



**ESTUDO DA REAÇÃO SELETIVA DE ABSTRAÇÃO DO ÁTOMO
DE HIDROGÊNIO NA RADIÓLISE E NA FOTÓLISE
DE MISTURAS DE ALCANOS A 77 K**

Selma Matheus Loureiro Guedes

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 102
IEA - DT - 102**

JANEIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ESTUDO DA REAÇÃO SELETIVA DE ABSTRAÇÃO DO ÁTOMO
DE HIDROGÊNIO N.º, RADIÓLISE E NA FOTÓLISE
DE MISTURAS DE ALCANOS A 77 K**

Selma Matheus Loureiro Guedes

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre -
Área Tecnologia Nuclear" - Orientador Prof. Dr.
Fausto Walter de Lima. Apresentada e defendida em
13 de Junho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B14

Alkanes

Radiolysis

Photolysis

Hydrogen

Atoms

Migration length

Kinetic energy

Thermal diffusivity

Hot atom chemistry

Channeling

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	9
II.1 – A Linha de Alto Vácuo	9
II.1.1 – Construção	9
II.1.2 – Determinação de Áreas e Volumes de Alguns Componentes da Linha de Alto Vácuo	16
II.1.2.1 – Determinação das Áreas dos Tubos do Manômetro de Leitura	16
II.1.2.2 – Determinação dos Volumes Correspondentes aos Balões α e β	16
II.1.2.3 – Determinação dos Volumes Correspondentes às Partes A, B, C da Linha de Alto Vácuo	18
II.2 – Preparação de Recipientes de Vidro	19
II.2.1 – Recipientes para Armazenar Reagentes	23
II.2.2 – Recipientes para Armazenar Amostras	23
II.2.3 – Recipientes para a Obtenção das Concentrações Desejadas de Reagentes	23
II.3 – Cálculo do Fator de Pressão	25
II.4 – Purificação das Substâncias Químicas	25
II.4.1 – Mercúrio Metálico	27
II.4.2 – Ácido Iodídrico (Solução Aquosa 57%)	27
II.4.3 – Ciclo-Hexano e n-Pentano	27
II.4.4 – Neo-Pentano	29
II.4.5 – 2,3 Dimetilbutano	29
II.5 – Preparação das Amostras	29
II.6 – Fotólise	34
II.7 – Radiólise	34
II.8 – Obtenção dos Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica	37
CAPÍTULO III	
ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	37
CAPÍTULO IV	
A NATUREZA CINÉTICA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	41

IV.1 – Introdução	41
IV.2 – Parte Experimental	43
IV.3 – Resultados	44
IV.4 – Discussão e Conclusões	52

CAPÍTULO V

A MIGRAÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO NO CRISTAL A 77 K	66
V.1 – Introdução	66
V.2 – Parte Experimental	67
V.3 – Resultados	67
V.4 – Discussão e Conclusões	77

CAPÍTULO VI

OCORRÊNCIA DA REAÇÃO SELETIVA DE ABSTRAÇÃO EM SISTEMAS INVERTIDOS CONTENDO n-PENTANO E c-HEXANO, A 77 K	80
VI.1 – Introdução	80
VI.2 – Parte Experimental	81
VI.3 – Resultados	81
VI.4 – Discussão e Conclusões	84

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

ESTUDO DA REAÇÃO SELETIVA DE ABSTRAÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO NA RADIÓLISE E NA FOTÓLISE DE MISTURAS DE ALCANOS A 77 K

Selma Matheus Loureiro Guedes

RESUMO

Investigações recentes de reações que têm lugar em substâncias no estado sólido, a 77 K, e que ocorrem como consequência da radiólise ou da fotólise de sistemas orgânicos, revelaram um interessante fenômeno. Quando neo-pentano, contendo uma pequena proporção de alcano, é irradiado com raios gama ou luz ultravioleta, a 77 K, forma-se seletivamente o radical correspondente ao soluto.

No presente trabalho estudou-se a ocorrência da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio do soluto, pelo átomo de hidrogênio produzido durante a radiólise ou durante a fotólise de sistemas, tais como neo-pentano/ciclo-hexano/HI, neo-pentano/2,3 dimetilbutano, n-pentano/HI/ciclo-hexano e ciclo-hexano/HI/n-pentano, a 77 K.

Foi investigada a natureza cinética da espécie ativa, o átomo de hidrogênio, durante a radiólise e durante a fotólise do sistema neo-pentano/ciclo-hexano/HI, a 77 K, o qual apresenta reações competitivas.

Apesar de não se poder concluir se essa espécie é "quente" ou "térmica", os resultados obtidos, tanto para a radiólise como para a fotólise, são muito diferentes dos valores obtidos para a reação seletiva de abstração que envolve o átomo de hidrogênio "térmico", indicando que o átomo de hidrogênio pode ser "quente".

A possibilidade que o átomo de hidrogênio tem de percorrer uma longa distância através da matriz sólida foi explicada pela idéia da canalização.

Foi determinada a distância média que o átomo de hidrogênio percorre, através da matriz sólida, em termos do número de moléculas do solvente, quando o sistema neo-pentano/2,3 dimetilbutano é irradiado com raios gama, a 77 K. Assim a eficiência da reação de abstração do átomo de hidrogênio do 2,3 dimetilbutano é 2630 vezes maior do que para a reação de abstração do átomo de hidrogênio do neo-pentano, embora as energias de ligação para C-H do 2,3 dimetilbutano e do neo-pentano sejam aproximadamente as mesmas.

Estudou-se também a ocorrência da reação seletiva de abstração em sistemas invertidos, onde as concentrações dos componentes de um sistema são alteradas de tal maneira que o soluto passe a ser solvente e vice-versa, no outro sistema. Verificou-se, por meio da fotólise a 77 K, que para o par de sistemas constituídos por ciclo-hexano e n-pentano ocorre a reação seletiva de abstração. Entretanto para a radiólise desse mesmo par de sistemas verificou-se que somente ocorre a reação de abstração do átomo de hidrogênio correspondente ao solvente.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Pode-se considerar que as radiações ionizantes modificam a estrutura físico-química da matéria pela distribuição quantizada de energia que permanece localizada dentro de um volume de dimensões moleculares. A maioria dos processos primários importantes são colisões nas quais a energia da radiação é transferida para o sistema eletrônico do átomo ou da molécula. Essa energia transferida é suficiente para romper as ligações químicas.

A absorção da energia proveniente da radiação ionizante inicia uma sequência de inúmeros eventos, em nível atômico, que constituem objeto de estudos da Química das Radiações.

Esses eventos são complexos e podem ser divididos em três estádios consecutivos distintos:

1º) **Estádio físico** (10^{-18} a 10^{-15} seg): pela ação da radiação sobre a matéria ocorre transferência de energia. Esse processo leva principalmente a excitações moleculares e ionizações. As espécies primárias formadas são, em geral, muito instáveis, sofrendo logo a seguir, reações secundárias, tanto espontaneamente como por colisões com moléculas vizinhas.

2º) **Estádio físico-químico** (10^{-14} a 10^{-11} seg): produzem-se espécies secundárias reativas (comumente átomos ou radicais livres) que podem se originar de uma única reação ou podem resultar de uma sucessão complexa de reações.

3º) **Estádio químico** (10^{-10} seg em diante): se inicia quando o sistema restabelece o seu equilíbrio térmico que havia sido alterado pela absorção de energia da radiação. Nessa fase as espécies reativas continuam a reagir entre si e com outras espécies vizinhas.

Os produtos primários são os precursores de todos os fenômenos observáveis decorrentes da absorção de energia. Por isso os eventos primários ocupam uma posição importante na interpretação da ação da radiação e no conhecimento dos mecanismos de reação.

Em Química das Radiações o estudo das espécies primárias ainda continua no campo da suposição teórica. Nada em termos experimentais se conseguiu obter, uma vez que essas espécies apresentam um tempo de vida extremamente curto. Praticamente todos os métodos de observação são muito lentos para que se possa detectá-las. Embora já se utilize técnicas para detectar espécies instáveis, cujo tempo de vida é curto, detecta-se principalmente espécies formadas no estágio químico e muito raramente penetra-se no estágio físico-químico.

A Química das Radiações progride em passos, alguns largos, outros pequenos. Esses passos são geralmente marcados por novos avanços teóricos, mas cada um freqüentemente é marcado por novas ferramentas experimentais ou novas técnicas. É de se esperar que o desenvolvimento de técnicas permita detectar essas espécies primárias com vidas extremamente curtas, ou desenvolver técnicas capazes de estabilizá-las já no estágio físico. A Química das Radiações a baixas temperaturas permite a estabilização de espécies instáveis.

Investigações recentes de reações que ocorrem com substâncias no estado sólido a 77 K e que ocorrem como consequência da radiólise ou da fotólise de sistemas orgânicos, revelaram um interessante fenômeno^(18,24,40). Quando neo-pentano contendo uma pequena proporção de alcano (5 moles/100 moles de neo-pentano ou menor) é irradiado com raios gama ou luz ultravioleta (UV), a 77 K, forma-se principalmente o radical correspondente ao soluto.

Pelos resultados obtidos por Miyazaki e colaboradores^(18,24), pode-se observar também a formação do radical correspondente ao solvente, cujo rendimento é menor que o correspondente ao radical do soluto.

Giliberto e colaboradores⁽⁶⁾ pesquisando a radiólise do sistema $n\text{-C}_{10}\text{D}_{22}/n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, a 77 K, observaram que os radicais correspondentes ao soluto protonado são formados em um rendimento maior do que o obtido na radiólise de $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ puro. Também na radiólise, a 77 K, de neo-pentano contendo pequenas quantidades de alcano, o rendimento do radical correspondente ao soluto é cerca de 100 vezes maior que o rendimento correspondente à radiólise do soluto puro. Assim não ocorre a formação exclusiva do radical correspondente ao soluto mas sim uma formação seletiva.

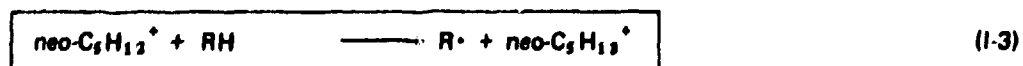
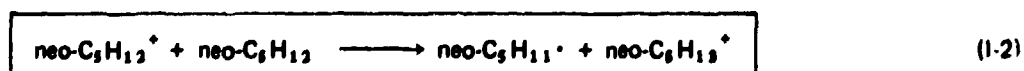
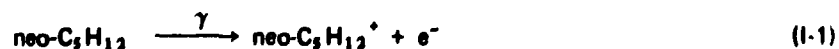
A experiência tem mostrado que a formação seletiva do radical correspondente ao soluto na radiólise de um sistema solvente/soluto ou, na fotólise, de um sistema solvente/soluto/HI, a 77 K, é fácil de ocorrer quando o solvente é o neo-pentano^(18,20,24,40). Entretanto esse fenômeno interessante não ocorre unicamente em sistemas cujo solvente é o neo-pentano. Ocorre também em solventes tais como: ciclo-propano⁽²²⁾; iso-butano^(22,24); 2,2,3,3-tetrametilbutano^(20,22); ciclo-hexano⁽¹⁹⁾; n-pentano⁽¹⁹⁾; n-decano deuterado⁽¹⁷⁾.

É interessante notar que há duas possibilidades de a energia proveniente dos raios gama atingir o soluto. A primeira é a absorção direta da energia pelas moléculas do soluto; a segunda possibilidade é a absorção da energia pelas moléculas do solvente com posterior transferência para as moléculas do soluto, através de um processo iônico ou não-iônico.

O fato de que o rendimento correspondente ao radical soluto, na presença de um solvente, é maior do que o rendimento correspondente ao radical soluto na ausência de solvente, na radiólise a 77 K, e que a quantidade do radical correspondente ao soluto não aumenta linearmente com o aumento da concentração do soluto, indica que deve ocorrer alguma transferência de energia do solvente para o soluto.

Foram, então, propostos vários mecanismos nos quais se considera que a energia, proveniente dos raios gama, inicialmente absorvida pelas moléculas do solvente, pode causar danos de irradiação no soluto.

Em 1968 Willard e colaboradores propuseram um mecanismo iônico para explicar a formação de radicais livres e elétrons na radiólise de 3-metilpentano, a 77 K⁽²⁸⁾. Esse mecanismo envolve transferência de prótons através de reações íon-molécula. Reações baseadas nesse mecanismo podem ser sugeridas para explicar a formação seletiva do radical correspondente ao soluto, na radiólise de um sistema neo-pentano/alcano a 77 K:

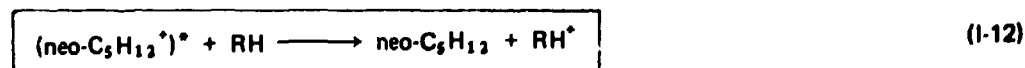
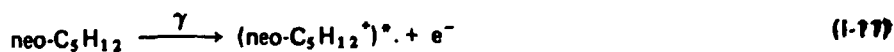


onde RH representa um soluto alcano e o neo-C₅H₁₂ representa o solvente. Pode-se observar pelas reações (I-2) e (I-3) que ocorre uma competição correspondente ao soluto e a formação do radical correspondente ao solvente. Entretanto foram apresentados por Miyazaki e colaboradores^(10,24), vários argumentos em contrário para esse mecanismo.

Da mesma forma, tanto o mecanismo de transferência da carga positiva, proposto na radiólise de misturas de alcanos na fase líquida.⁽³⁴⁾



como o mecanismo de transferência de carga via estado excitado do cátion solvente, proposto por Hamill⁽⁷⁾:



onde (neo-C₅H₁₂)^{*} representa o cátion excitado, não são adequados para explicar a formação seletiva do radical correspondente ao soluto^(10,24).

Na radiólise, a 77 K, de um sistema contendo um solvente alcano e um soluto alcano em concentrações da ordem de alguns moles por 100 moles do solvente, formam-se seletivamente, radicais correspondentes ao soluto. Desde que os potenciais de ionização da maioria dos solutos⁽²⁴⁾ sejam maiores que os do solvente, torna-se impossível a transferência da carga positiva do solvente para o soluto.

Mas os argumentos definitivos para excluir a possibilidade da transferência de energia ocorrer por um processo iônico foram apresentados por Miyazaki e colaboradores^(10,25,36). Quando cloreto de etila, dióxido de carbono ou óxido nitroso (N₂O), que são eficientes na captura de elétrons ("electron scavenger") e tetrametiletano, que é eficiente na captura de cargas positivas ("hole scavenger"), são adicionados ao sistema neo-pentano/ciclo-hexano, o rendimento do radical correspondente ao soluto não é alterado pela presença de cloreto de etila, ou dióxido de carbono, ou óxido nitroso, embora esses compostos capturem elétrons. Da mesma forma o rendimento do radical correspondente ao soluto não é alterado pela presença de tetrametiletano (TME), embora TME⁺ se forme. Isso realmente indica que a formação do radical correspondente ao soluto não ocorre por um processo iônico, embora espécies iônicas se formem durante a radiólise a 77 K.

Considerando agora somente a possibilidade da transferência de energia por um processo

não-iônico, os dois mecanismos mais prováveis, de ocorrerem durante a radiólise de misturas de alcanos, a 77 K, são:

competição entre a formação do radical correspondente ao soluto e a formação do radical correspondente as moléculas do soluto, via estados altamente excitados.

b) abstração seletiva do átomo de hidrogênio do soluto.

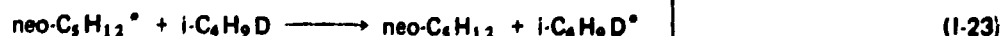
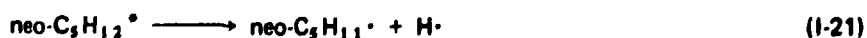
O mecanismo de transferência de excitação via estados altamente excitados envolve as seguintes reações⁽¹⁰⁾:



As moléculas de neo-pentano excitadas ($\text{neo-C}_5\text{H}_{12}^*$) transferem a energia absorvida dos raios gama para as moléculas do soluto alcano (RH), que absorvem-na (RH^*) e se decompõem produzindo o radical correspondente (R.) e o átomo de hidrogênio.

Embora esse mecanismo seja possível de ocorrer teoricamente na radiólise de alcanos⁽¹⁶⁾; embora os primeiros estados excitados eletrônicos correspondentes aos solutos sejam maiores que os do solvente⁽²⁴⁾, indicando uma transferência de excitação via estados altamente excitados; embora a adição de CCl_4 , que é eficiente em absorver energia de excitação ("excitation scavenger") faça decrescer o rendimento do radical correspondente ao soluto^(36,39), o mecanismo de transferência de excitação não pode ser aceito para explicar a formação seletiva do radical correspondente ao soluto, na radiólise a 77 K, pelos seguintes fatos, dos quais a maioria evidencia o mecanismo de abstração seletiva do átomo de hidrogênio como o mais provável na radiólise de misturas de alcanos a 77 K:

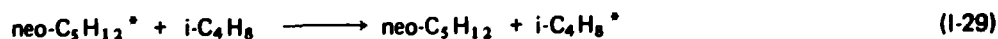
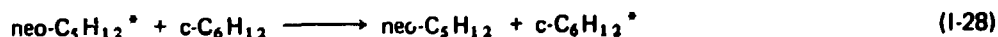
- 1) Se o mecanismo de transferência de excitação via estados altamente excitados for responsável pela formação do radical correspondente ao soluto, na radiólise do sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/i\text{-C}_4\text{H}_9\text{D}$ a 77 K, espera-se a formação de D_2 através das seguintes reações:





onde $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}^*$ e $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{D}^*$ representam moléculas do solvente e do soluto excitadas, respectivamente. No entanto a formação de D_2 não é observada, enquanto que H_2 e HD são formados⁽¹⁸⁾. De acordo com esse mecanismo as reações (1-21) e (1-23) devem competir entre si indicando que a adição de $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{D}$ deve diminuir o rendimento do radical neo-pentila. Entretanto, esse rendimento não se altera⁽¹⁸⁾.

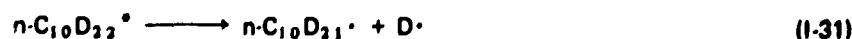
- 2) A radiólise do sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/\text{c-C}_6\text{H}_{12}$, a 77K, produz principalmente o radical ciclo-hexila e uma pequena quantidade do radical neo-pentila. Pelo mecanismo de transferência de excitação via estados altamente excitados, quando se adiciona iso-buteno a esse sistema, a formação do radical ciclo-hexila deve diminuir indicando uma competição entre as reações

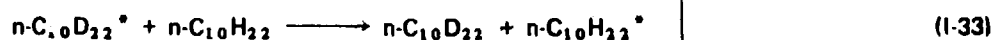


Na realidade o que ocorre é a supressão do radical ciclo-hexila com a formação do radical terció-butila, indicando a adição de hidrogênio à dupla ligação do iso-búteno⁽¹⁸⁾.

- 3) Quando uma pequena quantidade de tolueno, que é eficiente na absorção de energia de excitação, é adicionada a um alcano e irradiado com raios gama a 77K, ocorre a transferência de energia do solvente para o tolueno^(23,33). Entretanto a intensidade da luminescência do tolueno não é afetada pela adição de ciclo-hexano ao sistema neo-pentano/tolueno do sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ a 77K não é afetada pela adição do tolueno⁽²²⁾. Portanto a formação do radical ciclo-hexila como consequência da radiólise do sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/\text{c-C}_6\text{H}_{12}/\text{tolueno}$, a 77K, não compete com a formação de moléculas excitadas de tolueno, que são formadas pela transferência de energia do neo-pentano para o tolueno.

