elevada fotoestabilidade (baixo $\Phi_{pdec} = 1 \times 10^{-5}$) estão combinados de um modo singular em F_2BMet . Como a solubilidade de O_2 decresce de valores em etanol, $[O_2]_{etanol} = 2,1$ mM, para valores em água, $[O_2]_{aq} = 0,29$ mM (valores a $20^\circ C$), e para valores ainda inferiores nos tecidos e nos vasos sanguíneos, a cinética da interação entre o estado tripleto do fotossensibilizador e o oxigênio molecular assume uma importância ainda maior

nos sistemas *in vivo*. O *fotobranqueamento*, isto é, a destruição fotoquímica de um fluoróforo em meios biológicos é geralmente severa, pelo que o elevado valor de k_q associado ao baixo valor de Φ_{pdec} em F₂BMet parece ser de enorme relevância para PDT, como ficou demonstrado em publicação recente.³⁷ Eis o ponto a que nos conduziram os estudos de reatividade fotoquímica, que motivou a equipa liderada por Luís Arnaut a prosseguir para a caracterização da atividade biológica de F₂BMet.

As sulfonamidas halogenadas de bacterioclorinas satisfazem os requisitos físico-químicos para um bom fotossensibilizador para PDT, mas revelam diferenças apreciáveis nas respetivas fototoxicidades *in vitro*, por cerca de 50 vezes. A ordem encontrada foi ClBEt < Cl₂BEt < FBMet < F₂BMet que não se consegue antecipar pelas relações de energia-livre anteriormente apresentadas, a não ser a de reconhecer que, como referido, F₂BMet apresenta o mais baixo Φ_{Δ} e a mais elevada fototoxicidade. O sucesso de F₂BMet é fruto da combinação de uma eficiente formação de radicais de oxigénio com uma baixa fotodecomposição, o que permite ao fotossensibilizador aguentar múltiplos ciclos de formação de ROS. Confrontado com moléculas já existentes no mercado e usadas na clínica para PDT, como Foscan e Photofrin, F₂BMet é mais fotoestável e reage mais rapidamente com O₂, gerando mais ROS.

Os ensaios clínicos de fase-1 tiveram início em Maio de 2014. Os andaimes teóricos a que recorremos foram suficientes para prever de modo correto a dose a aplicar ao paciente, a partir da qual haveria efeitos positivos. O facto surpreendente foi a de que no primeiro paciente ensaiado com esta dose, a lesão cancerígena na língua tenha desaparecido no seu “todo”, para além da zona irradiada. Foi longo o caminho de investigação até esta meta. Sob o ponto de vista teórico, foi **BELO** o ponto de partida encontrado e o caminho por ele desenhado — este modo de ver físico para lidar com problemas químicos. Mas outro percurso também longo se depara agora à

Luzitin e seus parceiros para o desenvolvimento do primeiro medicamento oncológico português.

A molécula em ensaios clínicos é potencialmente 400 vezes mais eficaz que o Photofrin, o primeiro fármaco aprovado para PDT. Graças a quê? Graças a: i) uma melhor absorção na região espectral da luz vermelha — a janela terapêutica onde a pele é transparente —; ii) um maior coeficiente de extinção, que leva a absorver quase 100% dos fótons com o adequado comprimento de onda, enquanto o Photofrin só absorve 20% desses fótons; iii) ainda fruto de um bom rendimento de formação de “oxigênio ativo”; iv) e de ser muito menor a sua fototoxicidade após a aplicação no paciente. Se andarmos à procura do “facto novo” para a TET, ei-lo na função social da ciência — a chegada à fase de ensaios clínicos em PDT. No presente, nada se poderá antecipar se irá alcançar o sublime.

Concluo, tal como Luís Arnaut o fez na intervenção em *The Chemistry Center Day 2014*, que teve lugar no Departamento de Química da Universidade de Coimbra em 16 de Setembro. Citando o maior matemático português de todos os tempos e dos maiores da Europa, Pedro Nunes — «Ora manifesto he que estes descobrimentos de costas, ylhas, e terras firmes, *nam se fizeram indo a acertar*; mas partiram os nossos mareantes muy ensinados e prouidos de estormentos e regras de astrologia e geometria».

EPÍLOGO
A QUÍMICA, UMA CIÊNCIA CENTRAL
E UMA LINGUAGEM

Desde a Antiguidade que os filósofos procuraram dividir e classificar as *Ciências* pelas dificuldades que encontravam em as dominar na sua globalidade. Aristóteles apresentou uma divisão bem simples: teóricas, práticas, poéticas. Mas a classificação mais profícua terá sido a que Auguste Comte desenvolve no seu “Curso de Filosofia Positiva”, entre 1830 e 1842, porque se baseia num princípio mais rigoroso do que as antecedentes, construído a partir de dois critérios interdependentes — o da generalidade decrescente e o da complexidade crescente (Figura E.1). Os objetos de estudo de uma ciência como a Matemática, que figura no topo da hierarquia, são mais *simples* e *genéricos* do que os das ciências que figuram mais abaixo na hierarquia, que se tornam mais *concretos* e complexos. Todavia a classificação também incorpora um *critério histórico*: a ordem do aparecimento dos ramos do conhecimento, já libertos de explicações teológicas e metafísicas e revestidos de um maior *positivismo*.

A visão positiva dos factos promove a pesquisa de *leis* naturais, vistas como relações abstratas e constantes entre fenómenos observáveis. Observação e imaginação têm de ser conjugadas pelos cientistas para se alcançar alguma forma de compreensão da realidade e dos seus fenómenos. A classificação comtiana implica que uma ciência como, por exemplo, a Biologia, não poderia ter surgido

como ciência, sem que a anterior, no caso em apreço a Química, se tivesse tornado positiva.

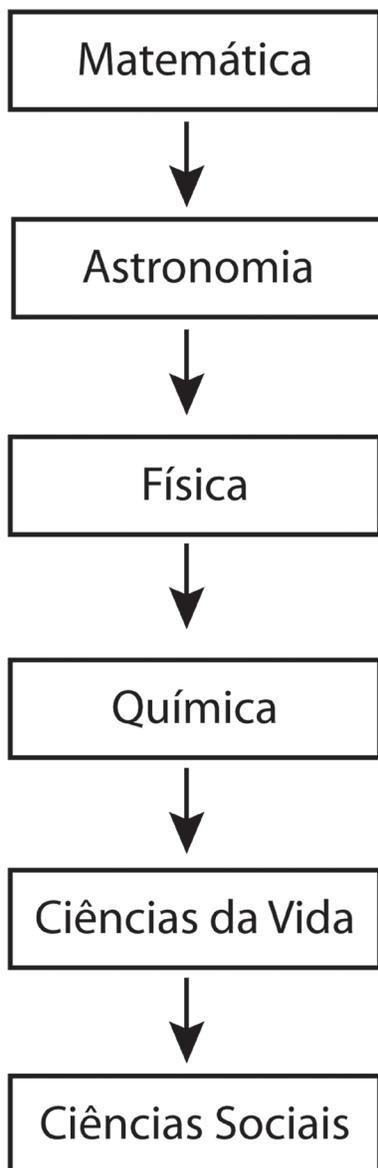


Figura E.1. Classificação das ciências de Auguste Comte.

Theodore L. Brown, professor na Universidade de Illinois, escreveu uma obra didática intitulada “*Chemistry — The Central Science*”, presentemente na 12.^a edição e que recebeu 951 citações em todas as suas edições (*Google Scholar*, 16 Outubro 2014). No prefácio da 12.^a edição da obra, Brown e os seus colaboradores escrevem: «*Chemistry is a dynamic science in continuous development. New research leads to new applications of chemistry in other fields of science and in technology. In addition, environmental and economic concerns bring about changes in the place of chemistry in society. Our textbook reflects this dynamic, changing character. We hope that it also conveys the excitement that scientists experience in making new discoveries that contribute to our understanding of the physical world.*»¹

A história que esta obra vos narra enquadra-se bem na perspetiva traçada por Brown, a de “Química, uma Ciência Central”. Alexandru Balaban e Douglas Klein² apresentam um esquema de hierarquia das ciências (Figura E.2) que reflete a *centralidade* da Química numa riqueza disciplinar bem maior que a dos tempos de Auguste Comte. E a ideia de centralidade vem associada à das interrelações. No caso vertente, podemos verificar como a Química, através de ISM e TET, operou uma ligação entre princípios Físicos e interesses e aplicações Biológicas no campo da saúde. E estes autores vão ao ponto de citar a *web page* da Universidade de Nova York a respeito da Química:

¹ BROWN, T. E.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M. – *Chemistry. The Central Science*, Prentice Hall, 12nd, Upper Saddle River, NJ, 2011. «A química é uma ciência dinâmica em contínuo desenvolvimento. Novas investigações conduzem a novas aplicações da química em outros campos da ciência e da tecnologia. Além disso, as preocupações ambientais e económicas trazem mudanças no papel da química perante a sociedade. Este nosso livro reflete essa mudança de carácter dinâmico. Esperamos termos sido capazes de também transmitir a emoção que os cientistas experienciam ao fazer novas descobertas que contribuem para a nossa compreensão do mundo físico.»

² BALABAN, A. T.; KLEIN, D. J. – Is chemistry ‘The Central Science’? How are different sciences related? Co-citations, reductionism, emergence, and posets, *Scientometrics*, 69 (2006) 615-637.