- 4) O mecanismo de transferência de excitação proposto por Gillbro e outros, na radiólise do sistema $n\text{-C}_{10}\text{D}_{22}/n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, a 77K, não explica a variação no rendimento observada experimentalmente para D_2 , H_2 e HD





É esperado por esse mecanismo que o rendimento de H_2 , de HD e do radical n-decila aumente rapidamente, enquanto que o rendimento de D_2 permanece constante, com a adição de uma pequena quantidade do soluto. Entretanto observa-se experimentalmente que somente o rendimento de HD e do radical n-decila aumenta rapidamente com a adição do soluto enquanto que o rendimento de D_2 decresce e o de H_2 aumenta linearmente⁽¹⁷⁾.

Miyazaki⁽¹⁷⁾ aplicou o mecanismo de abstração seletiva do átomo de hidrogênio a esse sistema:



e mostrou que o rendimento de HD e do radical n-decila aumenta rapidamente com a adição de uma pequena concentração do soluto enquanto que D_2 decresce, indicando uma competição entre as reações (1-41) e (1-42). O fato de o H_2 aumentar linearmente com a adição do soluto indica a ocorrência da fragmentação de moléculas excitadas do n-decano.

Assim a reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio não é o único processo que ocorre na radiólise de misturas de alcanos, a 77K, mas parece ser o predominante.

A primeira hipótese que surgiu para explicar a formação seletiva do radical correspondente ao soluto na fotólise de alcanos, a 77K, foi a do complexo. Essa hipótese admite a formação de um complexo entre HI e o soluto, que se dissolvem em justaposição na matriz. Essa possibilidade, entretanto, torna-se muito pequena diante dos seguintes argumentos⁽⁴⁰⁾:

- 1) O rendimento do radical correspondente ao soluto, na fotólise do sistema neo-C₃H₁₂/i-C₄H₁₀(1%)/HI(0,1%) a 77K, é cerca de seis vezes maior do que o correspondente no sistema neo-C₃H₁₂/C₃H₈(1%)/HI(0,1%). De acordo com a hipótese de formação do complexo pode-se afirmar que o complexo entre o HI e o isobutano é mais

fácil de ocorrer do que entre HI e o propano. No entanto, na fotólise do sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_3\text{H}_8$ (1%)/HI (0,1%), a 77 K, o radical correspondente ao propano forma-se seletivamente.

- 2) Os radicais correspondentes ao soluto também se formam seletivamente na radiólise de misturas de alcanos, a 77 K, embora o HI não esteja presente.
- 3) Foi observado na fotólise do sistema 3-metilpentano/HI, a 77 K, que uma grande fração do radical correspondente ao 3-metilpentano decai rapidamente sugerindo uma combinação com átomos de iodo existentes nas proximidades. No entanto os radicais terció-butílicos produzidos na fotólise do sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, a 77 K, não decaem.

Assim, tanto na fotólise como na radiólise de misturas de alcanos, a 77 K, o mecanismo mais adequado para explicar a formação seletiva do radical correspondente ao soluto é o de abstração seletiva do átomo de hidrogênio do soluto. As reações representativas são:



ou



onde,

HX representa um ácido halogenídrico ;

M representa as moléculas do solvente;

P representa as moléculas de um produto qualquer ;

S representa as moléculas do soluto.

Os átomos de hidrogênio produzidos pela decomposição do HX sob a ação da luz ultravioleta (reação (1-44)), ou pela fragmentação de moléculas excitadas do solvente (M^*) (reação (1-46)), migram através da matriz e reagem seletivamente com as moléculas do soluto (reação (1-48)).

O estudo desenvolvido nesta dissertação tem por objetivo o de esclarecer alguns aspectos fundamentais da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio. A natureza cinética da espécie ativa, o átomo de hidrogênio, é estudada na radiólise e na fotólise do sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/o\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}$ a

77 K. Embora não se possa concluir se esse átomo de hidrogênio é "térnico"^(*) ou "quente"^(*) há argumentos mais favoráveis para a hipótese de ser "quente".

Também uma estimativa da distância que esse átomo de hidrogênio percorre através da matriz, antes de reagir com o soluto, é obtida quando se estuda essa reação na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/2,3-dimetilbutano, a 77 K. Essa distância é estimada em termos do número médio de moléculas do solvente que o átomo de hidrogênio colide sem reagir. Essa possibilidade de migração do átomo de hidrogênio é analisada em termos da ocorrência de canais na estrutura cristalina do neo-pentano. Assim um fator importante que afeta a reação seletiva de abstração é o arranjo das moléculas na estrutura cristalina do solvente. Quando se inverte as concentrações dos componentes de tal maneira que o soluto de um sistema passa a ser o solvente no outro sistema, a ocorrência dessa reação dependerá da estrutura cristalina do solvente. Estudando os sistemas invertidos constituídos por ciclo-hexano e n-pentano, verifica-se que para esse par de sistemas essa reação seletiva de abstração ocorre durante a fotólise, a 77 K, embora não ocorra durante a radiólise, a 77 K.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – A Linha de Alto Vácuo

II.1.1 – Construção

Na prática, o vácuo é definido como sendo o espaço contendo gás a uma pressão menor que a atmosférica. Essas pressões, podem ser classificadas, segundo a British Standard (1958), assim:

Pressão (mm Hg)	Classificação
760	baixo vácuo
25	médio vácuo
10 ⁻³	alto vácuo
10 ⁻⁶	muito alto vácuo
10 ⁻⁹	ultra alto vácuo
10 ⁻¹²	limite de medida

De um modo geral o sistema a vácuo consiste de três partes básicas: 1) um sistema dentro do qual se deseja realizar vácuo; 2) um sistema de bombas a vácuo; 3) medidores de pressão. O sistema de alto vácuo, utilizado para o preparo das amostras a serem estudadas, pode ser visto na Figura 2.1.

A escolha do tipo de cada componente depende do processo a ser realizado no sistema a vácuo. Assim escolheu-se o vidro "pyrex" como material básico para a construção da nossa linha de alto

(*) Os conceitos de "quente" ("hot") e de "térnico" ("Thermal") se referem à energia cinética do átomo de hidrogênio.

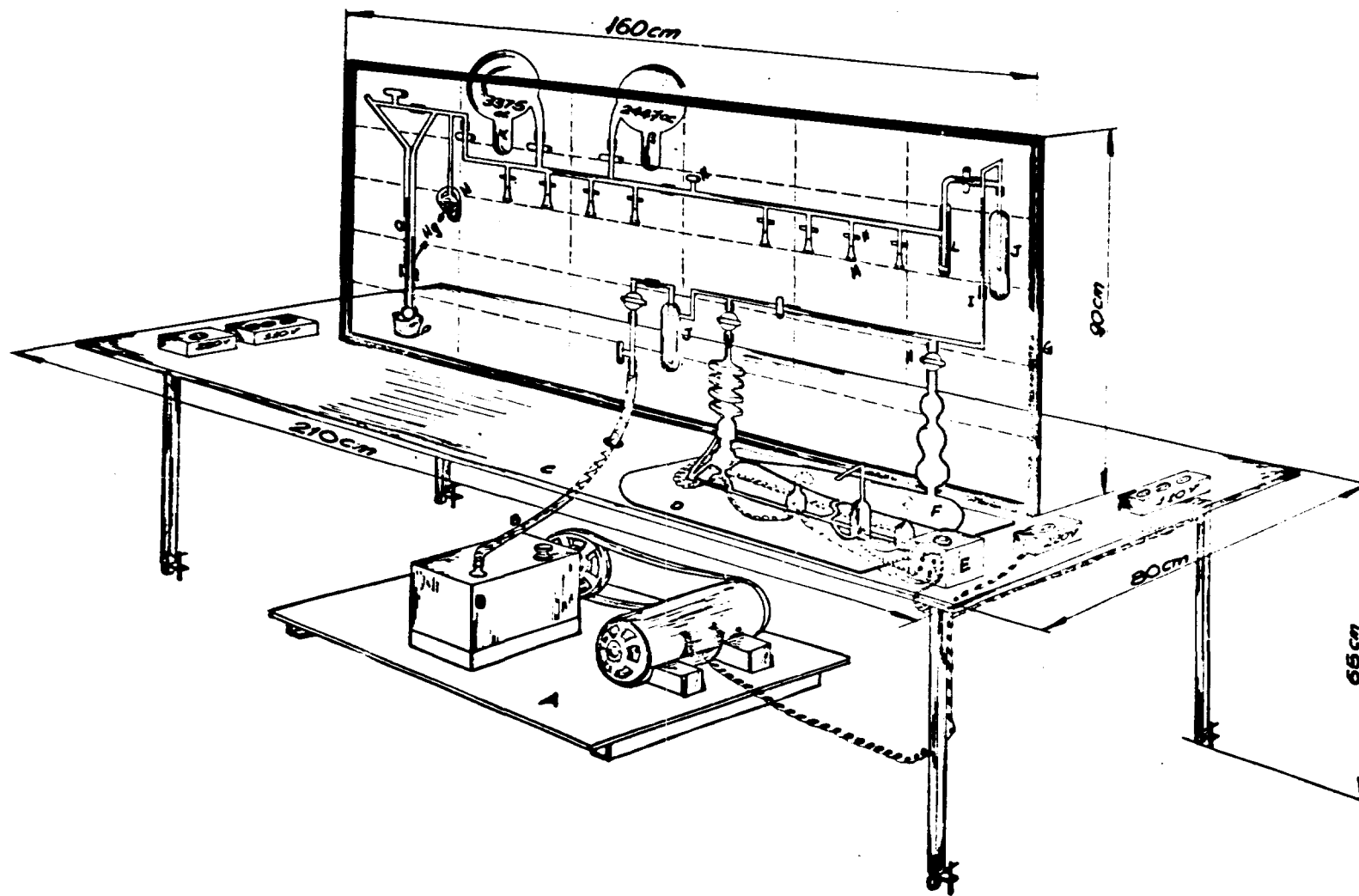


Figura 2.1 – Perspectiva do Sistema de Alto Vácuo

Legenda da Figura 2.1

- A — Bomba rotatória.
- B — Mangueira de latex para alto vácuo.
- C — Suporte móvel da grade de ferro.
- D — Placa de amianto.
- E — Transformador Variac (0–100 v).
- F — Bomba de difusão.
- G — Grade de ferro.
- H — Torneira de vidro para alto vácuo.
- I — Garras de alumínio.
- J — Condensador para gases indesejáveis.
- L — Válvula de segurança.
- M — Junta fêmea de vidro.
- N — Manômetro de mercúrio para medir pressões no intervalo de $1,4$ a 10^{-5} mm Hg.
- O — Manômetro de mercúrio para medir pressões de até uma atmosfera (manômetro de leitura).
- P — Rolha de borracha para suporte do manômetro de leitura.
- α — Balão de vidro para armazenar reagentes.
- β — Balão de vidro para armazenar reagentes.

vácuo (LAV). Embora tenha pouca resistência ao impacto e baixa resistência mecânica, apresenta uma baixa pressão de vapor, é muito resistente ao ataque químico, é transparente e é facilmente trabalhado nas diversas formas em que se desejar. A técnica utilizada na conexão de dois tubos de vidro foi a solda parada ou por ponto. O tempo gasto na construção e montagem desse sistema, desde a limpeza dos materiais até o momento de funcionamento das bombas, foi de três semanas.

Uma importante fase na montagem da linha de alto vácuo é a limpeza. São absolutamente necessárias superfícies limpas em qualquer sistema a vácuo. Quantidades muito pequenas de sólidos e líquidos voláteis produzem enormes quantidades de gás quando submetidas a baixas pressões. Assim os tubos de vidro utilizados na construção da LAV foram levados adequadamente, conforme será descrito no item 11.2.

Foram instaladas onze torneiras de vidro para alto vácuo na LAV, as quais, algumas vezes, controlam a direção e velocidades do fluxo, e, outras vezes, isolam alguns componentes e até mesmo partes da LAV.

Quando se prepara uma série de amostras com os mesmos reagentes, apenas variando as suas concentrações, esses podem ser armazenados em quantidades suficientes e sempre correspondentes a pressões inferiores à atmosférica, em balões de vidro, os quais podem ser vistos na Figura 2.1 (α e β).

Os tubos de vidro onde serão preparadas as amostras, bem como aqueles que contêm os reagentes, são conectados às juntas fêmeas soldadas à LAV. Essas e outras conexões são vedadas com graxa de silicone para alto vácuo da Dow Corning do Brasil LTDA.

BOMBAS A VÁCUO

Há duas possibilidades básicas para se reduzir a pressão de um sistema. A primeira envolve a remoção física do gás, para fora do sistema, através da ação de bombas a vácuo. Uma segunda maneira

consiste em remover moléculas da fase gasosa, mas retê-las no sistema pela utilização de superfícies adsorventes ou condensadores de gases.

Na escolha das bombas a vácuo é preciso considerar a menor pressão que se quer atingir e o tempo gasto em obtê-las. A pressão necessária para o preparo das amostras é da ordem de 10^{-5} mm Hg. Assim, optou-se por uma bomba de difusão trifásica, cuja pressão base^(*) é da ordem de 10^{-6} mm Hg. O tempo gasto para o sistema atingir essa pressão, após parada total e resfriamento dos ebulidores da bomba de difusão ou entrada de ar na LAV, é aproximadamente de 30 minutos a uma hora. Mas, durante o preparo das amostras, as moléculas orgânicas são transportadas de um tubo de vidro para outro, através da LAV. Essas moléculas são absorvidas pela graxa de silicone existente nas torneiras de alto vácuo ou nas paredes internas podendo, assim, serem liberadas lentamente a baixas pressões, reduzindo a eficiência das bombas. Assim o tempo gasto para atingir novamente a pressão base varia segundo a capacidade de absorção da graxa, para cada gás. Leva-se, às vezes, de três a quatro horas para atingir a pressão base no sistema, após moléculas de neo-pentano terem sido absorvidas, enquanto que para o iso-butano a pressão base é atingida em 15 ou 30 minutos.

Como a bomba de difusão opera convenientemente a pressões de entrada abaixo de 0,1 mm Hg e a pressão de saída inferiores a 0,5 mm Hg, torna-se necessário instalá-la entre o sistema a ser evacuado e a bomba mecânica. Essa última deve manter essas pressões abaixo desses máximos toleráveis. A Tabela II.1 apresenta as características das bombas utilizadas no nosso sistema de alto vácuo.

A temperatura adequada, no ebulidor da bomba de difusão, é conseguida variando-se a voltagem com um transformador Variac. Quando uma corrente elétrica adequada passa pelo fio condutor existente no ebulidor, a energia transportada é transferida para o condutor e, como consequência, sua temperatura tende a aumentar o que acarreta uma passagem de calor, suficiente para evaporar o óleo e obter a pressão base correspondente a essa bomba de difusão.

CONDENSADORES

Em geral, são usados condensadores para diminuir a pressão parcial dos gases e vapores na LAV. Podem ser refrigerados com gelo, nitrogênio líquido ou gelo seco, ou então conter materiais adsorventes, tais como zeólitos artificiais, alumina ativada, pentóxido de fósforo ou carvão ativado.

A refrigeração desses condensadores foi realizada com garrafas térmicas especiais contendo nitrogênio líquido.

A instalação de um condensador entre as bombas de difusão e a mecânica evita a contaminação do sistema e da própria bomba de difusão por moléculas orgânicas provenientes do óleo da bomba mecânica, como também impede a contaminação do óleo da bomba mecânica durante o período de compressão dos vapores, na câmara de evacuação. Esses vapores podem condensar e misturar com o óleo, causando os seguintes problemas: o vapor condensado pode reevaporar ocorrendo então uma queda na eficiência da bomba e aumentando a pressão base ou pode modificar o óleo quimicamente, ocasionando uma lubrificação inadequada e, em casos extremos, pode emperrá-la.

Os fluidos orgânicos usados na bomba de difusão e o óleo são compostos químicos complexos, os quais estão sujeitos a alguma decomposição, mesmo sob condições de uso normal. Essa decomposição aumenta quando a temperatura do ebulidor excede à normal ou quando o óleo quente é exposto ao ar. A decomposição contribui, de algum modo, para o aumento da pressão na LAV, uma vez que esses gases decompostos apresentam um grande intervalo de pressões de vapor. Alguns podem ser condensados à

(*) A pressão base é a pressão mais baixa que uma bomba pode produzir. Depende da pressão de vapor do óleo utilizada. Também pode ser definida como a pressão mais baixa que o sistema a vácuo pode atingir.

Tabela II.1

Características das Bombas a Vácuo

Ítems	Bomba Mecânica	Bomba de Difusão
Fabricação	Ind. Mecânica Primar LTDA	Misuzu Co. LTD
Modelo	Bomba microvácuo modelo 166-tipo 206	Bomba de difusão trifásica
Velocidade	84 l/min. ou 5 m ³ /hora	-----
Rotação	425 r.p.m.	-----
Tipo de óleo usado	SAE nº 10	Dow Corning 704 (P _v = 10 ⁻⁸ mm Hg), à base de silicone
Pressão base	5 x 10 ⁻³ mm Hg	10 ⁻⁶ mm Hg
Pressão de entrada	-----	0,1 mm Hg
Pressão de saída	-----	0,5 mm Hg
Funcionamento	Sistema rotatório a banho de óleo, a duplo estágio, motor trifásico.	Abaixamento da pressão por arraste do óleo evaporado.
Dimensões	largura = 45 cm comprimento = 65 cm altura = 45 cm	largura = 22 cm comprimento = 58 cm altura = 40 cm

temperatura ambiente, mas outros podem apresentar altas pressões de vapor mesmo à temperatura do nitrogênio líquido. Torna-se necessário, então, a instalação de um outro condensador entre o sistema a ser evacuado e a bomba de difusão.

Esse condensador também tem a finalidade de condensar gases permanentes e vapores que surgem no processo de preparo das amostras, abaixando ainda mais a pressão no sistema, bem como protegê-lo de contaminação por moléculas orgânicas, provenientes dos óleos das bombas. A Tabela II.2 apresenta as pressões de vapor de alguns gases.

MANÔMETROS

Pressões no intervalo de 20 mm Hg até a pressão atmosférica podem ser facilmente medidas através da força exercida pelo gás sobre uma coluna de mercúrio.

Para tais determinações instalou-se um manômetro, tipo tubo em U, na extremidade final da LAV. Após a introdução de uma quantidade adequada de mercúrio, pela extremidade L (Figura 2.2),

essa extremidade é soldada e as bolhas de ar existentes nessa coluna são removidas aquecendo-se cuidadosamente o mercúrio, enquanto o vácuo é realizado. Primeiramente a torneira de balanceamento das pressões, J (Figura 2.2) é aberta, e espera-se atingir a pressão base, quando então essa torneira é fechada. As variações de pressão podem ser, agora, determinadas pela medida da diferença entre os níveis de mercúrio dos tubos do manômetro de leitura M (Figura 2.2).