«Chemistry is everywhere in the world around us – in what we eat, in what we breathe, in how we live, in what we are. Chemists study not only what things are, but also what they do and how they do it, from sub-atomic particles to large arrays of molecules. Chemistry is also very creative: new substances are made every day in a constant search for new materials, new drugs, and new ways of doing things better and new understandings of how Nature works. Chemistry is central to all sciences and is used to study biological, physical, medical and environmental phenomena as well.»³

A Química, para além de ser uma ciência, é uma *linguagem*, e uma linguagem de *transformação*, como a poetizou Luís de Camões,

Todo o mundo é feito de mudança,
Tomando sempre novas qualidades.

Como a *velocidade* com que aparecem as “novas qualidades” é relevante para os químicos, daí a importância da Cinética Química. Mas os químicos também possuem uma gramática universal que lhes permite pôr em *equação* as transformações químicas (reações químicas), mediante símbolos para os elementos, fórmulas para as substâncias e um princípio de conservação dos átomos de cada elemento.

³ «A Química está em toda parte no mundo que nos rodeia — no que comemos, no que respiramos, na forma como vivemos, naquilo que nós somos. Os químicos estudam não só como as coisas são, mas também o que elas fazem e como o fazem, a partir de partículas sub-atômicas até aos grandes conjuntos de moléculas. A Química também é muito criativa: novas substâncias são feitas todos os dias, numa busca constante de novos materiais, novos medicamentos e melhores formas de fazer as coisas, bem como para formular novos entendimentos de como funciona a Natureza. A Química é central para todas as ciências e é também usada para estudar fenómenos biológicos, físicos, médicos e ambientais».

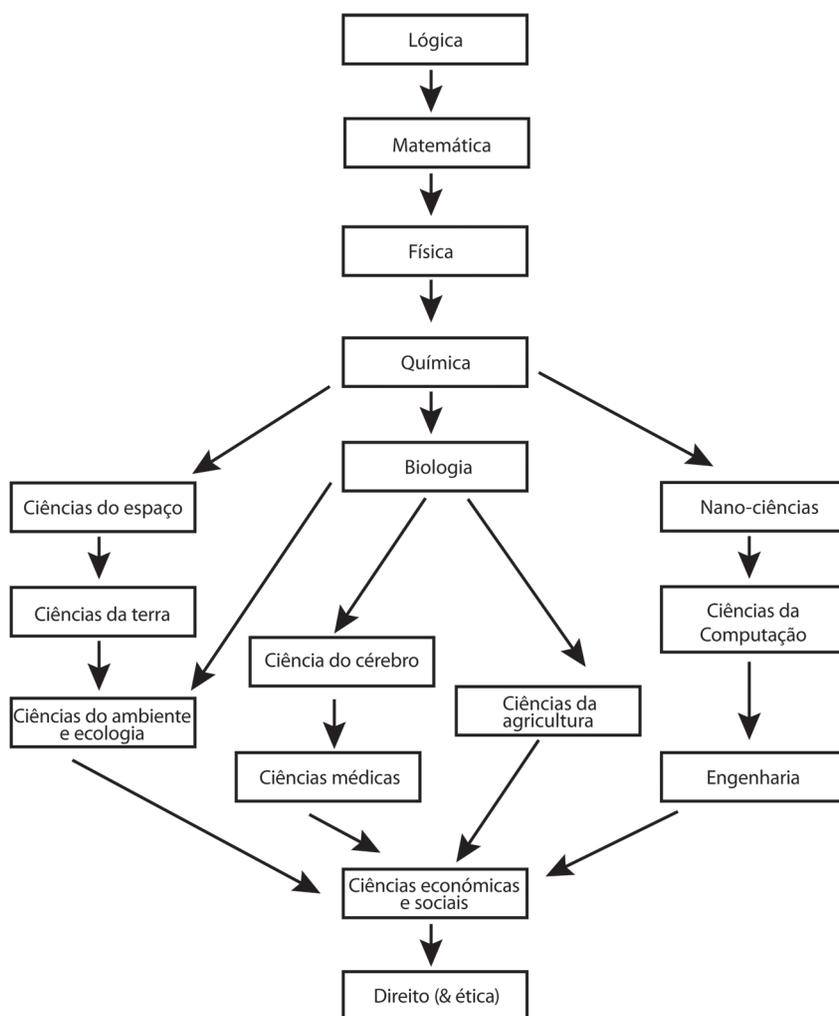


Figura E.2. Quadro de relações entre disciplinas científicas que refletem a centralidade da Química. (Referência da nota 2)

Arthur Kornberg, que foi galardoado com o Prémio Nobel de Fisiologia e Medicina em 1959 juntamente com Severo Ochoa, pela descoberta do mecanismo da síntese biológica do DNA, também afirmou: «*Chemical language has great esthetical beauty and links the physical sciences to the biological sciences. It is an international language, a language for all the time, a language without dialects. It is language that explains where we came from, what we were, and where the physical world will allow us to go.*»⁴

O “ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA” de 2011 foi celebrado sob o tema “Química — a nossa vida, o nosso futuro”. O químico brasileiro Fernando Galembek, professor na UNICAMP Universidade Estadual de Campinas, veio a publicar no *Journal of the Brazilian Chemical Society* um editorial intitulado “Alquimia no Século XXI”, bastante apropriado nos dias de 2015 para o Brasil e para Portugal. Daí o passarmos a citar extensamente.

«Editoriais são normalmente textos desacompanhados de tabelas, gráficos ou ilustrações. Este editorial foge à regra porque a sua mensagem pode ser facilmente descoberta por qualquer pessoa que observe a Tabela que o acompanha. Esta tem três colunas que listam países pela sua importância económica medida pelo produto interno bruto (PIB) e o valor da sua produção química. A correlação entre o PIB desses países e o seu produto químico é muito boa: os países mais ricos são também os maiores produtores químicos e vice-versa. Entretanto, há algumas exceções, que são os países cuja posição como produtores químicos é superior à sua posição segundo o PIB. Trata-se da China, Brasil, Índia e Coreia do Sul, ou

⁴ KORNBERG, A. – The two cultures: chemistry and biology, *Biochemistry*, 26 (1987) 6888-6891. «A linguagem química é de uma grande beleza estética e liga as ciências físicas em direção às ciências biológicas. É uma língua internacional, uma língua para todos os tempos, uma língua sem dialetos. É a linguagem que explica de onde viemos, o que fomos e somos, e até onde o mundo físico nos permitirá ir.»

seja, um grupo de países que se tem saído bem desde a recente crise económica global.

Tabela E Os países que têm os maiores PBI do mundo e o montante da sua produção química [PIB químico].

Países	Posição do PIB 2009 ¹	Produto químico (2009) US\$Bi ²
Estados Unidos	1	674,1
Japão	2	285,9
<i>China</i>	3	635,3
Alemanha	4	212,8
França	5	135,4
Reino Unido	6	97,1
Itália	7	105
<i>Brasil</i>	8	103
Espanha	9	85
Canadá	10	37,3
<i>Índia</i>	11	92,7
<i>Coreia do Sul</i>	15	103,5

¹ International Monetary Fund, *World Economic Outlook Database*, October 2010: Nominal GDP list of countries. Data for the year 2009.

² http://www.americanchemistry.com/s_acc/sec_directory.asp?CID=292&DID=747, acesso em Dezembro de 2010.

A observação da tabela permite duas conclusões: não existe país com produção económica vultosa que não tenha também uma grande produção química, e os países que são hoje os mais dinâmicos economicamente podem ser facilmente identificados pelo seu destaque na produção química.

Isso leva-nos a uma reflexão sobre o passado e a outra, sobre o futuro. No início dos anos 80, ouvia-se, com frequência, no Brasil, a seguinte afirmação: “os países desenvolvidos estão a exportar as suas indústrias poluidoras para os países pobres, que são mais corruptos e, por isso, exercem menos controle ambiental”. [...] Trinta anos depois, vemos a realidade: os países ricos mantiveram-se em

posições destacadas como produtores químicos e, não por acaso, os Estados Unidos são os maiores produtores globais de ácido sulfúrico — o mais básico de todos os produtos industriais — respondendo por quase metade do que se fabrica desse ácido no mundo todo. A preservação, renovação e ampliação da indústria química exigiram políticas nacionais e regionais bem estruturadas e consumiram enormes investimentos. Por exemplo, a Alemanha reunificada transformou a sucata de Leuna Werke, que teve momentos de glória nos tempos da IG Farben, em um sítio produtor vigoroso, limpo e que hoje é até mesmo fotogénico.

Mais importante, porém, é pensar o futuro. Se o Brasil realmente optar pelo crescimento económico, o vigor da sua já pujante indústria química deve aumentar, o que requer grandes esforços empresariais, tecnológicos, científicos e de planeamento. Portanto, requer investimentos importantes. [...]

Neste Ano Internacional da Química, os que se dedicam a ela podem e devem sentir-se seguros do seu destacado papel na grande saga da humanidade. Essa segurança nos deve dar novas forças para a principal de todas as tarefas: a da formação de novas gerações de pessoas que conheçam a Química e utilizem esse conhecimento nas suas tomadas de decisão. Que consigam criar, produzir e utilizar cada vez mais Química, para o bem geral.»⁵

E em Portugal, será que estamos a preparar o futuro com a mesma consciência da importância social da Química? Atentemos no editorial que foi publicado por João Paulo André, professor da Universidade do Minho, no *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* nos começos do ano letivo de 2014/2015: «Começo este editorial referindo-me aos resultados da primeira fase das candidaturas ao ensino superior, que a todos nos deixam apreensivos. A forma

⁵ Em http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532011000200001&script=sci_arttext&tlng=pt; acesso em 19 de Outubro de 2014.