Tabela II.2

Pressão de Vapor de Alguns Gases

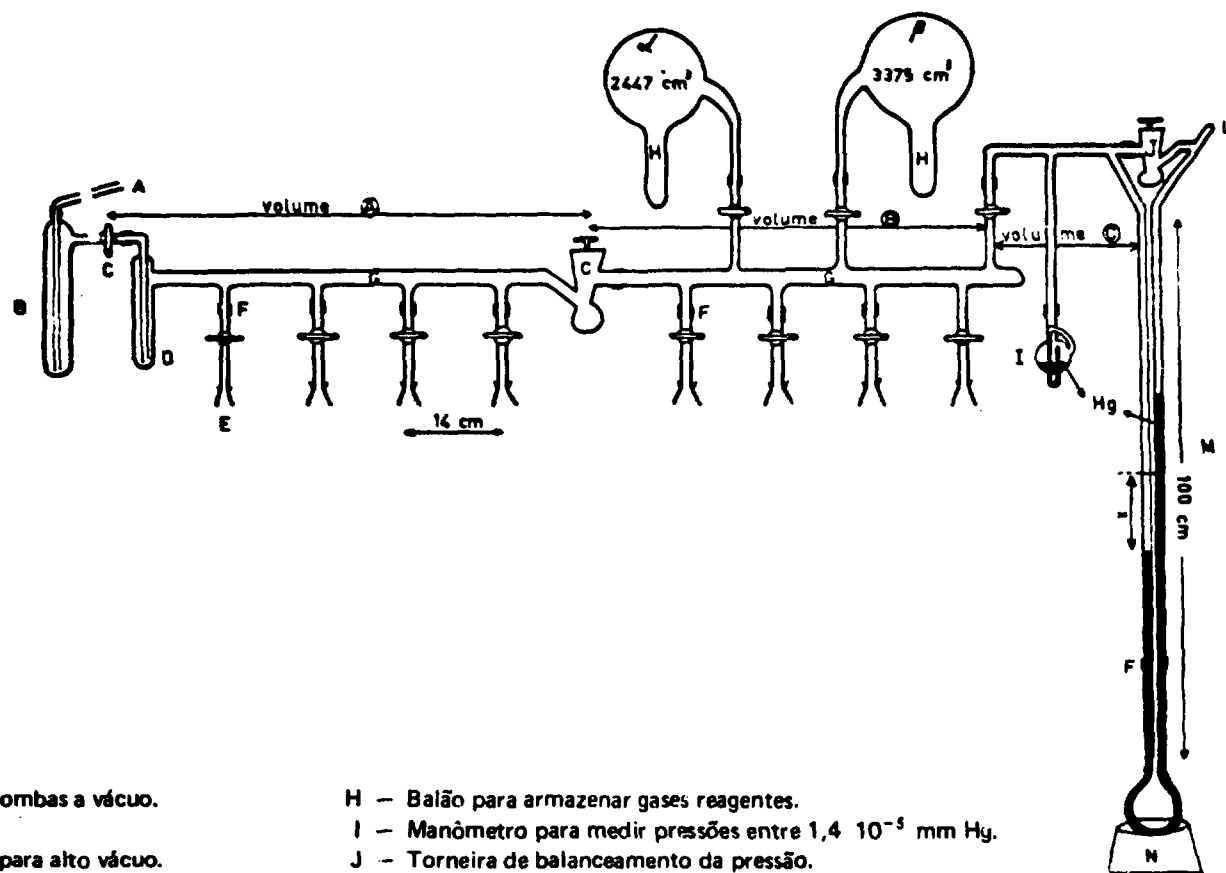
Temperatura (°C)	Pressão de Vapor (mm Hg)		
	H ₂ O	CO ₂	Hg
100	760	—	$2,7 \times 10^{-1}$
50	93	—	$1,3 \times 10^{-2}$
0	4,6	—	$2,0 \times 10^{-4}$
-40	10^{-1}	—	10^{-6}
-80	4×10^{-4}	672	10^{-10}
-120	10^{-7}	9,8	—
-183	10^{-19}	10^{-2}	—

Para medidas de pressões da ordem de 10^{-5} mm Hg utilizou-se de um pequeno manômetro I (Figura 2.2) contendo mercúrio metálico, o qual comprime o gás num tubo graduado (mm Hg), cada vez que é realizado um giro completo. As características desse manômetro estão apresentadas na Tabela II.3.

Tabela II.3

Características do Manômetro Pequeno
(Pressões de até 10^{-5} mm Hg)

Ítem	Especificações
Fabricação	Misuku Co. LTD
Tipo	K.S. nº 130
Intervalo de pressões	$1,4 \times 10^{-5}$ mm Hg
Volume	$4,20 \text{ cm}^3$



Legenda

- A - Conexão com as bombas a vácuo.
- B - Condensador.
- C - Torneira de vidro para alto vácuo.
- D - Válvula de segurança.
- E - Junta fêmea.
- F - Garra para fixar a LAV na grade suporte.
- G - Vidro "pyrex".

- H - Balão para armazenar gases reagentes.
- I - Manômetro para medir pressões entre $1,4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.
- J - Torneira de balanceamento da pressão.
- L - Entrada do mercúrio metálico.
- M - Manômetro para medir pressões entre 20 mm Hg até à pressão atmosférica.
- N - Rolha suporte de borracha.

Figura 2.2 - Esquema da Linha de Alto Vácuo

VAZAMENTOS

É interessante ressaltar que há quatro fontes principais de gases dentro de qualquer sistema a vácuo: moléculas do gás residual da atmosfera existente inicialmente; auto evaporação das superfícies internas; furos e difusão de gases das bombas para o sistema.

Quando o sistema a vácuo está em funcionamento e a pressão base não é atingida, isso indica ou falha na leitura do manômetro, ou falha na eficiência das bombas, ou a presença de furos.

Esses furos podem ser classificados em falsos e reais. Os reais são facilmente localizados com detectores de fuga pela passagem de um eletrodo de alta voltagem o qual emite centelhas, que são dirigidas para a cavidade do furo. Essa descarga ocorre quando a pressão está entre 10 e 10^{-2} mm Hg.

Os furos chamados falsos indicam a presença de uma fonte de vapores na LAV. Assim, por exemplo, certas substâncias podem ser absorvidas pela graxa de silicone sendo liberadas muito lentamente a baixas pressões e dando a falsa impressão da existência de furos reais. Da mesma maneira, vapores condensados logo abaixo do nível do refrigerante, podem sublimar à medida que esse refrigerante evapora.

II.1.2 – Determinações de Áreas e Volumes de Alguns Componentes da LAV

É necessário determinar volumes e áreas de algumas partes da LAV, cujos valores são utilizados nos cálculos para a obtenção de pressões correspondentes às quantidades desejadas de reagentes, quando se preparam as amostras.

Para se obter essas concentrações torna-se necessário determinar os volumes correspondentes às partes A, B e C da LAV (Figura 2.2). Esses volumes são obtidos experimentalmente a partir dos volumes correspondentes aos balões α e β , e da área dos tubos do manômetro de leitura.

II.1.2.1 – Determinação das Áreas dos Tubos do Manômetro de Leitura

A determinação das áreas correspondentes aos tubos de vidro do manômetro de leitura J (Figura 2.2) é realizada antes da construção do manômetro. Essa determinação é obtida a partir da determinação dos volumes correspondentes. Para isso fecha-se uma das extremidades de cada tubo submetendo-as ao fogo. Duas marcas, com fita adesiva, são feitas em cada tubo, sendo a distância entre elas de 60 cm. Determina-se o volume de água necessário para ocupar esse espaço, com uma bureta. Tal experimento foi repetido duas vezes para cada tubo e os resultados são apresentados na Tabela II.4.

O valor da área média que será utilizado na determinação dos volumes correspondentes às partes A, B e C da LAV é de $0,555 \text{ cm}^2$.

II.1.2.2 – Determinação dos Volumes Correspondentes aos Balões α e β

Além de armazenar-se, nesses balões, reagentes gasosos a pressões inferiores à atmosférica são também utilizados na determinação dos volumes correspondentes às partes A, B e C da LAV.

Após ter sido soldada uma torneira para alto vácuo em cada balão procedeu-se à determinação dos respectivos volumes. O processo utilizado consistiu em, após terem sido limpos os balões, enchê-los completamente com água destilada e o volume de água necessário foi determinado pela diferença de pesagens entre balão vazio e balão cheio. Esse experimento foi realizado duas vezes e os valores obtidos estão apresentados na Tabela II.5.

Tabela II.4

Determinação das Áreas dos Tubos que Compõem o Manômetro de Leitura

Tubo de Vidro	Água		Área (cm ²)	Área média (cm ²)
	Volume (ml)	Altura (cm)		
1	33,4	60,0	0,557	0,556
2	33,4	60,0	0,555	
1	33,3	60,0	0,555	0,554
2	33,2	60,0	0,553	

Tabela II.5

Determinação dos Volumes de α e β

Balão	Massa de Água (g)			Volume (cm ³)
	1ª Medida	2ª Medida	Média	
α	2444,3	2440,3	2442,3	2447
β	3370,8	3366,2	3368,5	3375

Os volumes correspondentes aos balões α e β foram calculados a partir da relação:

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

A densidade absoluta da água à temperatura em que foram realizados os experimentos (20,6°C)

$$d_{\text{abs}}(20,6^\circ\text{C}), \text{água} = 0,998078 \text{ g/cm}^3 \text{ (a)}$$

Portanto os volumes correspondentes aos balões são:

$$\text{balão } \alpha: 2447 \text{ cm}^3$$

$$\text{balão } \beta: 3375 \text{ cm}^3$$

(a) CHEMICAL RUBBER CO., Cleveland. Handbook of chemistry and physics. 40 ed. Cleveland, 1968.

Após a determinação dos volumes, os balões são soldados à LAV.

II.1.2.3 – Determinação dos Volumes Correspondentes às Partes A, B e C da LAV

Os valores correspondentes às partes A, B e C da LAV (Figura 2.2) são determinados com o objetivo de, posteriormente, obter-se as concentrações desejadas dos reagentes gasosos.

Inicialmente mede-se a pressão atmosférica, permitindo, cuidadosamente, a entrada de ar nas partes B e C. Posteriormente, seis experimentos são realizados, sendo repetidos apenas quatro em dias diferentes. Esses experimentos consistem em manter, novamente, a pressão atmosférica em uma ou mais partes da LAV e determinar as pressões correspondentes aos diferentes volumes. Essas pressões são mostradas na Tabela II.6.

Tabela II.6

Pressões Obtidas para a Determinação dos Volumes das Partes A, B e C da LAV

Experimento	Partes da LAV	Pressão (mm Hg)	
		1º Medida	2º Medida
1	B	701,0 ^(a)	695,6 ^(a)
	B+C+x ₁	391,0	386,8
	B+C+α+x ₂	44,8	45,3
2	α	701,0 ^(a)	695,6 ^(a)
	α+B+C+x ₃	617,0	613,2
	α+B+C+A+x ₄	568,0	563,5
3	B+C+x ₅	701,0 ^(a)	695,6 ^(a)
	B+C+A+x ₆	408,0	405,0
	B+C+A+β+x ₇	57,8	59,0
4	β	701,0 ^(a)	695,6 ^(a)
	β+B+C+x ₈	634,0	633,5
	β+B+C+A+x ₉	595,0	594,5
5	B	---	695,6 ^(a)
	B+C+x ₁₀	---	387,5
	B+C+A+x ₁₁	---	221,5
	B+C+A+x ₁₂	---	41,6
6	A	---	695,6 ^(a)
	A+B+C+x ₁₃	---	301,5
	A+B+C+β+x ₁₄	---	43,0

(a) Pressão Atmosférica.

Para o cálculo dos volumes correspondentes à partes A, B e C é necessário considerar o seguinte fato: quando se lê qualquer pressão, é preciso levar em conta, no momento da leitura, que o volume C (Figura 2.2), correspondente ao volume quando os dois níveis de mercúrio desse manômetro são os mesmos, é alterado para C', assim:

$$C' = C \cdot x$$

onde C é o valor fixo e x é variável com a pressão.

Quatro dos seis experimentos apresentados na Tabela II.6 permitem calcular o valor de A e de (B + C), enquanto que a partir dos outros dois experimentos é possível calcular os valores de A de B e de C. Assim é possível obter-se relações entre B e C a partir do 1º experimento e do 5º experimento, para a 1a. série de medidas e para a 2a. série de medidas. A Tabela II.7 apresenta os valores dessas relações entre B e C, bem como as respectivas médias.

Tabela II.7

Valores das Relações entre B e C.

Experimento	Valores Obtidos a Partir	
	da 1a. Medida	da 2a. Medida
1º	$C = 0,7928 B - 10,85$	$C = 0,7983 B - 10,7$
5º	-----	$C = 0,7967 B - 10,7$
Média	$C = 0,7928 B - 10,8$	$C = 0,7975 B - 10,7$

Esses valores médios da relação entre B e C e os valores de (B + C), obtidos em quatro experimentos, formam um sistema de duas equações com duas incógnitas que permitem obter os valores de B e de C nesses quatro experimentos. Todos os valores calculados para A, B e C são apresentados na Tabela II.8, na Tabela II.9 e na Tabela II.10, respectivamente, bem como os volumes médios:

$$A = 244 \text{ cm}^3$$

$$B = 181 \text{ cm}^3$$

$$C = 133 \text{ cm}^3$$

II.2 – Preparação de Recipientes de Vidro

Os recipientes de vidro construídos com vidro "pyrex", após lavados uma vez com detergente ou álcool, cinco vezes com água e uma vez com água destilada e secos na estufa, são conectados à LAV para testar possíveis vazamentos, conseqüentes de uma solda mal feita. Quando há furos eles são eliminados, fundindo-se novamente a região correspondente com o maçarico. Quando não há furos os tubos são evacuados durante 15 minutos na LAV.

Tabela II.8

Valor Calculado Correspondente ao Volume A.

Volume Final de A = 244 cm³

de α				de β			
Determinações a Partir do	Volume (cm ³)			Determinações a Partir do	Volume (cm ³)		
	(a) V.E.	(b) M.E.	Média Parcial		(a) V.E.	(b) M.E.	Média Parcial
2º experimento	241,2	241,2	243,8	3º experimento	240,3	243,0	244,0
				4º experimento	245,7		
2º experimento	246,2	246,4		3º experimento	247,8		
5º experimento	246,5			4º experimento	244,3	245,1	
				6º experimento	242,8		

(a) A coluna representada por V.E. é constituída pelos volumes obtidos a partir dos correspondentes experimentos realizados (Tabela II.6).

(b) A coluna representada por M.E. é constituída pelas médias entre os volumes correspondentes obtidos durante uma série de experimentos (Tabela II.6).

Tabela II.9

Valor Calculado Correspondente ao Volume B.

Volume Final de B = 181 cm³

de α				de β			
Determinações a Partir do	Volume (cm ³)			Determinações a Partir do	Volume (cm ³)		
	(a) V.E.	(b) M.E.	Média Parcial		(a) V.E.	(b) M.E.	Média Parcial
1º experimento	175,9	179,1	179,5	3º experimento	175,5 ^(c)	185,4	182,7
2º experimento	182,3 ^(c)			4º experimento	195,2 ^(c)		
1º experimento	180,4	179,9		3º experimento	181,2 ^(c)	180,0	
2º experimento	179,5 ^(c)			4º experimento	180,3 ^(c)		
5º experimento	179,8			6º experimento	178,4 ^(c)		

(a) A coluna representada por V.E. é constituída pelos volumes obtidos a partir dos correspondentes experimentos realizados (Tabela II.6).

(b) A coluna representada por M.E. é constituída pelas médias entre os volumes correspondentes obtidos durante uma série de experimentos (Tabela II.6).

(c) Todos esses valores foram obtidos utilizando-se as relações entre os valores de B e C, apresentados na Tabela II.7

Tabela II.10

Valor Calculado Correspondente ao Volume C.

Volume Final de C = 133 cm³

de α				de β			
Determinações a Partir do	Volume (cm ³)			Determinações a Partir do	Volume (cm ³)		
	(a) V.E.	(b) M.E.	Média Parcial		(a) V.E.	(b) M.E.	Média Parcial
1º experimento	128,7			3º experimento	128,3 ^(c)		
		131,2				136,1	
2º experimento	133,7 ^(c)		131,7	4º experimento	143,9 ^(c)		134,2
1º experimento	132,2			3º experimento	133,6 ^(c)		
2º experimento	132,3 ^(c)	132,2		4º experimento	133,0	132,4	
5º experimento	132,2			6º experimento	130,6 ^(c)		

- (a) A coluna representada por V.E. é constituída pelos volumes obtidos a partir dos correspondentes experimentos realizados (Tabela II.6).
- (b) A coluna representada por M.E. é constituída pelas médias entre os volumes correspondentes obtidos durante uma série de experimentos (Tabela II.6).
- (c) Todos esses valores foram obtidos utilizando-se as relações entre os valores de B e C, apresentados na Tabela II.7

Durante os experimentos foi necessário preparar três tipos de recipientes de vidro com as seguintes finalidades para armazenar reagentes isentos de ar ; para armazenar amostras isentas de ar e para obter as concentrações desejadas de reagentes.

II.2.1 – Recipientes para Armazenar Reagentes

Algumas vezes é necessário retirar um reagente existente na LAV, temporariamente. Isso é possível utilizando-se o recipiente de vidro apresentado na Figura 2.3a.

A extremidade A é conectada à LAV, o reagente é condensado em B com nitrogênio líquido e o tubo é cortado com o maçarico na posição C. Quando se necessitar desse reagente novamente, solda-se uma junta macho em D e conecta-se à LAV. Para introduzi-lo na LAV basta romper a bolha de vidro E com um pedaço de ferro, previamente aquecido ao rubro e fixado internamente na LAV por um imã. Esses recipientes não devem ser reaproveitados.

II.2.2 – Recipientes para Armazenar as Amostras

O recipiente mais conveniente para conter as amostras, quando é possível introduzir pelo menos um dos reagentes com uma pipeta ou microseringa, é o apresentado na Figura 2.3c.

Por outro lado, quando é preciso obter as concentrações desejadas de reagentes através de leituras da pressão, o recipiente mais apropriado é o da Figura 2.3d.

Deve-se evitar que a parte correspondente ao suprasil^(*) seja atingida por centelhas elétricas ou fogo, os quais podem ser responsáveis pelo aquecimento de sinais no espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

A distância z de aproximadamente 14 cm (Figura 2.3c e Figura 2.3d) é limitada pela altura da câmara de irradiação da bomba de cobalto.

Esses recipientes, uma vez utilizados, podem ser recuperados lavando-os adequadamente, conforme visto no item II.2.

II.2.3 – Recipientes para a Obtenção de Concentrações Desejadas de Reagentes

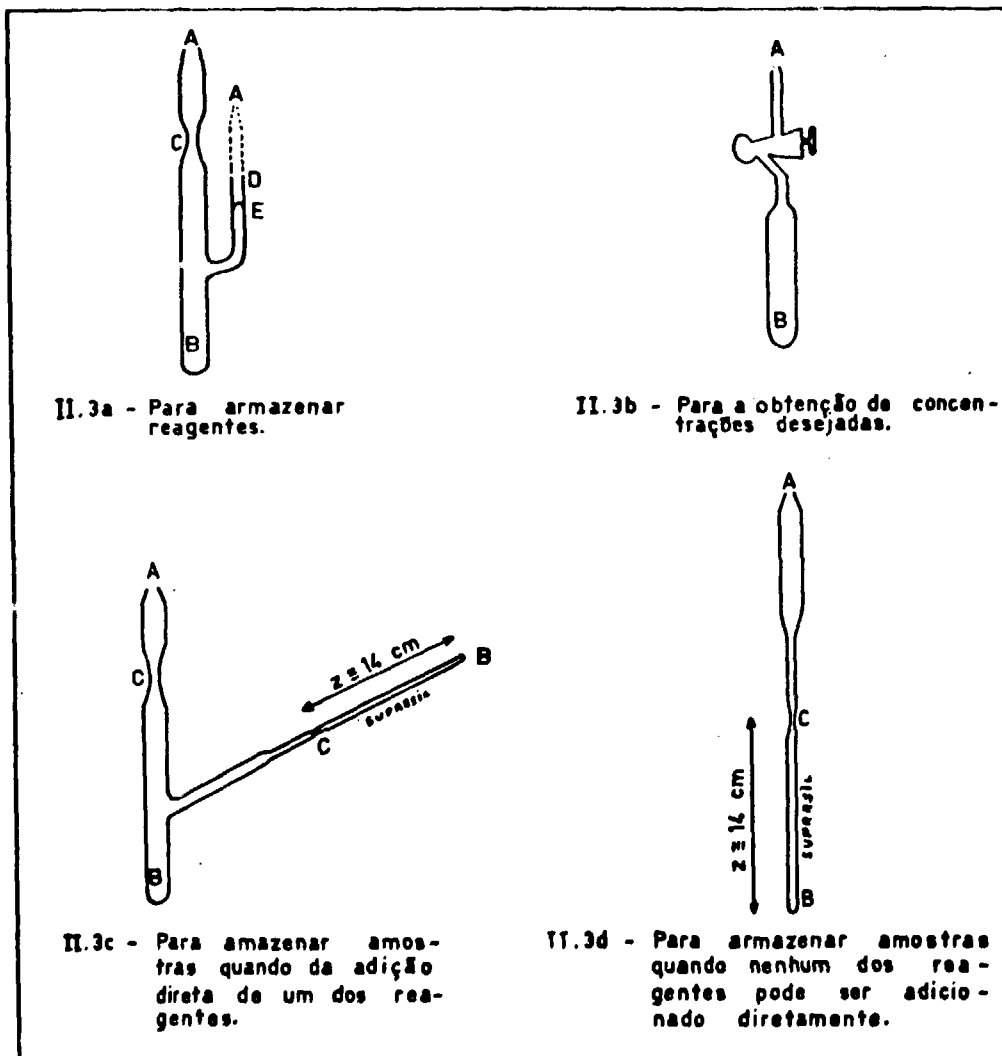
Quando a pressão correspondente à concentração desejada de reagente for menor que 20 mm Hg para o volume de A ou de B, torna-se necessário determiná-la utilizando-se recipientes de vidro com volumes conhecidos e menores que o correspondente a B. Com esse propósito foram feitos 7 tubos de vidro semelhantes aos da Figura 2.3b, e determinados os seus respectivos volumes os quais são mostrados na Tabela II.1.

A determinação dos volumes menores foi feita através da pesagem da quantidade de mercúrio metálico necessária para ocupá-los. A densidade do mercúrio utilizado para os cálculos foi:

$$d_{\text{Hg}} = 13,546 \text{ g/ml}^{(a)}$$

(*) Quartzo de alta pureza utilizado na construção de tubos onde são colocadas as amostras para a obtenção de espectros correspondentes à ressonância paramagnética eletrônica.

(a) Vide Tabela II.14.



- A - Extremidade conectada à LAV.
 B - Reagentes condensados.
 C - Posição onde o tubo é cortado com o maçarico.
 D - Extremidade onde é soldada uma junta macho.
 E - Bolha de vidro.

Figura 2.3 - Recipientes de Vidro para Armazenar os Reagentes, as Amostras e Obter as Concentrações Desejadas

Tabela II.11

Determinação dos Volumes dos Tubos de Vidro para a
Obtenção da Concentração Desejada

Tubo	Método	Massa de Mercúrio (g)	Volume (cm ³)
I	água	-----	73,3
II	água	-----	12,4
III	mercúrio	43,43324	3,21
IV	água	-----	52,0
V	mercúrio	7,64589	0,564
VI	mercúrio	50,69565	3,74
VII	mercúrio	16,35646	1,208

A determinação dos volumes maiores foi realizada com uma bureta. Mediu-se o volume de água necessário para enchê-los.

II.3 – Cálculo do Fator de Pressão

Para se determinar facilmente qual dos volumes é o mais apropriado para a obtenção de um dado reagente a uma dada concentração, calculou-se o fator de pressão para cada um. Os cálculos estão baseados na equação de estado de um gás ideal.

$$PV = nRT$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$R = 82,0573 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} =$$

$$= 62363,5 \text{ cm}^3 \text{ mm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$RT = 1,871 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mm mol}^{-1}$$

$$P = \frac{n}{V} \times 1,871 \times 10^7$$

(II-1)

Utilizando-se a equação (II-1) pode-se determinar a relação existente entre a pressão e o número de moléculas para cada volume (Tabela II.12).

II.4 – Purificação das Substâncias Químicas

De estudos já realizados para a radiólise de neo-pentano sólido, utilizando-se de espectroscopia RPE, notou-se que as espécies observadas dependem apreciavelmente das impurezas existentes no neo-pentano⁽¹⁸⁾. Essas impurezas competem com o soluto na reação de abstração do

átomo de hidrogênio. Também a água e o oxigênio são constituintes do ar que interferem na formação dos produtos finais da radiólise em sistemas orgânicos. Tanto a água como o oxigênio, quando submetidos aos raios gama, a 77K, produzem espécies reativas que reagem com outras espécies, tais como com átomos de hidrogênio, com elétrons, com radicais. Moléculas de água também interferem na obtenção dos espectros RPE, porque absorvem a energia proveniente das microondas. Moléculas de CO₂, após a irradiação com raios gama, a 77K, interfere no pico central do triplete correspondente ao radical neo-pentila⁽¹²⁾.

Tabela II.12

Fator de Pressão para Cada Volume

Componentes da LAV	Volume (cm ³)	Pressão (P) (mm Hg)
β	3375	0,554 x 10 ⁴ n
α	2447	0,765 x 10 ⁴ n
A+B+C	558	3,35 x 10 ⁴ n
A+B	425	4,40 x 10 ⁴ n
B+C	314	5,96 x 10 ⁴ n
A	244	7,67 x 10 ⁴ n
B	181	10,34 x 10 ⁴ n
C	133	14,07 x 10 ⁴ n
I	73,3	25,5 x 10 ⁴ n
IV	52,0	36,0 x 10 ⁴ n
II	12,43	150,5 x 10 ⁴ n
VI	3,74	500,3 x 10 ⁴ n
III	3,21	582,9 x 10 ⁴ n
VII	1,208	1549 x 10 ⁴ n
V	0,564	3317 x 10 ⁴ n

Assim três dos cinco reagentes necessários para o preparo das amostras bem como o mercúrio utilizado nos manômetros, foram submetidos a um processo de purificação os quais serão descritos nos itens seguintes. A Tabela II.13 indica a procedência e o grau de pureza das substâncias químicas.

Tabela II.13

Procedência e Grau de Pureza das Substâncias Químicas

Reagente	Procedência	Pureza (%)
neo-pentano	Tokyo Kagaku Seiki Co.	> 99,9
ciclo-hexano	Merck Co.	99,7
2,3 dimetilbutano	Tokyo Kagaku Seiki Co.	99,0
n-pentano	BDH Chemical	99
HI (sol. aquosas 57%)	Carlo Erba	P.A.
mercúrio	Merck Co.	Polarográfico

II.4.1 – Mercúrio Metálico

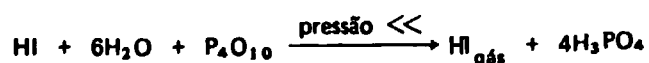
É importante que o mercúrio metálico a ser utilizado em manômetros de qualquer LAV esteja isento de partícula. sólidas, as quais embaçam-no e provocam a formação de pequenos aglomerados que não coalescem com a massa total.

Assim o mercúrio (para fins polarográficos) é lavado duas vezes com água, passando-se em seguida por papel de filtro contendo um pequeno furo, quando então a água é absorvida.

Durante o preparo de amostras que contém ácido iodídrico, o mercúrio do manômetro de leitura é atacado pelo HI, e o produto formado adere às paredes do vidro e impede a leitura das pressões nesse manômetro. Procede-se então a um leve aquecimento com a chama amarela do maçarico nessa região.

II.4.2 – Ácido Iodídrico (Solução Aquosa 57%)

Para a preparação do HI_{gás} a partir de soluções aquosas, é necessário que ocorra uma reação com peróxido de fósforo na ausência de ar.



O equipamento de vidro adequado para tal é visto na Figura 2.4.

O HI_{gás} purificado é guardado num tubo de vidro o qual é protegido da luz por papel de alumínio.

II.4.3 – Ciclo-Hexano e N-Pentano

Em geral, o ciclo-hexano espectrográfico e o n-pentano contém pequenas quantidades de benzeno. O benzeno reage facilmente com a espécie reativa de interesse, o átomo de hidrogênio, o qual é produzido durante a radiólise. Assim esses dois líquidos são passados por uma coluna de alumina ativa.

Também esses reagentes, no estado líquido, contém pequenas quantidades de ar aprisionadas entre as moléculas e que podem ser eliminadas através do seguinte processamento na LAV:

- a) condensa-se o reagente com nitrogênio líquido;
- b) elimina-se o mais possível o ar existente no recipiente que contém o reagente;
- c) liquefaz-se o reagente retirando o banho de nitrogênio líquido;
- d) condensa-se o reagente novamente;
- e) elimina-se o ar despreendido.

Esse processo deve ser repetido cinco vezes para os reagentes que estão em contato com a pressão atmosférica.

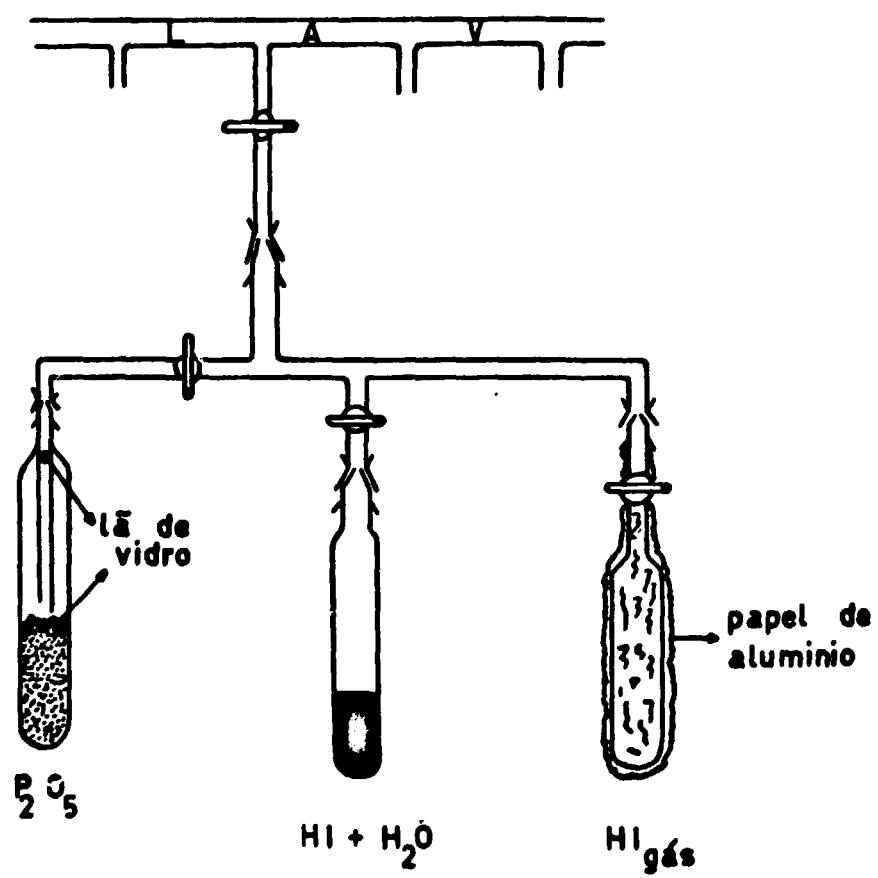


Figura 2.4 – Sistema A: lequado para a Obtenção do HI(gás) de Soluções Aquosas (57%)

II.4.4 – Neo-Pentano

O CO₂ interfere no espectro RPE sob a forma de CO₂⁻. O pico correspondente se sobrepõe ao pico central do radical neo-pentila. Foram preparadas duas amostras de neo-pentano puro após entrar em contato com peneiras moleculares do tipo 13 X e, dessa forma, o CO₂ é absorvido antes da irradiação com raios gama. Outras duas amostras foram preparadas sem nenhum processo de purificação prévio.

Por comparação das áreas correspondentes aos picos centrais do triplete do radical neo-pentila verifica-se que a interferência é desprezível, podendo as amostras serem irradiadas sem a necessidade da ausência completa do CO₂.

II.4.5 – 2,3 Dimetilbutano

Não foi necessária uma purificação prévia do 2,3 dimetilbutano, (2,3 DMB) uma vez que não apresenta impurezas que reagem com a espécie ativa o átomo de hidrogênio.

II.5 – Preparação das Amostras

Ao se decidir qual a série de amostras que se quer preparar, deve-se conhecer as propriedades físicas de todas as substâncias envolvidas. A Tabela II.14 apresenta as propriedades físicas das substâncias envolvidas nas seis séries de amostras que são estudadas neste trabalho.

Após a determinação das concentrações que se deseja, escolhe-se o volume mais apropriado para a obtenção dessas concentrações, determinando-se as pressões correspondentes com o auxílio da Tabela II.12.

No preparo das amostras deve-se considerar dois aspectos fundamentais. O primeiro é a pureza dos reagentes a qual foi discutida no item II.4. É importante manter essa pureza também durante o preparo das amostras. Assim todo o material de vidro que entrará em contato com os reagentes deve ser limpo adequadamente; os pedaços de ferro utilizados para romper a bolha de vidro, que permite a entrada do reagente na LAV, devem ser previamente aquecidos ao rubro para eliminar substâncias orgânicas que porventura sejam adsorvidas; não se retorna reagentes presentes na LAV para o recipiente de origem. Quanto ao segundo aspecto deve-se evitar erros na obtenção das pressões correspondentes às concentrações desejadas. Deve-se verificar se a pressão no interior da LAV é da ordem de 10⁻⁵ mm Hg, antes de se obter um reagente na concentração desejada; condensa-se primeiramente os reagentes em concentrações menores, deixando por último o neo-pentano porque é absorvido em grandes quantidades pela graxa de silicone e é desprendido muito lentamente.

ROTEIRO DE LABORATÓRIO PARA O PREPARO DE UMA SÉRIE DE AMOSTRAS

No preparo das amostras que constituem uma série, foi seguido o seguinte roteiro:

- 1) No dia anterior ao início da preparação de uma série de amostras, constroem-se todo o material de vidro necessário e elimina-se todos os vazamentos que porventura possam existir.
- 2) Após a limpeza da LAV, cujo tempo necessário depende dos reagentes anteriormente utilizados, armazena-se os reagentes e elimina-se o ar aprisionado entre as moléculas dos reagentes líquidos.
- 3) Em geral é possível preparar duas ou três amostras em um dia. O procedimento necessário pode ser resumido assim:

Tabela II.14

Propriedades Físicas das Substâncias^(a)

Nomenclatura	Fórmula	Peso Molecular (g)	Densidade ^(b) (g/ml)	P. Congel ^(c) (°C)	P. Ebulição ^(c) (°C)	P. de Vapor a 1 mm Hg (°C)
Ácido iodídrico	HI	127,93	0,00566 ^o	-50,8	-35,38 ^{4atm}	-123,3
Ácido iodídrico	HI+H ₂ O(57%)	—	1,70 ¹⁵	—	127	—
Água	H ₂ O	18,016	1,000 ⁴	0,000	100,000	-17,3
Ar (úmido)	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , Ar, H ₂ O He, Kr, Xe, CH ₄ , N ₂ O	—	0,0012047	-1,80	—	—
Ciclo-hexano	C ₆ H ₁₂	84,16	0,7791	6,5	81,4	-45,3
2,3 dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	86,17	0,668 ¹⁷	-135,1	58,4	-63,6
neo-pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	0,613 ^o	-20,55	9,50	-120,0
Dióxido de carbono	CO ₂	44,01	0,001977 ^o	56,6 ^{5,2atm}	-78,5	-134,3
Iodo	I ₂	253,82	4,93	113,7	184,35	38,7
Mercúrio	Hg	200,61	13,546	-38,87	356,58	126,2
Nitrogênio	N ₂	28,02	1,2506 ^o	-209,86	-195,8	-226,1
n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,16	0,626	-131,5	36,2	-76,6

(a) CHEMICAL RUBBER CO., Cleveland, Handbook of Chemistry and Physics. 40. ed. Cleveland, 1958.

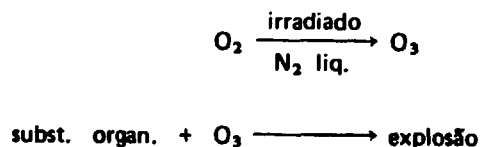
(b) A densidade é relativa à da água a 4°C. O índice indica a temperatura da substância. Em não havendo índice subentende-se uma temperatura de 20°C.

(c) O índice indica a pressão correspondente ao ponto de congelamento ou de ebulição. Na omissão subentende-se uma pressão de 760 mm de Hg.

- a) conecta-se os tubos de vidro necessários para o preparo das amostras e liga-se o sistema de bombas a vácuo. Espera-se uma hora para que esse sistema atinja a sua eficiência máxima;
 - b) condensa-se cada reagente na concentração desejada;
 - c) sela-se cada tubo de amostras com maçarico à pressão e temperatura baixas;
 - d) aquece-se cada amostra à temperatura ambiente;
 - e) utiliza-se um critério para identificação das amostras;
- 4) As amostras que contêm ácido iodídrico devem ser protegidas da luz por papel de alumínio evitando assim a decomposição do HI.

Após a obtenção de cada reagente nas concentrações desejadas, as amostras são aquecidas à temperatura ambiente, evitando qualquer contato com a parte do tubo de vidro correspondente aos reagentes solidificados, pois do contrário, uma rápida expansão pode rompê-lo.

Todo e qualquer processo de identificação das amostras a ser utilizado deve resistir à temperatura do nitrogênio líquido e não produzir misturas explosivas quando irradiado na presença do nitrogênio líquido. Muitas fitas adesivas contêm substâncias orgânicas que, em contato com ozônio, formado durante a irradiação à temperatura do nitrogênio líquido, produzem explosões, conforme mostra o esquema abaixo



É por esse motivo que todo e qualquer nitrogênio líquido submetido à irradiação deve ser jogado fora o quanto antes e, o sistema de identificação utilizado deve consistir de esmaltes com diferentes cores, embora não resistam por muito tempo à temperatura de -196°C como também a variações bruscas de temperatura.

No total foram preparadas 51 amostras que compõem as seis séries estudadas. Essas amostras estão apresentadas na Tabela II.15.

O processo de preparação das seguintes amostras:

- a) neo-C₅H₁₂ (0,6ml)/2,3DMB(0,002)
- b) neo-C₅H₁₂ (0,6ml)/2,3DMB(0,001)
- c) neo-C₅H₁₂ (0,6ml)/2,3DMB(0,0005)

foi diferente do das demais porque envolveu concentrações muito baixas de soluto. Assim, inicialmente, preparou-se uma mistura no balão α, de maneira que as pressões lidas dos dois gases sejam elevadas e a proporção de 2,3 DMB seja baixa com relação ao neo-pentano. A composição dessa mistura é mostrada na Tabela II.16.

Tabela II.15

As Seis Séries de Amostras com as Correspondentes Concentrações de Reagentes

Série	Amostras ^(a)
c-C ₆ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / n-C ₅ H ₁₂ (conc. variáveis)	c-C ₆ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) c-C ₆ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / n-C ₅ H ₁₂ (0,1) c-C ₆ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / n-C ₅ H ₁₂ (0,7) c-C ₆ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / n-C ₅ H ₁₂ (2,0) c-C ₆ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / n-C ₅ H ₁₂ (5,0)
n-C ₅ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / c-C ₆ H ₁₂ (conc. variáveis)	n-C ₅ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) n-C ₅ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / c-C ₆ H ₁₂ (0,1) n-C ₅ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / c-C ₆ H ₁₂ (0,7) n-C ₅ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) n-C ₅ H ₁₂ (0,8 ml) / HI(0,5) / c-C ₆ H ₁₂ (5,0)
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / o-C ₆ H ₁₂ (0,5) / HI (conc. variáveis)	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / HI(0,5) o-C ₆ H ₁₂ (0,6 ml) / HI(0,5) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / o-C ₆ H ₁₂ (0,5) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (0,5) / HI(0,135) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (0,5) / HI(0,25) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (0,5) / HI(0,5) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (0,5) / HI(1,0) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (0,5) / HI(2,0)
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / o-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI (conc. variáveis)	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI(0,125) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI(0,25) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI(0,5) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI(1,0) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI(1,56) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (1,0) / HI(3,0)
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / o-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI (conc. variáveis)	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI(0,125) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI(0,25) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI(0,5) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI(1,0) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI(2,0) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml) / c-C ₆ H ₁₂ (2,0) / HI(3,0)

(a) Todas as concentrações dos solutos são expressas em termos de moles por 100 moles do solvente.