como, aos poucos, a Química está a desaparecer do horizonte cognitivo e profissional dos jovens portugueses é deveras preocupante e o assunto merece uma reflexão profunda. Tudo indica também, agora que são conhecidos os resultados da avaliação das Unidades de I&D, que a situação não se apresenta mais risonha no que toca à investigação.»⁶

Há um espetro de razões para este descurar do futuro entre nós. Uma delas é ser ainda a disciplina do ensino básico e secundário “Físico-Químicas”. Uma marca do século XIX que se encontra em 1822, na reforma de Luís Mouzinho Albuquerque, em “Física e Química Elementares”. Ao longo das sucessivas reformas que ocorreram neste século manteve-se com este formato ou outros semelhantes, mas quase sempre como cadeira obrigatória para os liceus. E surgem textos para o liceu, como o do professor da Universidade de Coimbra, Mathias de Carvalho, que traduz esta ligação das duas áreas científicas — *Principios Elementares de Physica e Chimica* (1885). Em 1894, na designada “Reforma de Jaime Moniz” surge nos liceus como disciplina de “Física, Química e História Natural”, quer para o Curso Geral de cinco anos, quer para o Curso Complementar de dois anos. Mas a necessidade de autonomizar os dois saberes já se reflete em autores de textos, como no professor de Química da Universidade de Coimbra, Francisco Sousa Gomes, que publica em 1899 *Elementos de chimica, para o ensino primário e secundario* ou em 1907 em *Lições Elementares de chimica, accommodadas ao programa da 4.ª e 5.ª classes do Curso dos Lyceus*.

É óbvio nos tempos presentes que esta associação das duas áreas disciplinares não permite a perceção clara, e também a um nível de conhecimento tácito, das características próprias da Química. Não é isto que se verifica em países europeus e no Brasil, o que se

⁶ ANDRÉ, J. P. – Editorial, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 134, Julho-Setembro 2014, 2.

volve num obstáculo na competitividade de Portugal na Europa e no Mundo. Esta necessidade de separação tornou-se mais forte nas comunidades científicas e nas sociedades após a 2ª Grande Guerra, da qual emergiu com mais transparência uma “função social para ciência”, também voltada para as Ciências da Vida.

NO ÂMBITO DAS COMEMORAÇÕES do Ano Internacional da Química, Jorge Calado proferiu a 19 de Outubro de 2011 uma conferência na Fundação Calouste Gulbenkian, intitulada “A Química é quem mais ordena”. E fecha a sua palestra afirmando: «Mas a glória da Química é a Tabela Periódica [...] É o mais belo e admirável *Palácio de Memória* que conheço. Cada elemento tem o seu número de ordem, Z (o número de eletrões, que é também o número de protões do núcleo), e vai do hidrogénio, o elemento do espaço sideral, até ao ununóctio de $Z=118$, nascido e confirmado em 2002, mas ainda não batizado. Tudo o que existe é feito de átomos, moléculas, substâncias químicas.»⁷ E em “Haja Luz” escreveu ainda: «Nas ciências, como nas artes, a criação gera um “sentimento oceânico” (“*eine Ozeanisches Gefühl*”).»⁸

Foi sob a inspiração do *mar* que, fazendo *memória*, a minha “Última Aula” foi preparada, e no mesmo ambiente físico, no ano seguinte, a primeira versão desta obra foi trabalhada. *Mar e Luz*, eis os ingredientes com que temperei esta *memória de ciência*. «Procurei-me na luz, no mar, no vento», Sophia de Mello Breyner Andresen o confessa, afinal a Natureza que se reencontra no poema “Biografia” de *Mar Novo* (1958).

Para dois poetas de vulto da nossa cultura, Fernando Pessoa e Sophia, “poesia é memória”. Mas é também memória para os poetas

⁷ CALADO, Jorge – A Química é quem mais ordena”, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 129, Abril-Junho 2013, 39; itálico nosso.

⁸ CALADO, Jorge – *Haja Luz!*, p. 170.

populares como António Sequeira Tente, natural de Folgoso na Serra da Estrela, que em *Trovas dos Montes Hermínios* (2009) nos presenteia com um autêntico cântico autobiográfico. Em “Montanha Divina” poetisa a sua serra, e em o “Nosso Rio” o Mondego,

Tu és beirã de raiz
E no centro do País
És rainha sem rival,
Talvez por essa razão
Te chamaram coração,
Coração de Portugal

No coração da montanha
Criara Deus o sossego
E tu, ó rio Mondego
Cometeste uma façanha
Deixaste o rumo d’Espanha
Que tinhas mesmo de frente,
Viste o mar no horizonte
E abraçaste em seguida
O País que te deu vida
Lá numa gélida fonte.