Segue..

Tabela II.15 (Continuação)

Série	Amostras ^(a)
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB (conc. variáveis)	2,3 DMB (0,6 ml)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)
	(b) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)
	(b) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)
	(c) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,0005)
	(c) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,001)
	(c) neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,002)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,005)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,015)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,03)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,0625)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,125)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,25)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,5)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(1,0)
	neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(2,0)
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(3,0)	
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(5,0)	

- (a) Todas as concentrações dos solutos são expressas em termos de moles/100 moles do solvente.
 (b) O CO₂ foi absorvido por peneiras moleculares do tipo 13 X.
 (c) Essas concentrações menores do soluto foram obtidas por um processo diferente do das outras amostras.

Tabela II.16

Mistura Feita no Balão α

	Neo-Pentano	2,3 DMB
n, moles)	$3,27 \times 10^{-2}$	$3,23 \times 10^{-6}$
P(mm Hg)	$P_{\alpha} = 250$	$P_{VI} = 50$
V(ml)	$V = 3,85$	$V = 4,21 \times 10^{-4}$

Em seguida armazenou-se neo-pentano no balão β em uma quantidade maior que a necessária para o preparo das três amostras. Dilui-se então a mistura existente no balão α , com neo-pentano existente no balão β , em um tubo de vidro cujo volume é conhecido, a uma concentração correspondente à desejada. As pressões necessárias estão apresentadas na Tabela II.17.

Tabela II.17

Pressões Necessárias para a Obtenção das Três Amostras Contendo as Menores Concentrações de Sóluto

Amostras	Pressão da Mistura em α P(mm Hg)	Pressão do Neo-Pentano em β P(mm Hg)
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,002)	P _B = 107,02	P _A = 310,95
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,001)	P _B = 53,61	P _A = 349,91
neo-C ₅ H ₁₂ (0,6 ml)/2,3 DMB(0,0005)	P _{IV} = 92,88	P _A = 369,93

A última etapa consistiu em transferir essa mistura para o tubo apropriado para a irradiação e obtenção dos espectros RPE, a 77K.

II.6 – Fotólise

O arranjo utilizado para a fotólise das amostras é mostrado na Figura II.5.

A irradiação foi feita com uma lâmpada de mercúrio de média pressão (H 400-P) fornecida pela TOSHIBA (Tokyo Shibaura Electric Co.LTD) e o respectivo espectro de emissão aparece na Figura 2.6.

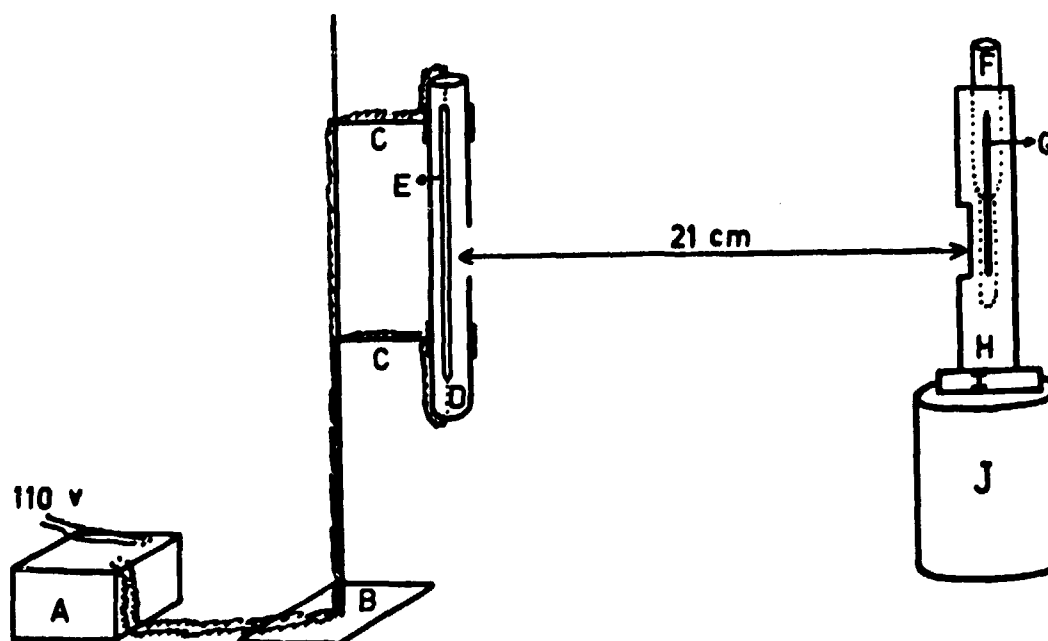
A fotólise foi realizada a 77 K. Para experiências quantitativas o tempo cronometrado para a fotólise foi de cinco minutos, enquanto que para as qualitativas o tempo foi da ordem de vinte minutos.

II.7 – Radiólise

Na radiólise, as amostras de uma mesma série podem ser irradiadas simultaneamente. Isso não ocorre na fotólise uma vez que as amostras são expostas, uma por uma, à luz ultravioleta (UV) emitida pela lâmpada de mercúrio.

As amostras foram irradiadas durante trinta minutos com raios gama, a 77K. A fonte utilizada foi ⁶⁰Co-gammacell 220 da ATOMIC ENERGY OF CANADA LIMITED.

As doses a que cada série de amostras foi submetida são apresentadas na Tabela II.18.



Legenda

- A - Fonte de alimentação.
- B - Suporte de ferro.
- C - Garras de ferro.
- D - Proteção de alumínio.
- E - Lâmpada de mercúrio de média pressão (H 400-P).
- F - Inserção tipo Dewar (JES-UCD-2X).
- G - Amostra.
- H - Caixa suporte, de madeira, para a inserção.
- I - Tarugo de madeira.
- J - Lata.

Figura 2.5 - Arranjo Utilizado na Fotólise das Amostras

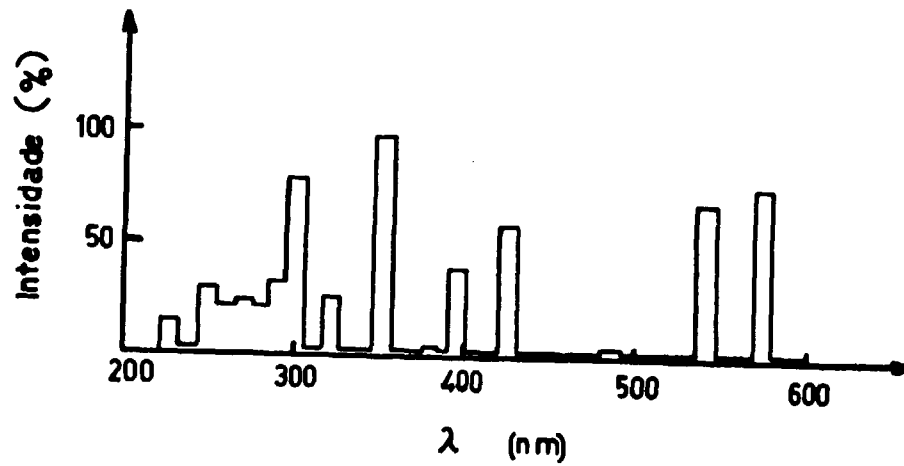


Figura 2.6 – O Espectro de Emissão da Lâmpada de Mercúrio de Média Pressão (H 400-P) da Toshiba

Tabela II.8

As Séries de Amostras com as Respectivas Doses Recebidas Durante a Radiólise

Séries	Dose (rad)
neo-C ₅ H ₁₂ (6,0 ml)/o-C ₆ H ₁₂ (0,5)/HI (conc. variáveis)	2,84 x 10 ⁵
neo-C ₅ H ₁₂ (6,0 ml)/o-C ₆ H ₁₂ (1,0)/HI (conc. variáveis)	2,84 x 10 ⁵
neo-C ₅ H ₁₂ (6,0 ml)/o-C ₆ H ₁₂ (2,0)/HI (conc. variáveis)	2,84 x 10 ⁵
neo-C ₅ H ₁₂ (6,0 ml)/2,3 DMB (conc. variáveis)	2,41 x 10 ⁵

11.8 -- Obtenção dos Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Para a obtenção dos espectros RPE, correspondentes às cinquenta amostras, a 77 K, foi usado o espectrômetro fornecido pela JEOL do tipo JES-ME-3, como também a inserção tipo Dewar JES-UCD-2X.

Os intervalos de campo magnético varridos durante a obtenção dos espectros RPE foram de 3240 ± 250 G e 3240 ± 100 G. A potência das microondas foi fixada em 0,2 m W, a resposta do sinal em 0,3 seg e a modulação em 5G.

Em não havendo necessidade de se determinar a concentração absoluta das espécies paramagnéticas, utilizou-se de um artifício o qual permite obter intensidades relativas independentes de outros parâmetros. Consiste em obter cada espectro das amostras com o padrão de Mn^{2+} .

Dois problemas práticos surgem quando a obtenção dos espectros RPE é realizada à temperatura do nitrogênio líquido. O primeiro é o borbulhamento do próprio nitrogênio líquido dentro da inserção tipo Dewar, o qual interfere intensamente na obtenção dos espectros RPE. Para diminuir-lo eficientemente foi introduzido um tubinho de papel espectrográfico na inserção tipo Dewar, de aproximadamente 11 cm de altura, e cuja espessura foi suficiente para fixar as amostras nessa inserção.

As moléculas de água também absorvem energia das microondas e por isso o segundo problema está relacionado com a condensação de água nas paredes externas da inserção durante a obtenção dos espectros RPE. Assim foi introduzido um fluxo de nitrogênio gasoso (~ 77 K) na cavidade ressonante. Também tomou-se o cuidado de remover a água existente nas paredes da inserção, com papel absorvente, antes de introduzi-la na cavidade ressonante.

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Uma das propriedades características das radiações é causar ionização no meio onde é absorvida. Além dos íons também são formadas outras espécies tais como moléculas excitadas e radicais.

Esses radicais formados na radiólise ou fotólise, são estudados com o intuito de se compreender os processos químicos ocorridos.

A maioria dos radicais são muito reativos existindo em soluções muito diluídas ou em temperaturas relativamente baixas, da ordem de 80 K. Pode-se freqüentemente detectá-los devido às propriedades magnéticas oriundas do elétron desemparelhado.

A técnica criada em 1945, conhecida como ressonância paramagnética eletrônica (RPE), baseia-se no fenômeno da ressonância magnética. Nas condições de ressonância, uma substância que possui momento magnético não nulo e que está sob a influência de um campo magnético externo, absorve energia de uma microonda de excitação.

Assim, a um elétron, pode ser associado um momento magnético ao seu spin e quando se aplica um campo magnético externo, o momento magnético do elétron se orienta em duas direções espaciais diferentes, cujos valores da energia para cada posição é dada por

$$E = \mp \frac{1}{2} g_e \mu_o H_z \quad (III-1)$$

onde:

E é a magnitude da energia,

g_e é o fator de Lande para o elétron,

μ_o é o magneton de Bohr,

H_z é a intensidade do campo magnético externo.

A diferença de energia entre os dois estados é dado por

$$\Delta E = g_e \mu_o H_z \quad (III-2)$$

Somente microondas com energia equivalente a $(g_e \mu_o H_z)$ serão responsáveis por transições entre os dois estados produzidos pelo campo magnético aplicado a um elétron desemparelhado.

$$\Delta E = h\gamma = g_e \mu_o H_z \quad (III-3)$$

onde h é a constante de Planck e γ é a frequência da microonda.

Essa coincidência entre a energia da microonda e a diferença de energia entre os dois estados é chamada de ressonância. A equação (III-3) descreve essas condições de ressonância.

Na ausência do campo magnético externo, todas as orientações do momento magnético no espaço são correspondentes a estados degenerados ($E = E_o$). Quando se aplica um campo magnético a um elétron essa degenerescência desaparece para dar lugar somente a dois níveis energéticos diferentes. Ocorre, então, um desdobramento dos níveis em

$$E_1 = E_o - \frac{1}{2} g_e \mu_o H_z \quad (III-4)$$

$$E_2 = E_o + \frac{1}{2} g_e \mu_o H_z \quad (III-5)$$

Em geral o elétron desemparelhado que participa de uma molécula sofre também a influência de campos magnéticos de núcleos vizinhos quando esses estão sob a ação de um campo magnético externo. Essas interações entre o spin do elétron e o spin nuclear dão origem ao desdobramento hiperfino onde os níveis de energia E_1 e E_2 são desdobrados em mais dois outros, cada um, para cada interação com o spin nuclear. A energia é dada por

$$E(m_s, m_l) = g \mu_o H_z m_s + a m_l m_s \quad (III-6)$$

onde:

a é a constante de acoplamento,

m_s é o número quântico do spin eletrônico,

m_l é o número quântico do spin nuclear.

A Figura 3.1 apresenta o esquema dos níveis energéticos do átomo de hidrogênio, desdobrados devido a ação de um campo magnético externo.

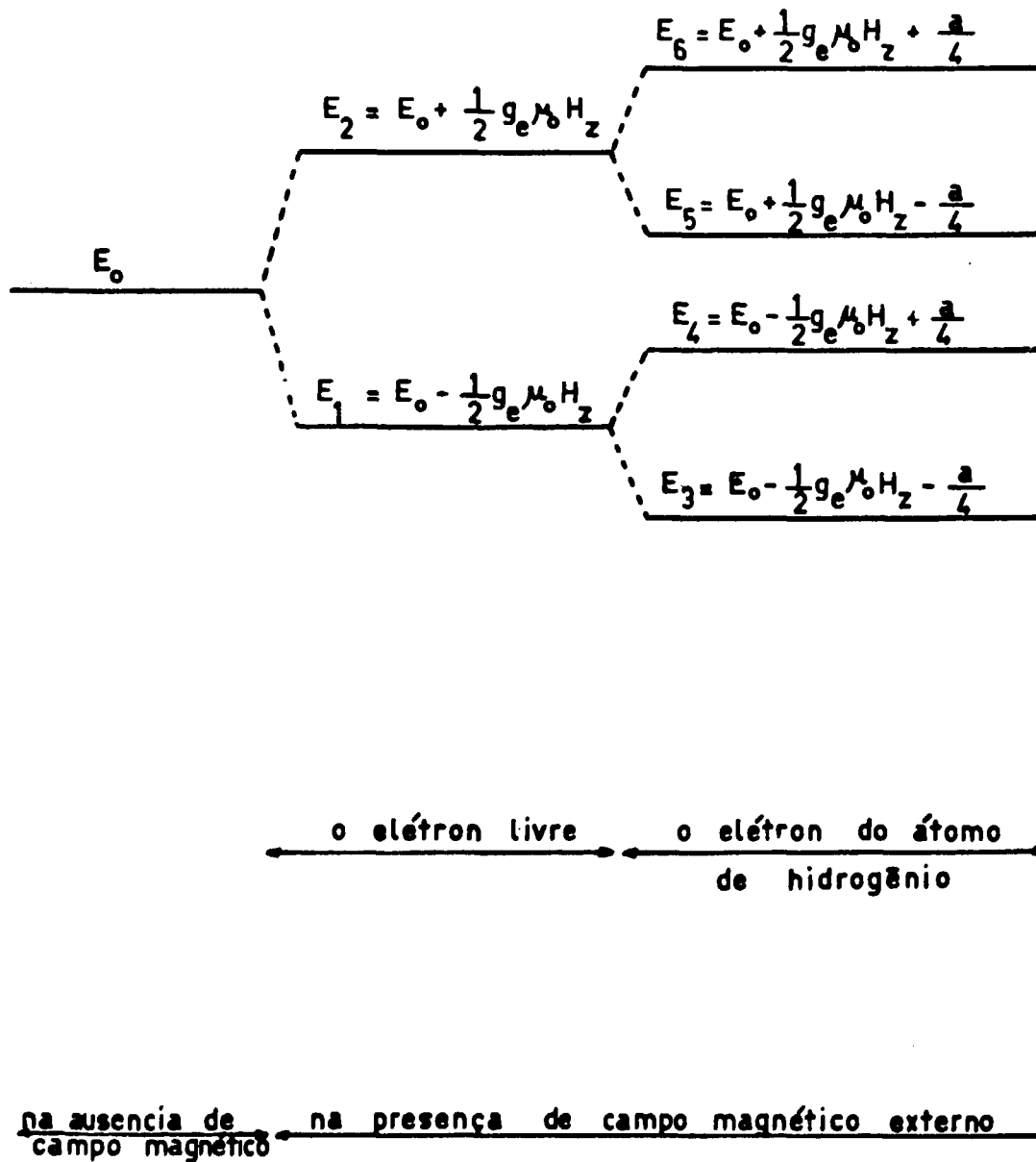


Figura 3.1 – Esquema dos Níveis Energéticos para o Átomo de Hidrogênio Sob a Ação de um Campo Magnético Externo

As transições possíveis entre os níveis são determinadas pela regra de seleção $m_s = -1$ e $m_l = 0$. A Figura 3.2 apresenta o esquema dos níveis de um sistema com $S = 1 = \mp \frac{1}{2}$ na presença de um campo magnético intenso e as transições permitidas.

Toda análise de espectros implica em se associar os parâmetros teóricos com os experimentais, obtendo-se assim informações qualitativas e quantitativas.

Em geral o espectro RPE é um complexo de linhas cuja análise está baseada no conhecimento teórico das interações magnéticas do elétron sob a ação de um campo magnético externo.

A posição das linhas, as intensidades relativas e a distância entre os picos correspondentes a uma dada espécie paramagnética são informações que permitem identificá-la. As informações quantitativas são resultantes de comparações entre as áreas dos picos obtidos e as do padrão ou de comparações entre as áreas dos picos obtidos e as dos picos correspondentes aos espectros simulados teoricamente.

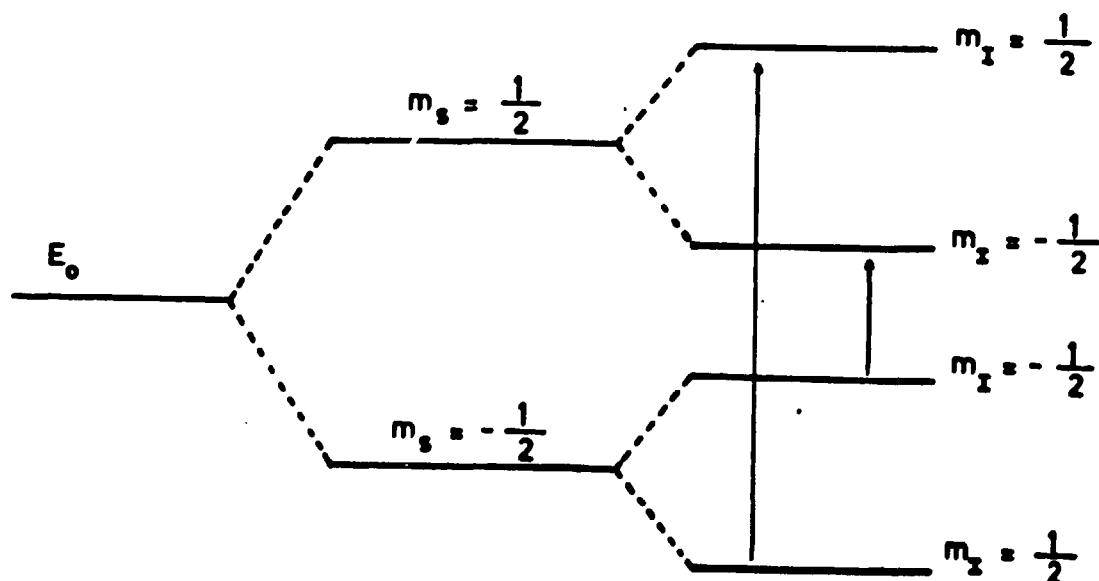


Figura 3.2 - Transições Permitidas para um Sistema com $S = 1 = \mp \frac{1}{2}$

Em espectroscopia RPE, a posição das linhas paramagnéticas representa a intensidade do campo magnético em que as espécies em estudo absorvem a energia da microonda, de acordo com a equação (III-3). Essa posição também é característica para cada conjunto de elétrons com momento magnético não nulo e núcleos vizinhos.

O processo pelo qual o elétron no estado superior de energia retorna a um estado de energia mais baixa é denominado de relaxação. O fenômeno de relaxação é responsável pela ocorrência contínua do fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica. No equilíbrio térmico a razão entre as populações dos níveis, entre os quais ocorrem as transições eletrônicas correspondentes à absorção e à emissão de energia é dada pela equação de Boltzman.

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{(\Delta E/kT)} = e^{(g\mu_c H_z/kT)} \quad (III-7)$$

onde:

N_m é a população no nível menos energético,

N_n é a população no nível mais energético,

k é a constante de Boltzman,

T é a temperatura absoluta.

Um decréscimo de temperatura ou um aumento na população do nível menos energético aumenta a probabilidade de ocorrer a ressonância paramagnética eletrônica.

A concentração de uma dada espécie paramagnética na amostra, a qual está relacionada com a intensidade do sinal RPE, é dada pela área sob a curva correspondente ao sinal RPE e representa a energia total absorvida por essa espécie durante o fenômeno da ressonância. Além da concentração, outros fatores básicos afetam a intensidade do sinal. Essa intensidade aumenta com o aumento da frequência e da potência das microondas, com o aumento da diferença de população entre os níveis para os quais ocorrem transições, e aumenta com a diminuição da temperatura.

O esquema básico de um espectrômetro RPE é apresentado na Figura 3.3.

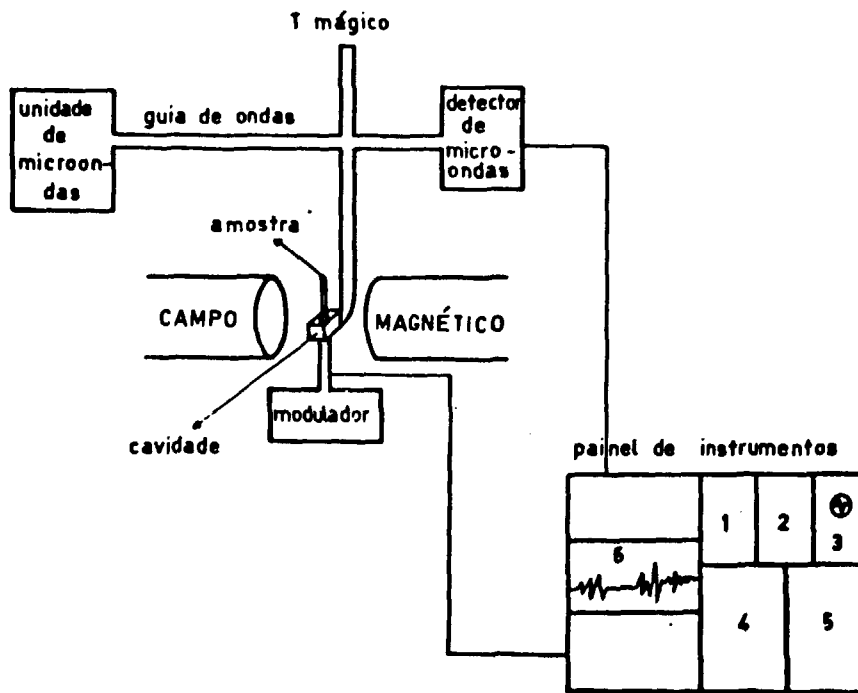
CAPÍTULO IV

A NATUREZA CINÉTICA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

IV.1 – Introdução

A reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio do soluto pelo átomo de hidrogênio, produzido na radiólise ou na fotólise, tem ensejado novos problemas para a cinética de reações na fase sólida, a 77 K.

Se o átomo de hidrogênio for "quente" deve ser considerada a possibilidade desse átomo migrar por uma longa distância, através da estrutura cristalina da matriz, sem perder a sua energia cinética, até colidir com as moléculas do soluto. Assim, é de interesse conhecer a estrutura cristalina, a 77 K, desses sistemas constituídos por misturas de alcanos e, em especial, pela matriz de neo-pentano.



Legenda do Painel de Instrumentos

- 1 - Amplificador de modulação (100 kHz).
- 2 - Amplificador de modulação (80 kHz).
- 3 - Osciloscópio.
- 4 - Unidade de controle do campo magnético.
- 5 - Unidade AFC.
- 6 - Registrador.

Figura 3.3 - Diagrama de Bloco de um Espectrômetro RPE com seus Componentes Básicos

Se o átomo de hidrogênio for "térmico", verifica-se um drástico decréscimo da energia de ativação em função da temperatura, para a reação de abstração do átomo de hidrogênio do soluto. A energia de ativação para essa reação na fase gasosa é da ordem de 7 a 10 kcal/mol^(9,35), enquanto que na fase sólida, a 77 K, é aproximadamente zero, uma vez que ocorre competição com a reação de abstração do átomo de hidrogênio do HI⁽³²⁾.

Sprague e Williams⁽³¹⁾, estudando a reação de abstração do átomo de hidrogênio de acetonitrilas por radicais metila, a baixas temperaturas, sugerem dois efeitos para explicar um decréscimo inesperado da energia de ativação e um efeito isotópico acentuado, a 77 K: uma grande contribuição do efeito tunel a baixas temperaturas ou uma drástica modificação na superfície da energia potencial para reações no estado sólido quando comparada com a superfície da energia potencial dessas reações na fase gasosa.

La Roy e colaboradores⁽¹⁴⁾ mostraram que um decréscimo da energia de ativação quando a temperatura diminui evidencia qualitativamente uma grande contribuição do efeito tunel. Cálculos quantitativos permitem identificar a forma da barreira de potencial como sendo uma simples gaussiana.

Por outro lado, estudos do estado sólido, a 77 K, tem indicado que as reações de abstração são fortemente afetadas pela condição da matriz ou do campo cristalino.

A superfície da energia potencial da reação no campo cristalino também pode ser muito diferente daquela no estado gasoso. A energia de ativação pode ser menor em condições especiais, como nas proximidades de defeitos da estrutura cristalina. Se o soluto se comporta como um defeito na estrutura da matriz, o átomo de hidrogênio reage seletivamente com o soluto melhor do que com a matriz. Entretanto, cálculos relativos ao valor dessa distorção da superfície da energia potencial, não foram feitos ainda.

O estudo da fotólise e da radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, a 77 K, permite avaliar os valores $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ e compará-los com os obtidos anteriormente tanto com o valor correspondente ao átomo de hidrogênio "quente" como com o correspondente ao átomo de hidrogênio "térmico", numa tentativa de se conhecer a natureza cinética da espécie ativa, o átomo de hidrogênio.

IV.2 – Parte Experimental

A apresentação desse item nesse capítulo e nos dois capítulos seguintes tem como objetivo o de lembrar o leitor das etapas experimentais importantes bem como situá-lo dentro do sistema em estudo, uma vez que todos os aspectos relativos à parte experimental já foram descritos em detalhes no Capítulo II.

Assim, HI, ciclo-hexano e neo-pentano foram submetidos a processos descritos previamente nos itens II.4.2, II.4.3 e II.4.4, respectivamente.

Foram preparadas, na LAV, vinte e duas amostras que compõem as três séries do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, em estudo nesse capítulo:

- a) neo-C₅H₁₂ (0,8ml)/c-C₆H₁₂ (0,5^o)/HI (conc. variáveis)
- b) neo-C₅H₁₂ (0,8ml)/c-C₆H₁₂ (1,0^o)/HI (conc. variáveis)
- c) neo-C₅H₁₂ (0,8ml)/c-C₆H₁₂ (2,0^o)/HI (conc. variáveis)

(a) Concentração em moles/100 moles de neo-pentano.

Todas essas amostras com as respectivas concentrações de cada componente estão apresentados na Tabela II.15.

Para o estudo da fotólise foi necessário irradiar cada amostra individualmente com luz UV durante cinco minutos cronometrados, e obter os espectros RPE correspondentes aos radicais formados.

Da mesma forma, cada uma das três séries foi submetida aos raios gama durante trinta minutos cronometrados e obtidos os espectros RPE correspondentes aos radicais formados.

Tanto a irradiação como a obtenção dos espectros RPE foram realizados a 77 K.

IV.3 – Resultados

Quando se irradia somente neo-pentano com raios gama a 77 K, ou neo-pentano contendo HI é irradiado, também a 77 K, com luz UV, os radicais t-butila e o neo-pentila são formados^(18,30).

O espectro correspondente ao radical neo-pentila, que pode ser observado claramente na Figura 4.1a, consiste de três linhas igualmente espaçadas cuja relação entre as intensidades é de 1:3:1. O espectro correspondente ao radical t-butila consiste de dez linhas também igualmente espaçadas, cuja relação entre as intensidades é de 1:9:36:84:126:126:84:36. Assim na Figura 4.1a torna-se impossível observar as duas linhas menos intensas, correspondentes ao radical t-butila, como também, na Figura 4.1b, somente se observa as linhas centrais mais intensas desse mesmo radical.

Tanto na radiólise (Figura 4.1c) como na fotólise (Figura 4.1d) do ciclo-hexano a 77 K, forma-se o radical ciclo-hexila que consiste de seis picos^(2,19).

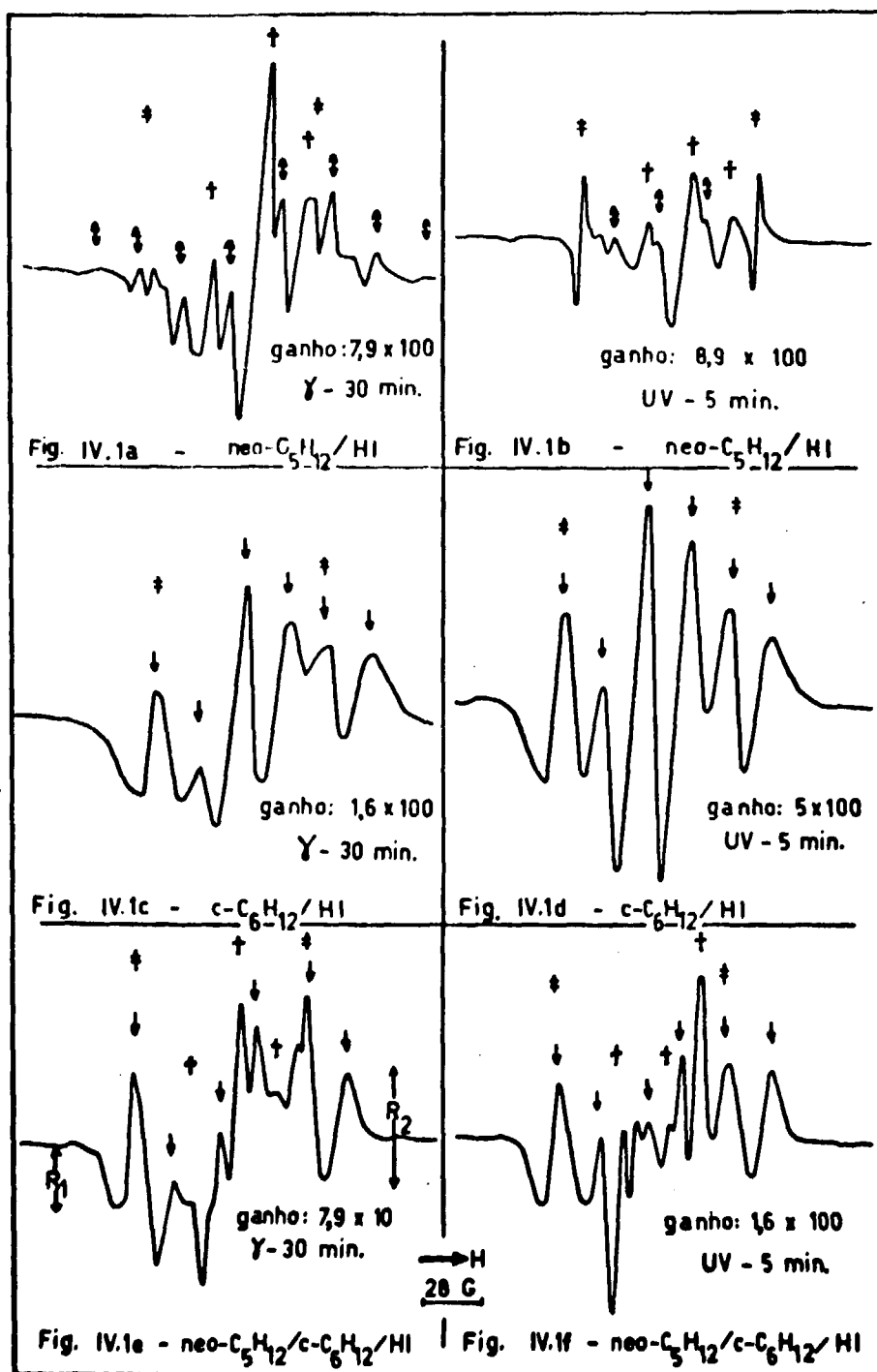
Ao irradiar-se o neo-pentano contendo ciclo-hexano e HI, com raios gama (Figura 4.1e) ou com luz UV (Figura 4.1f), a 77 K, pode-se observar a formação seletiva do radical ciclo-hexila como também, a presença do radical neo-pentila e o desaparecimento do radical t-butila.

O espectro RPE correspondente ao padrão de manganês (ions de Mn^{2+}), consiste de seis linhas finais igualmente espaçadas e cuja relação entre as intensidades é de 1:1:1:1:1:1⁽²⁷⁾. Somente os dois picos centrais aparecem nos espectros RPE da Figura 4.1, uma vez que o intervalo de varredura do campo magnético foi de 3240 ± 100 G. Mas os picos do manganês utilizados como referência para o cálculo do rendimento relativo correspondente ao radical ciclo-hexila, são os que aparecem numa região do campo magnético onde não ocorre interferência de outros picos. Também esse mesmo critério foi utilizado na escolha dos picos referências correspondentes ao radical ciclo-hexila, e as alturas são indicadas por R_1 e R_2 na Figura 4.1e.

Assim, em cada espectro RPE, tanto os dois primeiros picos do manganês (picos referências), que aparecem na região do campo magnético onde a interferência é menor, como os picos correspondentes ao radical ciclo-hexila, foram obtidos nas mesmas condições experimentais, com exceção do intervalo de varredura do campo magnético.

O rendimento correspondente aos radicais foram medidos a partir da altura dos respectivos picos referências que aparecem no espectro RPE.

Para cada série de amostras foram realizados dois experimentos em dias diferentes, exceto para a fotólise da série neo- $C_5H_{12}/c-C_6H_{12}(1,0)/HI$. Os resultados obtidos, bem como os calculados são apresentados nas Tabelas IV.1, IV.2 e IV.3 as quais se referem à radiólise e, quando referentes à fotólise nas Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6.

**LEGENDA**

- ✕ - Mn²⁺ † - neo-pentila
 ⊙ - t-butila ‡ - c-hexila

Figura 4.1 - Espectros RPE Correspondentes à Radiólise e à Fotólise do Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, a 77 K

- ✕ - Mn²⁺ † - neo-pentila
 ‡ - t-butila ‡ - c-hexila

Tabela IV.1

Radiólise. Resultados Experimentais Obtidos a Partir dos Espectros RPE para a Série neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂(0,5^a)/HI.
Cálculo dos Rendimentos Relativos para o Radical Ciclo-Hexila

1º Experimento									
[HI] ^a	Média das Alturas (cm) Mn ²⁺	Radical Ciclo-Hexila						Média das ARN ^b	
		R ₁ (cm)	R ₁ / Mn	ARN ^b	R ₂ (cm)	R ₂ / Mn	ARN ^b		
0,0	2,48	2,86	1,15	10,00	4,68	1,89	10,00	10,00	
0,125	3,27	3,49	1,07	9,30	6,00	1,84	9,74	9,52	
0,25	3,03	2,89	0,95	8,26	4,65	1,54	8,15	8,20	
0,5	4,43	4,25	0,96	8,35	7,11	1,60	8,47	8,41	
1,0	3,39	3,22	0,95	8,26	5,88	1,73	9,15	8,70	
2,0	2,82	2,62	0,93	8,09	6,14	2,18	11,53	9,81	
3,0	1,97	2,36	1,20	10,43	4,46	2,26	11,96	11,20	
2º Experimento									Rendimento Relativo
0,0	2,49	2,12	0,85	10,00	3,21	1,29	10,00	10,00	10,00
0,125	3,31	3,17	0,96	11,29	4,60	1,39	10,78	11,04	10,28
0,25	2,37	2,04	0,86	10,12	3,10	1,31	10,16	10,14	9,17
0,5	3,12	2,45	0,78	9,18	4,22	1,35	10,46	9,82	9,12
1,0	2,21	1,90	0,86	10,12	2,83	1,28	9,92	10,02	9,36
2,0	3,00	2,75	0,92	10,82	4,04	1,35	10,46	10,64	10,22
3,0	3,67	3,26	0,89	10,47	5,25	1,43	11,08	10,78	10,99

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) Altura Relativa Normalizada

Tabela IV.2

Radiólise. Resultados Experimentais Obtidos a Partir dos Espectros RPE para a Série neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂(1,0^a)/HI
Cálculo dos Rendimentos Relativos para o Radical Ciclo-Hexila

1º Experimento									
[HI] ^a	Média das Alturas (cm) Mn ²⁺	Radical Ciclo-Hexila						Média das ARN ^b	
		R ₁ (cm)	R ₁ / Mn	ARN ^b	R ₂ (cm)	R ₂ / Mn	ARN ^b		
0,0	1,65	2,78	1,68	10,00	4,56	2,76	10,00	10,00	
0,125	1,40	2,67	1,91	11,37	4,05	2,89	10,47	10,92	
0,25	1,40	2,40	1,71	10,18	4,63	3,31	11,99	11,08	
0,5	1,83	3,48	1,90	11,31	5,87	3,21	11,63	11,47	
1,0	2,05	2,54	1,24	7,38	4,50	2,20	7,97	7,68	
1,56	1,88	2,83	1,51	8,99	4,80	2,55	9,24	9,12	
3,0	2,22	3,21	1,45	8,63	5,35	2,41	8,73	8,68	
2º Experimento									Rendimento Relativo
0,0	1,87	1,95	1,04	10,00	3,16	1,69	10,00	10,00	10,00
0,125	2,03	1,91	0,94	9,04	3,33	1,64	9,70	9,37	10,14
0,25	1,29	1,41	1,09	10,48	2,40	1,86	11,01	10,74	10,91
0,5	2,08	2,63	1,26	12,12	4,14	1,99	11,78	11,95	11,71
1,0	4,26	3,76	0,88	8,46	6,96	1,63	9,64	9,05	8,36
1,56	4,61	4,34	0,94	9,04	7,55	1,64	9,70	9,37	9,24
2,0	4,51	4,21	0,93	8,94	7,53	1,67	9,88	9,41	9,41
3,0	4,03	3,89	0,96	9,23	6,90	1,71	10,12	9,68	9,18

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) Altura Relativa Normalizada