E quando da região mais alta de Portugal continental se vê o mar, como o Mondego o “viu no horizonte”, então o panorama é deslumbrante. Bem o descreve um escritor natural de bem perto de Folgoso, uns 5 a 6 kms em Melo — Vergílio Ferreira — este “herói serrano” a quem Sequeira Tente dedica o poema “O Pensador”. No texto “A Voz do Mar”, lido por Vergílio Ferreira em 1991, na cerimónia em que lhe é atribuído o Prémio Europália (Bruxelas), destaca-se daí uma frase lapidar — «Da minha língua vê-se o mar.»

A frase não só é profundamente poética, como intensamente científica. A *língua* é uma das molduras fiduciárias para construirmos todo o nosso conhecimento, o explícito e o tácito.

«Uma língua é o lugar donde se vê o mundo e de ser nela pensamento e sensibilidade. Da minha língua vê-se o mar. Na minha língua ouve-se o seu rumor como na de outros se ouvirá o da floresta ou o silêncio do deserto. Por isso a voz do mar foi em nós a da nossa inquietação. Assim o apelo que vinha dele foi o apelo que ia de nós. E foi nessa consubstanciação que um novo espírito se formou, como foi outro o espírito da Europa inteira na reconversão total das suas evidências.»⁹

O poeta espanhol Antonio Machado expressa sentimentos paralelos em “Proverbios y cantares XXIX” *Campos de Castilla* (1912),

Caminhante, são teus passos
o caminho, e nada mais;
caminhante, não há caminho,
faz-se caminho ao andar;
Ao andar faz-se o caminho,
e ao olhar para trás
vê-se a senda que jamais
se há de voltar a pisar .
Caminhante, não há caminho,
Somente sulcos no mar.

“Mar” e “luz” figuram como anáfora deste Epílogo, pelo que coloco Antonio Machado em paralelo com outro poema de Sophia de Mello Breyner, “Mar Sonoro” *In dia do Mar* (1947),

⁹ Em <http://www.ciberduvidas.com/antologia.php?rid=2425>; acesso em 12 de Outubro de 2014.

Mar sonoro, mar sem fundo, mar sem fim,
A tua beleza aumenta quando estamos sós
E tão intimamente a tua voz
Segue o mais secreto bailar do meu sonho,
Que momentos há em que eu suponho
Seres um milagre criado só para mim.

Este sentimento estético não é exclusivo dos poetas, pois um físico dos nossos tempos, Stephen Patrick Walbom, também o patenteia na sua área de ciência: «A natureza é muito bonita e um fenómeno de física quântica pode ser belo da mesma forma que um sol-pôr. Estudámos muitos anos para poder reconhecer esta beleza nos resultados experimentais e em equações»¹⁰. Mahatma Gandhi tudo diz por outras palavras: «Quando admiro a maravilha de um pôr-do-sol ou a beleza da lua, a minha alma se expande em reverência ao Criador.» Ou como Bob Marley cantava: «Seja humilde, pois, até o sol com toda sua grandeza se põe e deixa a lua brilhar.»

Percorrido este caminho de *distanciamento* em relação aos modelos teóricos TET e ISM e de recuperação *estética* da obra científica assim criada por mim e pelos meus colaboradores, adquirimos uma visão mais compreensiva sobre a reatividade química, igualmente fruto do arco temporal percorrido e das controvérsias geradas.

Curvemo-nos então perante a beleza de um pôr-do-sol na Barra em 3 de Novembro de 2013 (Figura E.3), e incline esta página do livro para passar de um crepúsculo à quase escuridão da noite. Uma bela analogia do caminho percorrido ao fim de um dia.

¹⁰ Em http://www.abc.org.br/article.php3?id_article=3425; acesso em 30 de Agosto de 2014.



Figura E.3. Pôr-do-sol na Barra em 3 de Novembro de 2013.
(Fotografia do autor).

LISTA DE SIGLAS

AN	<i>acceptor number</i>	número aceitador (do solvente)
BEBO	<i>bond-energy–bond-order model</i>	modelo de energia-de-ligação–ordem-de-ligação
CT	<i>charge-transfer state</i>	estado de transferência de carga
DFT	<i>density functional theory</i>	teoria da funcional densidade
ER	<i>endoplasmic reticulum</i>	retículo endoplasmático
ESPT	<i>excited state proton transfer</i>	transferência de protão em estados excitados
ET	<i>electron transfer</i>	transferência de electrão
HAT	<i>hydrogen-atom transfer</i>	transferência de átomo de hidrogénio
ISM	<i>intersecting-state model</i>	modelo de intersecção de estados
ISM	<i>interaction-state model</i>	modelo de interacção de estados
KIE	<i>kinetic isotope effect</i>	efeito cinético isotópico
LS	<i>Lippincott–Schroeder potential</i>	potencial de Lippincott–Schroeder
PCET	<i>proton-coupled electron transfer</i>	transferência emparelhada protão-electrão
PCR	<i>polymerase chain reaction</i>	reacção em cadeia da polimerase
PDT	<i>photodynamic therapy</i>	terapia fotodinâmica
PES	<i>potential-energy surface</i>	superfície de energia potencial
RC	<i>reaction centre</i>	centro reactivo da fotossíntese

RSO	<i>reactive oxygen species</i>	espécies reactivas de oxigénio
RSP	<i>reactivity-selectivity principle</i>	princípio da reactividade-selectividade
S _N 2	<i>nucleophilic substitution 2nd order</i>	substituição nucleofílica de 2. ^a ordem
TET	<i>tunnel effect theory</i>	teoria de efeito túnel
TM	<i>theory of Marcus</i>	teoria de Marcus
TS	<i>transition state</i>	estado de transição
TST	<i>transition-state theory</i>	teoria do estado de transição

ÍNDICE ONOMÁSTICO

A

Adams, J., 59
Agmon, N., 46, 93
Alais, L., 81
Albery, J., 83
Alhazen, 136
Almeida, L., 230
Andrade Gouveia, A. J., 23
André, J. P., 246
Antonio Machado, 250
Arnaut, L. G., 9, 23, 60, 61, 101,
103, 110, 130, 147, 166, 169,
176, 179, 189, 190, 217, 230,
237, 238
Arrhenius, S. A., 88, 89, 141-143,
214
Artur Malheiros, 195
Atkins, P., 25
Azenha, M. E. G., 227

B

Bacon, F., 54, 193
Balaban, A. T., 241
Balzani, V., 176

Barradas, P., 10, 230
Barroso, M., 23, 175, 179
Baudelaire, C., 39
Bednar, R. A., 78
Berthelot, M., 73
Bob Marley, 251
Bodenstein, M., 116, 119
Bohr, N. H. D., 182
Born, M., 192
Bragg, W. H., 91
Breyner Andersen, S. M., 144, 248,
250
Brönsted, J. N., 71, 74, 75
Brown, T. L., 241
Burrows, H. D., 23, 50, 169

C

Calado, J. C. G., 15, 16, 19, 22,
54, 146, 163, 170, 194, 248
Caldwell, R. A., 101
Canelas Pais, A., 23
Carey, F. A., 167
Chainho Pereira, L., 19
Chanon, M., 176

Chaunu, P., 105
Christiansen, J. A., 184
Closs, G. L., 92, 99, 130, 134
Coleridge, S. T., 215
Comte, A., 239, 241
Condon, E., 57, 123, 191-193,
198, 205-208, 211, 216, 219,
227
Conte, J., 19
Costa, S. M. B., 9, 16-19, 50
Crespo, V., 47

D

Dabrowski, J. M., 230
Danckwerts, P., 21
Daniels, F., 62, 63, 91
Derouane, E., 64, 174, 175
Descartes, R., 119, 182
Dewar, M. J. S., 185
Dossot, M., 107

E

Eigen, M., 62, 138, 143
Einstein, A., 33, 136, 182
Endicott, J. F., 176
Epiménides, 160
Escher, M. C., 9, 158-161
Esson, W., 21
Evans, M. G., 32, 33, 65, 142
Eyring, H., 32, 37, 38, 63, 142,
143

F

Fernandes Thomaz, M., 19
Fernando Pessoa, 60, 158, 212,
215, 248
Ferreira da Silva, A., 18, 43, 88,
89
Ferreira Gomes, J., 23
Ferreira, I., 19
Ferreira, J., 19
Ferrer Correia, A. A., 181
Fischer, S. R., 197
Fivaz, R., 39, 145, 160
Formosinho, S. J., 169, 189
Forsén, S., 56
Franck, J., 57, 123, 191-193,
198, 205-208, 211, 216, 219,
227
Fraústo da Silva, J., 16
Freed, K. F., 197
Fresnel, A. J., 136
Frosch, R. P., 191, 192

G

Galembeck, F., 244
Gandhi, M., 251
Gibbs, J. W., 50, 65
Gijzeman, O. L. J., 205
Gilbert, A., 196
Gilliom, R. D., 114
Glasstone, S., 165
Gonsalves, A. M. A. R., 217

H

Haber, F., 164, 165
Hammes-Schiffer, S., 179
Hammett, L., 63, 64
Hammond, G., 64-67
Harcourt, A. G. V., 21
Heisenberg, W. K., 182
Herculano de Carvalho, A., 16
Hoffmann, R., 104, 146, 216
Hooker, S. C., 61, 62
Hoytink, G. J., 190
Hoz, S., 147
Hush, N. S., 176
Huygens, C., 136
Hynes, J. T., 110, 176

J

Jacques, P., 107
Jencks, W. J., 78
João Gabriel Silva, 23, 230
Johnston, H. S., 30
Jortner, J., 176, 180, 190, 192,
194, 197
José Régio, 180, 231