Tabela IV.3

Radiólise. Resultados Experimentais Obtidos a Partir dos Espectros RPE para a Série neo-C₅H₁₂/o-C₆H₁₂(2,0^a)/HI.
Cálculo dos Rendimentos Relativos para o Radical Ciclo-Hexila

1º Experimento									
[HI] ^a	Média das Alturas (cm) Mn ²⁺	Radical Ciclo-Hexila						Média das ARN ^b	
		R ₁ (cm)	R ₁ / Mn	ARN ^b	R ₂ (cm)	R ₂ / Mn	ARN ^b		
0,0	2,55	3,36	1,32	10,00	5,40	2,12	10,00	10,00	
0,125	1,12	2,01	1,80	13,64	3,18	2,84	13,40	13,52	
0,25	1,98	2,96	1,50	11,35	5,95	3,00	14,15	12,76	
0,5	2,78	3,68	1,32	10,00	6,85	2,46	11,60	10,80	
1,0	2,76	4,11	1,49	11,29	7,31	2,65	12,50	11,90	
2,0	2,72	3,43	1,26	9,54	6,31	2,32	10,94	10,24	
3,0	2,58	3,23	1,25	9,47	7,36	2,85	13,44	11,46	
2º Experimento									Rendimento Relativo
0,0	3,26	6,29	1,93	10,00	4,11	1,26	10,00	10,00	10,00
0,125	3,13	5,03	1,61	8,34	3,14	1,00	7,94	8,14	10,83
0,25	2,88	4,19	1,46	7,56	2,89	1,01	8,02	7,79	10,28
0,5	4,32	7,99	1,85	9,59	4,88	1,13	8,97	9,28	10,04
1,0	3,20	5,89	1,84	9,53	3,40	1,06	8,41	8,97	10,44
2,0	3,65	6,95	1,90	9,84	4,09	1,12	8,89	9,36	9,80
3,0	3,61	5,46	1,51	7,82	3,10	0,86	6,82	7,32	9,39

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) Altura Relativa Normalizada

Tabela IV.4

Fotólise. Resultados Experimentais Obtidos a Partir dos Espectros RPE para a Série neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂(0,5^a)/HI.
Cálculo dos Rendimentos Relativos para o Radical Ciclo-Hexila

1º Experimento										
[HI] ^a	Média das Alturas (c.n) Mn ²⁺	Radical Ciclo-Hexila						Média das ANR ^b		
		R ₁ (cm)	R ₁ / Mn	ARN ^b	R ₂ (cm)	R ₂ / Mn	ARN ^b		Rendimento ^c	Relativo ^d
0,135	6,79	1,45	0,213	10,65	1,64	0,242	8,49	9,57		
0,25	6,50	1,30	0,200	10,00	,85	0,285	10,00	10,00		
0,5	5,49	1,85	0,337	16,85	2,71	0,494	17,33	17,09		
1,0	7,02	2,50	0,356	17,80	3,57	0,508	17,82	17,81		
2,0	4,90	1,94	0,369	19,80	2,68	0,547	19,19	19,50		
2º Experimento										
0,135	10,11	1,85	0,186	7,53	1,75	0,173	5,67	6,60	8,08	4,58
0,25	8,98	2,22	0,247	10,00	2,74	0,305	10,00	10,00	10,00	5,78
0,5	6,88	2,56	0,372	15,06	3,52	0,512	16,79	15,92	16,50	9,84
1,0	7,81	2,66	0,341	13,81	4,17	0,534	17,51	15,66	16,74	9,57
2,0	10,48	3,94	0,364	14,74	5,46	0,504	16,52	15,63	17,56	10,00

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) Altura Relativa Normalizada

(c) critério de normalização utilizado para a obtenção da Figura IV.3 e da Figura IV.4

(d) critério de normalização utilizado para a obtenção da Tabela IV.9 e da Figura IV.5

Tabela IV.5

Fotólise. Resultados Experimentais Obtidos a Partir dos Espectros RPE para a Série neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂(1,0^a)/HI.
Cálculo dos Rendimentos Relativos para o Radical Ciclo-Hexila

[HI] ^a	Média das Alturas (cm) Mn ²⁺	Radical Ciclo-Hexila						Rendimento Relativo
		R ₁ (cm)	R ₁ (cm)	ARN ^b	R ₂ (cm)	R ₂ / Mn	ARN ^b	
0,125	4,90	1,90	0,388	2,04	1,79	0,365	1,23	1,64
0,25	1,65	3,14	1,90	10,00	4,90	2,97	10,00	10,00
0,5	2,68	4,15	1,55	8,16	7,34	2,74	9,23	8,70
1,0	2,76	—	—	—	5,26	1,91	6,43	6,43
1,5f	4,06	3,81	0,948	4,99	6,63	1,65	5,56	5,28
3,0	4,96	3,01	0,607	3,19	4,25	0,857	2,89	3,04

(a) moles/100 moles de neo-pentano.

(b) Altura Relativa Normalizada

Tabela IV.6

Fotólise. Resultados Experimentais Obtidos a Partir dos Espectros RPE para a Série neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂(2,0^o)/HI.
Cálculo dos Rendimentos Relativos para o Radical Ciclo-Hexila

1º Experimento									
[HI] ^a	Média das Alturas (cm) Mn ²⁺	Radical Ciclo-Hexila						Média das ARN ^b	
		R ₁ (cm)	R ₁ / Mn	ARN ^b	R ₂ (cm)	R ₂ / Mn	ARN ^b		
0,125	2,59	1,24	0,479	6,94	0,73	0,282	2,29	4,64	
0,25	4,38	3,02	0,690	10,00	5,37	1,23	10,00	10,00	
0,5	4,42	2,76	0,624	9,04	5,30	1,20	9,74	9,39	
1,0	2,34	1,40	0,598	8,67	2,47	1,06	8,62	8,64	
2,0	4,42	2,04	0,462	6,70	3,59	0,812	6,60	6,65	
3,0	3,10	1,26	0,406	5,88	2,27	0,732	5,95	5,92	
2º Experimento									Rendimento Relativo
0,125	16,58	1,14	0,0688	1,02	1,33	0,0802	0,697	0,86	2,74
0,25	5,62	3,80	0,676	10,00	6,44	1,15	10,00	10,00	10,00
0,5	7,80	3,18	0,408	6,04	5,86	0,751	6,53	6,28	7,84
1,0	6,66	2,60	0,390	5,77	4,38	0,658	5,72	5,74	7,19
2,0	11,15	3,00	0,269	3,98	4,30	0,386	3,76	3,67	5,16
3,0	10,56	2,80	0,265	3,92	3,92	0,371	3,23	3,58	4,75

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) Altura Relativa Normalizada

O critério de normalização utilizado na radiólise foi diferente daquela aplicado à fotólise. Enquanto que na radiólise os rendimentos relativos obtidos para as amostras que não contém HI são tomados como 10; na fotólise, são tomados como 10 os rendimentos relativos maiores, que são correspondentes às amostras cujas concentrações de HI são de 0,25 moles por 100 moles de neo-pentano.

A Figura 4.2, obtida dos dados existentes nas Tabelas IV.1, IV.2 e IV.3, mostra o efeito do HI na formação do radical ciclo-hexila na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, a 77 K. Quando neo-pentano contendo ciclo-hexano nas concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 moles/moles de neo-pentano é submetido aos raios gama na presença de HI, pode-se considerar constante o rendimento relativo do radical ciclo-hexila nas três séries, cujo valor arbitrário é 10.

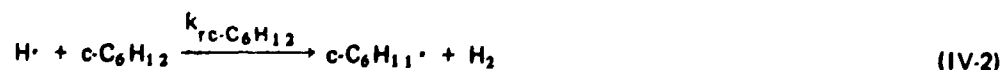
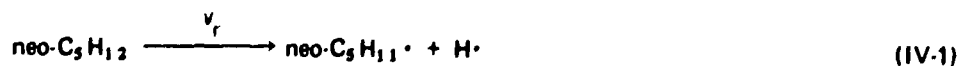
A Figura 4.3, obtida a partir dos dados apresentados nas Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6, mostra o efeito do HI na formação do radical ciclo-hexila, na fotólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77 K. É interessante notar que o comportamento da série contendo 0,5 moles de ciclo-hexano por 100 moles de neo-pentano, na fotólise, é diferente do das demais séries. As séries contendo 1,0 e 2,0 moles de ciclo-hexano por 100 moles de neo-pentano apresentam um comportamento previsto⁽³⁷⁾. À medida que a concentração de HI aumenta, a concentração correspondente ao radical ciclo-hexila aumenta até atingir um máximo (0,5 moles de HI/100 moles de neo-pentano). A partir dessa concentração de HI pode-se observar um decréscimo na concentração do radical ciclo-hexila indicando a ocorrência de reações competitivas de abstração do átomo de hidrogênio entre o HI e o ciclo-hexano.

IV.4 - Discussão e Conclusão

O conhecimento da natureza do átomo de hidrogênio reativo, produzido na fotólise ou na radiólise de misturas de alcanos a 77 K, auxilia a elucidar o mecanismo da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio, do soluto. Através de experimentos realizados na fotólise, a 77 K, com a utilização de filtros óticos, determinou-se que as energias dos átomos de hidrogênio, ao se formarem, estão entre 15 a 22 kcal/mol⁽²⁰⁾. Se esse átomo de hidrogênio reativo, que migra através da matriz, ao reagir com o soluto for "térmico", então a perda de energia é resultante de algum tipo de interação com as moléculas do solvente, o que é esperado uma vez que essas moléculas estão em maiores proporções em relação às do soluto. Por outro lado, se a espécie reativa for "quente", ela não interage, ou interage muito pouco com as moléculas do solvente, sugerindo novas hipóteses para o mecanismo de reações a 77 K. Assim Miyazaki e colaboradores⁽²⁰⁾ admitem a possibilidade da formação de canais ("channelling") na estrutura do solvente, por onde o átomo de hidrogênio reativo pode migrar, sem interagir, até colidir com uma molécula do soluto, a qual pode se comportar como um defeito nessa estrutura rígida e estável do solvente, a 77 K.

Considerações semelhantes podem ser feitas para a radiólise, desde que se conheça as energias dos átomos de hidrogênio formados durante a radiólise. Tais valores não foram encontrados na literatura.

Conforme o já descrito no Capítulo I, o que ocorre na radiólise de um sistema constituído por neo-pentano e um alcano, a 77 K, é que as moléculas excitadas, formadas como consequência da absorção de energia provenientes dos raios gama, fragmentam-se principalmente em átomos de hidrogênio e radicais neo-pentila. A transferência de energia das moléculas do neo-pentano para as moléculas do soluto ocorre por um processo não iônico. O átomo de hidrogênio migra através da matriz e reage seletivamente com o soluto ciclo-hexano:



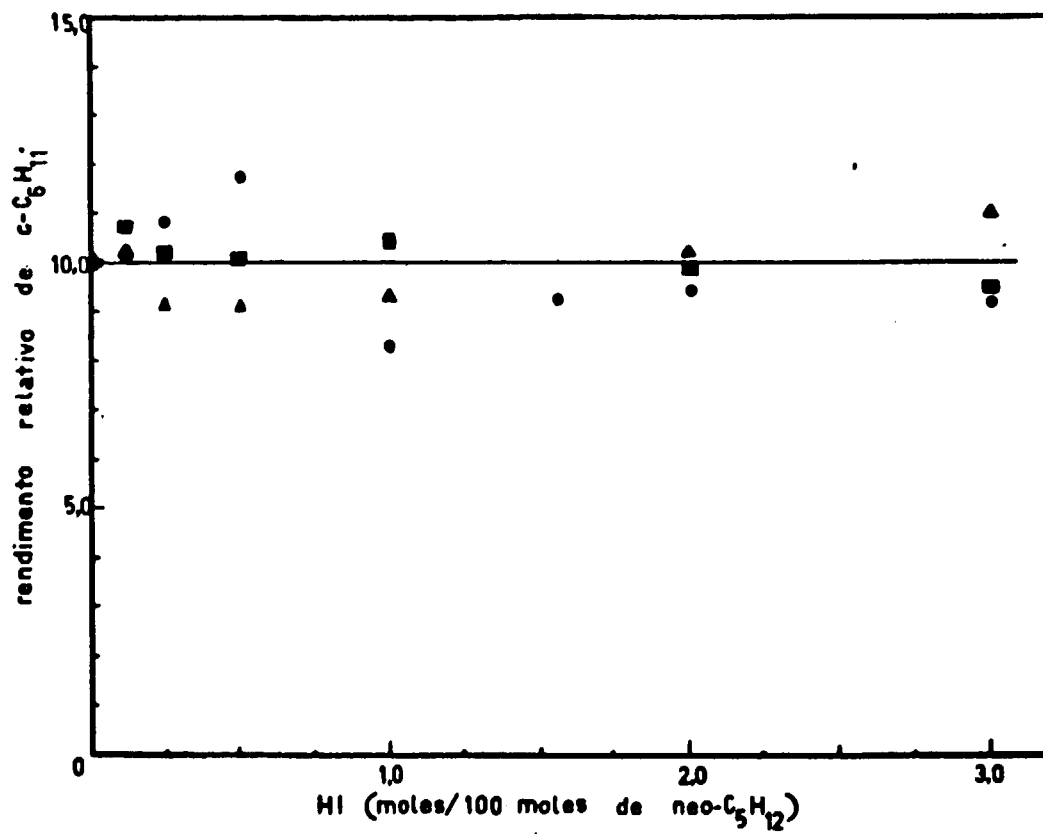


Figura 4.2 – Efeito do HI no Rendimento do Radical Ciclo-Hexila na Radiólise do Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77 K

- ▲, conc. de c-C₆H₁₂ é 0,5 moles/100 moles de neo-C₅H₁₂.
- , conc. de c-C₆H₁₂ é 1,0 moles/100 moles de neo-C₅H₁₂.
- , conc. de c-C₆H₁₂ é 2,0 moles/100 moles de neo-C₅H₁₂.

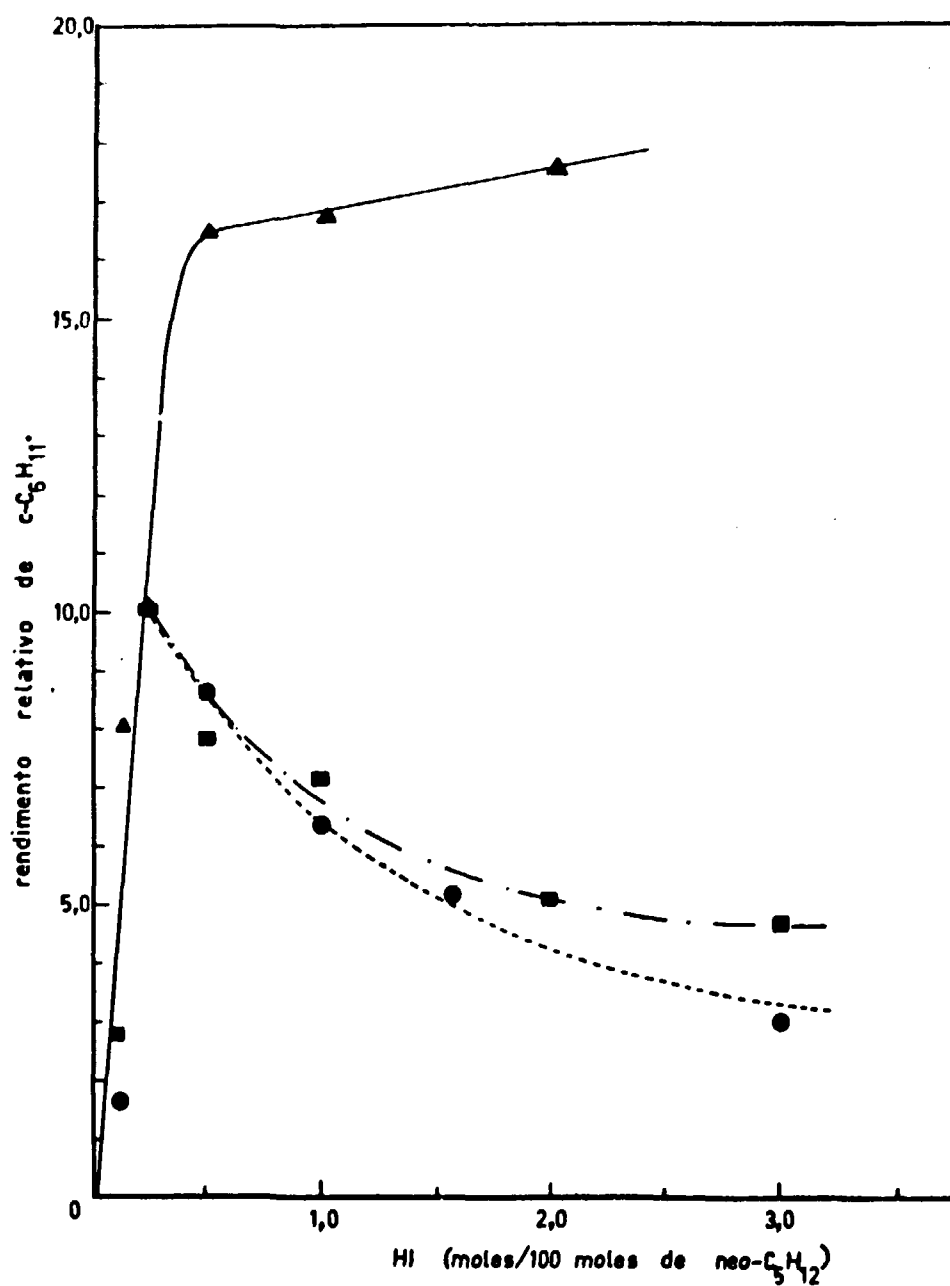


Figure 4.3 – Efeito do HI no Rendimento do Radical Ciclo-Hexila na Fotólise do Sistema $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}/o\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}$ a 77 K

- ▲▲, conc. de $o\text{-C}_6\text{H}_{12}$ é 0,5 moles/100 moles de $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$.
- , conc. de $o\text{-C}_6\text{H}_{12}$ é 1,0 moles/100 moles de $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$.
- , conc. de $o\text{-C}_6\text{H}_{12}$ é 2,0 moles/100 moles de $\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$.

onde v_r é a velocidade da reação (IV.1) na radiólise e $k_{rc-C_6H_{12}}$ é a constante de velocidade para a reação (IV.2).

Espera-se a ocorrência da reação (IV.3) quando HI está presente no sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂, a 77 K, uma vez que o átomo de hidrogênio, tanto o "térmico" como o "quente" reagem facilmente com HI na fase gasosa porque a energia de ativação para essa reação é aproximadamente zero⁽³²⁾.



onde k_{rHI} é a constante de velocidade para a reação (IV.3).

Entretanto os átomos de hidrogênio produzidos na radiólise de neo-pentano a 77 K não reagem com HI mas com o ciclo-hexano. A Figura 4.2 mostra que o rendimento do radical ciclo-hexila, na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂HI, a 77 K, não é afetado pela presença do HI.

A estimativa do valor da relação $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$, na radiólise do sistema em estudo, a 77 K, pode ser obtida supondo-se que os átomos de hidrogênio ao reagirem com HI ou com ciclo-hexano o fazem a partir de reações competitivas, tais como as reações (IV.2) e (IV.3).

A série de equações descritas a seguir nos levam a uma equação cinética que permite obter, a partir dos resultados experimentais, essa estimativa correspondente à relação entre as constantes de velocidade das reações competitivas.