K

Kadhun, A. A., 103
Kant, I., 11
Kao, C. K., 136
Klein, D. J., 241
Kochi, J. K., 58
Kornberg, A., 244

Kreevoy, M. M., 83

L

Laidler, K. J., 36, 169
Laurent, A., 30, 71
Leffler, J. E., 66, 67
Leitão, H., 105
Leite, M. S., 19, 196
Levine, R. D., 46, 93
Lewis, G. N., 26, 136
Li, Xiang-Yuan, 99
Lindman, B., 56, 57
Lloyd Braga, C., 19
Lobo, V. M. M., 24
Lopes da Silva, J., 19
Luís de Camões, 242
Luís Neves, 23

M

Maçanita, A. L., 50
Maccoll, A., 34, 36, 37
Maia, H., 18
Malheiros, A., 195
Marcelin, R., 123
Marcus, R. A., 18, 43, 51-59, 65,
66, 72, 82-88, 91-107, 123,
125, 130, 176-180
Martins, A. M., 17
Mather, J. C., 152
Mathias de Carvalho, 247
Maxwell, J. C., 136
Mayer, J. M., 179

Maynard, A. T., 108
Mellor, F., 181, 182
Miguel, M. G. M., 50
Miller, J. R., 92, 99, 130, 134,
176
Monet, C., 34
Morse, P. M., 40, 48, 100, 145-
148, 224
Mouzinho Albuquerque, L., 247
Muller, J. A., 72-74
Mulliken, R. S., 108
Murrell, J., 41, 49, 74, 94
Murzin, D. Y., 169

N

Nabais Conde, C., 19
Naqvi, K. R., 185
Nelsen, S. F., 57
Newton, I., 136, 182
Nibbering, E. T. J., 96, 98
Norrish, R., 62, 138, 143
Nunes, R. M. D., 217

O

Occam, G., 21
Ochoa, S., 244
Ogg, R. A., 38
Oliveira Branco, J., 23
Oppenheimer, J. R., 192

P

Parr, R. G., 30, 63, 107-110, 130

Pedro Nunes, 238
Penzias, A. A., 137
Pereira, M. M., 230
Peytral, E., 73
Pfaundler, L., 142
Piketty, T., 77
Pineiro, M., 217
Pinto Coelho, F., 61-64
Polanyi, J., 31, 33
Polanyi, M., 12, 13, 30-33, 37,
38, 54, 64, 65, 70, 74, 119,
120, 142, 143, 163, 164, 178,
181, 184
Policarpo, A., 19
Popper, K., 91, 118
Porter, G., 16, 19, 31, 34-37, 62,
82, 138, 139, 143, 170, 176-
180, 192
Previtali, C. M., 211
Proust, M., 91

R

Ratner, M. A., 176
Redinha, J. S., 23
Rehm, D., 95-100, 106, 107, 118
Renoir, P. A., 34
Ritchie, C. D., 85-87
Robinson, G. W., 190-192
Robinson, R., 64
Romão, C., 17
Romão Dias, A., 16, 17, 20
Rossetti, C. G., 140

Rui Fausto, 61
Rutherford, E., 26

S

Sainte-Claire Deville, H., 73
Salmon, G. A., 103
Santana, H., 23
Saraiva, P. M., 230
Scaiano, J. C., 211
Scandola, F., 176
Schryver, F. de, 176
Schwartz, B. J., 58
Seabra Santos, F., 230
Sekler, E. F., 159
Shaik, S. S., 174-175
Shizuka, H., 212-216
Siebrand, W., 192, 195
Simões, S., 230
Soromenho-Marques, V., 77
Sousa Gomes, F. J., 247
Sousa Lobo, L., 181, 183
Sousa Santos, B., 11
Sullivan, J. H., 116, 119
Sundberg, R. J., 167
Sutin, N., 51, 98, 99, 118, 176

T

Teixeira-Dias, J. J. C., 174
Tente, A. S., 249
Terra, R. M., 181
Ting, C. H., 192
Tolentino Mendonça, J., 11

Topp, M. R., 138, 139

V

Van der Waals, J. D., 125-126
Van der Waals, J. H., 190
Varandas, A. J. C., 43-44, 60
Vargas Llosa, M., 20
Vauthey, E., 96, 98
Vergílio Ferreira, 249
Verhoeven, J. W., 176

W

Walbon, S. P., 251
Warren, J. J., 179
Warshel, A., 176
Weller, A., 95-100, 106, 107, 118
West, M. A., 139
Wilhelmy, L. G., 88
Wilkinson, F., 232-233
Wilson, R. W., 137
Wordsworth, W., 215
Wright, J., 140, 171

X

Xavier, A. V., 16-18, 177

Y

Young, D., 82

Z

Zener, C., 190
Zewail, A. H., 141-144

Série Investigação

•

Imprensa da Universidade de Coimbra

Coimbra University Press

2015