Aplicando a teoria do estado estacionário ao mecanismo acima proposto para a radiólise e que envolve as reações (IV.1), (IV.2) e (IV.3), tem-se:

$$\frac{d[H]}{dt} = v_r - k_{rc-C_6H_{12}} [H] [c-C_6H_{12}] - k_{rHI} [H] [HI] = 0 \quad (IV-4)$$

$$[H] = \frac{v_r}{k_{rc-C_6H_{12}} [c-C_6H_{12}] + k_{rHI} [HI]} \quad (IV-5)$$

$$\frac{d[c-C_6H_{11}\cdot]}{dt} = k_{rc-C_6H_{12}} [H] [c-C_6H_{12}] \quad (IV-6)$$

$$[c-C_6H_{11}\cdot] = \frac{k_{rc-C_6H_{12}} [c-C_6H_{12}] v_r}{k_{rc-C_6H_{12}} [c-C_6H_{12}] + k_{rHI} [HI]} \quad (IV-7)$$

$$\frac{1}{[c-C_6H_{11}\cdot]} = \frac{1}{v_r} + \frac{k_{rHI}}{v_r k_{rc-C_6H_{12}}} \frac{[HI]}{[c-C_6H_{12}]} \quad (IV-8)$$

Se o sistema obedece à cinética representada pela equação (IV.8), a curva correspondente ao gráfico de $1/[c-C_6H_{11}\cdot]$ em função de $[HI]/[c-C_6H_{12}]$ deve ser uma reta cujo coeficiente angular, dado

por $k_{rHI}/v_r k_{rc-C_6H_{12}}$, permite estimar a relação entre as constantes de velocidade das reações (IV.2) e (IV.3). O valor de v_r é estimado a partir do coeficiente linear.

A Tabela IV.7 apresenta os valores de $1/[c-C_6H_{11}]$ em função de $[HI]/[c-C_6H_{12}]$, obtidos a partir das Tabelas IV.1, IV.2 e IV.3. As retas que melhor representam os pontos experimentais, em cada série de amostras, foram obtidos através do ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Na série neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂(1,0)/HI, três pontos foram rejeitados uma vez que pela simples observação da Figura 4.4 é visível a discrepância. Assim, o valor de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para a radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, a 77K, que está apresentado na Tabela IV.8 é estimado em:

Tabela IV.7

Radiólise do Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI A 77K

$$\frac{1}{[c-C_6H_{11}]} = \frac{1}{v_r} + \frac{1}{v_r} \frac{k_{rHI}}{k_{rc-C_6H_{12}}} \frac{[HI]}{[c-C_6H_{12}]}$$

$[c-C_6H_{12}]^a$	$[HI]^a / [c-C_6H_{12}]^a$	$1 / [c-C_6H_{11}]^b (x10^{-1})$
0,5	0,0	1,000
	0,25	0,973
	0,5	1,090
	1,0	1,096
	2,0	1,068
	4,0	0,978
	6,0	0,910
1,0	0,0	1,000
	0,125	0,986
	0,25	0,917(rejeitado)
	0,5	0,854(rejeitado)
	1,0	1,196(rejeitado)
	1,56	1,082
	2,0	1,063
	3,0	1,089
2,0	0,0	1,000
	0,0625	0,923
	0,125	0,973
	0,25	0,996
	0,5	0,958
	1,0	1,020
	1,5	1,065

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) tomada como os rendimentos relativos obtidos nas Tabelas (IV.1), (IV.2) e (IV.3).

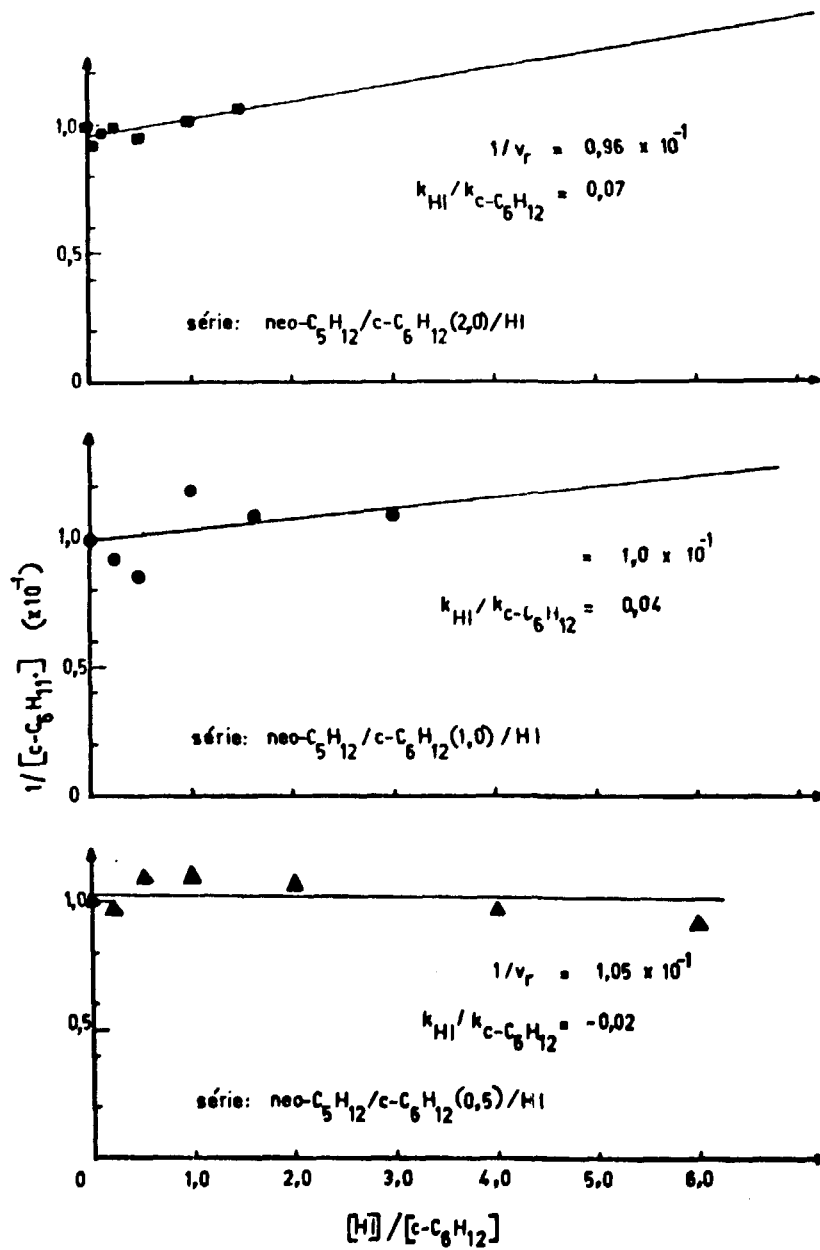


Figura 4.4 – Estimativa de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para a Radiólise do Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77 K

Tabela IV.8

Radiólise. Estimativa de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para o Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂, a 77 K, pelo Método dos Mínimos Quadrados:

[c-C ₆ H ₁₂] (moles/100 moles de neo-pentano)	Coeficiente Angular		Coeficiente Linear		$\frac{k_{HI}}{k_{c-C_6H_{12}}}$
	Valor (x10 ⁻¹)	Desvio	Valor (x10 ⁻¹)	Desvio	
0,5	-0,019	±0,011	1,05	±0,03	-0,02 ± 0,01
1,0	0,035	±0,008	1,00	±0,02	0,04 ± 0,01
2,0	0,063	±0,023	0,96	±0,02	0,07 ± 0,02

$$\text{Valor Médio de } \left(\frac{k_{HI}}{k_{c-C_6H_{12}}} \right)_{rad} = 0,03 \pm 0,03$$

$$\left(\frac{k_{HI}}{k_{c-C_6H_{12}}} \right)_{rad} < 0,05$$

(IV-9)

Torna-se necessário ressaltar que se trata de uma estimativa e não da determinação de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$. Por isso, mesmo que o desvio padrão seja elevado (Tabela IV.8), o valor é aceitável.

É interessante notar que a energia de ativação, na fase gasosa, para a reação (IV.2) é cerca de 8,0 kcal/mol^(9,35), enquanto que para a reação (IV.3) é aproximadamente zero. A cinética prevê que também a 77 K, a energia de ativação da reação (IV.2) é maior que a da reação (IV.3). No entanto pode-se estimar a relação entre as constantes de velocidade correspondente às reações (IV.2) e (IV.3), e constatar que a ocorrência da reação (IV.3) pode ser considerada inexistente, na radiólise, a 77 K.

Quando o sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI é submetido à luz UV resultados estranhos e inexplicáveis são obtidos para a série que contém 0,5 moles de ciclo-hexano/100 moles de neo-pentano, como pode ser visto na Figura 4.3.

São estranhos porque ao se aplicar a equação (IV.8) a esse sistema obtém-se uma curva totalmente diferente das correspondentes às outras duas séries, como pode ser visto na Figura 4.5. O fato de uma reta com coeficiente angular negativo representar melhor os pontos experimentais, até uma concentração de HI de aproximadamente 0,5 moles/100 moles de neo-pentano; indica que a cinética é diferente da correspondente às outras duas séries. Também numa faixa de concentração de HI entre 0,5 e 2,0 moles/100 moles de neo-pentano, onde os pontos experimentais podem ser representados por uma reta cujo coeficiente angular pode ser estimado em zero, indica que não ocorre competição entre HI e c-C₆H₁₂ na reação de abstração do átomo de hidrogênio.

Essa diferença de comportamento entre a série contendo 0,5 moles de ciclo-hexano/100 moles de neo-pentano e as demais é até o presente momento inexplicável. Embora haja certamente muitos

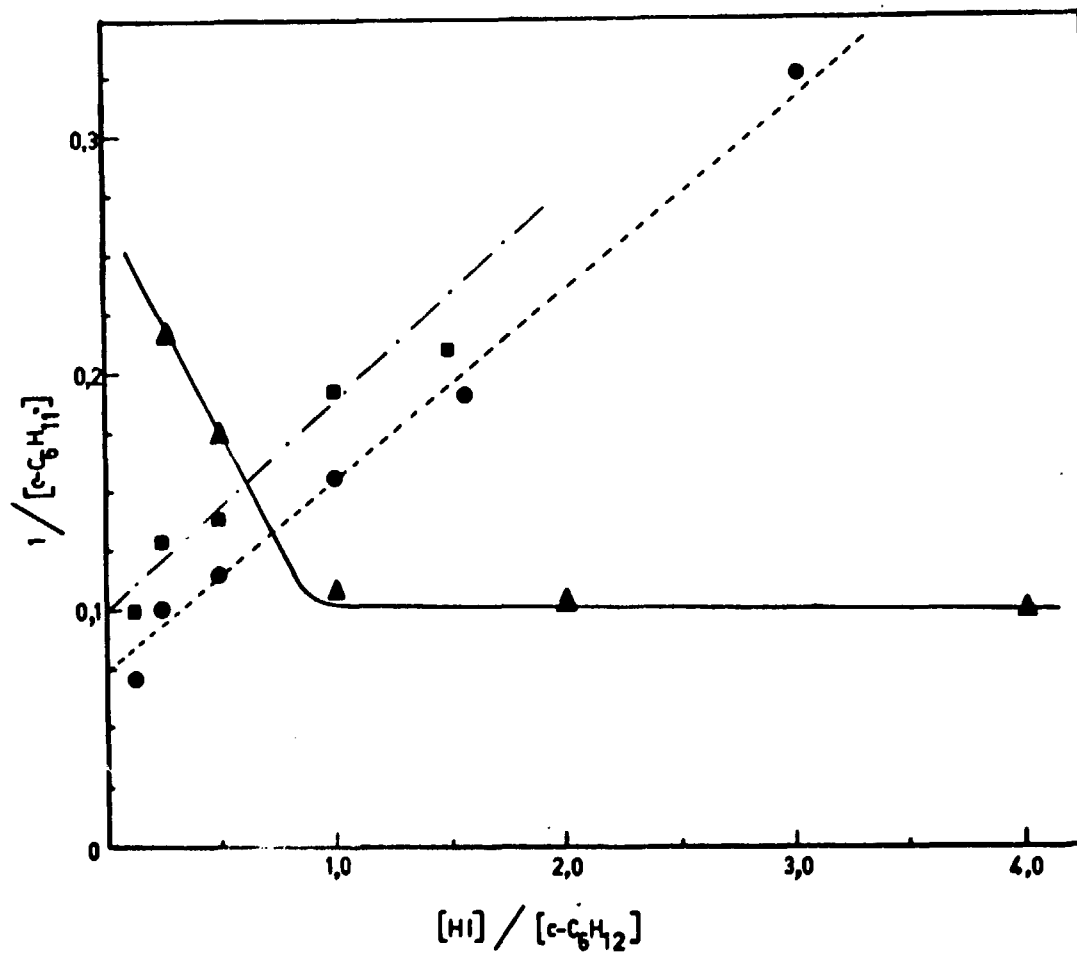


Figura 4.5 - Estimativa de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para a Fotólise do Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77 K

▲-▲, conc. de c-C₆H₁₂ é 0,5 moles/100 moles de neo-C₅H₁₂.

●-●, conc. de c-C₆H₁₂ é 1,0 moles/100 moles de neo-C₅H₁₂.

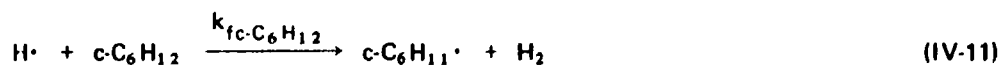
■-■, conc. de c-C₆H₁₂ é 2,0 moles/100 moles de neo-C₅H₁₂.

por menores a serem revelados por estudos posteriores, podem ser feitas considerações extremamente generalizadas tais como: possivelmente ocorre alguma modificação na estrutura do sistema a ponto de alterar a transferência de energia das moléculas de HI para as do soluto, ou a forma como o sistema absorve inicialmente a energia é alterada.

Assim na estimativa de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$, para a fotólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, considerou-se somente as séries que contém 1,0 e 2,0 moles de ciclo-hexano/100 moles de neo-pentano.

A Figura 4.3 mostra que o rendimento relativo do radical ciclo-hexila, na fotólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI, atinge um máximo a uma concentração de HI de 0,5 moles/100 moles de neo-pentano, passando a decrescer quando a concentração de HI aumenta.

Esse resultado pode ser explicado em termos de reações competitivas entre HI e ciclo-hexano para o átomo de hidrogênio. Um possível esquema cinético envolve as seguintes reações⁽³⁷⁾:



Se a velocidade da reação (IV.10), que ocorre na fotólise, é representada por v_f , a equação (IV.8) pode ser reescrita assim:

$$\frac{1}{[c-C_6H_{12}]} = \frac{1}{v_f} + \frac{k_{fHI}}{v_f k_{fc-C_6H_{12}}} \frac{[HI]}{[c-C_6H_{12}]} \quad (IV-13)$$

onde k_{fHI} é a constante de velocidade para a reação (IV.12) e $k_{fc-C_6H_{12}}$ é para a reação (IV.11).

Os valores de $1/[c-C_6H_{11}\cdot]$ e de $[HI]/[c-C_6H_{12}]$ estão apresentados na Tabela (IV.9) e a relação linear entre esses parâmetros pode ser observada na Figura 4.5. Também o ajuste das retas foi feito pelo método dos mínimos quadrados e, os valores dos coeficientes angular e linear com os respectivos desvios padrões estão apresentados na Tabela IV.10.

Quando as concentrações de ciclo-hexano são de 1,0 e 2,0 moles/100 moles de neo-pentano, os valores de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ são estimados em 1,14 e 0,78 respectivamente. Então o valor médio para a fotólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI é estimado em:

$$\boxed{(k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}})_{\text{tot.}} = 1,0} \quad (IV-14)$$

De estudos realizados anteriormente com reações na fase gasosa também se pode estimar os valores de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$, na abstração do átomo de hidrogênio, que envolve espécies reativas "quentes"

e "térmicas", tais como o átomo de hidrogênio, de deutério, o radical metila, podendo assim compará-los com os valores experimentais obtidos neste trabalho.

Os estudos realizados por Carter e colaboradores⁽⁴⁾ para a fotólise, a 25°C, de alcanos com DI permite calcular o valor de $k_{DI}/k_{C_2H_6}$ para a reação de abstração do átomo de hidrogênio pelos átomos de deutério "quentes". Baseando-se na equação cinética:

$$\frac{[D_2]}{[HD]} = \frac{k_{DI}}{k_{RH}} \frac{[DI]}{[RH]} + \frac{k_6}{k_{RH}} + \frac{k_7}{k_{RH}} \frac{[M]}{[RH]} \quad (IV-15)$$

Tabela IV.9

Fotólise do Sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77K

$$\frac{1}{[c-C_6H_{12}]} = \frac{1}{v_f} + \frac{1}{v_f} \frac{k_{fHI}}{k_{fc-C_6H_{12}}} \frac{[HI]}{[c-C_6H_{12}]}$$

$[c-C_6H_{12}]^a$	$[HI]^a / [c-C_6H_{12}]^a$	$1 / [c-C_6H_{12}]^b$
0,5	0,27	0,2174
	0,5	0,1758
	1,0	0,1064
	2,0	0,1049
	4,0	0,1000
1,0	0,125	0,6098
	0,25	0,1000
	0,5	0,1149
	1,0	0,1555
	1,56	0,1894
	3,0	0,3289
2,0	0,0625	0,3650
	0,125	0,1000
	0,25	0,1276
	0,5	0,1391
	1,0	0,1938
	1,5	0,2105

(a) moles/100 moles de neo-pentano

(b) tomada como os rendimentos relativos obtidos nas Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6

Tabela IV.10

Fotólise. Estimativa de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para o Sistema neo-C₃H₁₂/c-C₆H₁₂, a 77 K, pelo Método dos Mínimos Quadrados:

[c-C ₆ H ₁₂] (moles/100 moles de neo-pentano)	Coeficiente Angular		Coeficiente Linear		$\frac{k_{HI}}{k_{c-C_6H_{12}}}$
	Valor	Desvio	Valor	Desvio	
1,0	0,083	±0,004	0,073	±0,007	1,14 ± 0,12
2,0	0,079	±0,011	0,101	±0,009	0,78 ± 0,12

$$\text{Valor Médio de } \left(\frac{k_{HI}}{k_{c-C_6H_{12}}} \right)_{\text{fot.}} \approx 1,0 \pm 0,3$$

pode-se obter o valor de k_{DI}/k_{RH} do coeficiente angular do gráfico de $[D_2]/[HD]$ em função de $[DI]/[RH]$. O coeficiente obtido por Carter e colaboradores, para o sistema DI/C₂H₆ é:

$$k_{DI}/k_{C_2H_6} = 6,40 \quad (\text{IV-16})$$

Hong e Mains⁽⁸⁾ determinaram os valores de k_{HI}/k_{RDH} , estudando o sistema HI/RDH contendo I₂ que envolve a reação de abstração do átomo de hidrogênio pelo átomo de hidrogênio "quente", produzido na fotólise a 40°C.

Para compostos perdeuterados e iodo presente no sistema em estudo, a equação cinética obtida é:

$$\frac{[H_2]}{[HD]} = \frac{k_2}{k_{4a}} \frac{[HI]}{[RDH]} + \frac{k_{4b}}{k_{4a}} \quad (\text{IV-17})$$

onde

$$\frac{k_{HI}}{k_{C_2D_5H}} = \frac{k_2}{k_{4b}} \quad (\text{IV-18})$$

Dos parâmetros obtidos por Hong e Mains para a reta dada pela equação (IV.17):

$$\frac{k_2}{k_{4a}} = 11,9 \quad \text{e} \quad \frac{k_{4b}}{k_{4a}} = 1,7$$

calcula-se:

$$\frac{k_{HI}}{k_{C_2D_5H}} = 7,0 \quad (IV-19)$$

Estudos referentes à fotólise do sistema CH_3I/RD a 20 K e a 77 K, realizados por Rebbert e Ausloos⁽³¹⁾, permitem calcular o valor de $k_{C_2D_6}/k_{c-C_6D_{12}}$, através da relação de abstração do átomo de deutério pelo radical metila "quente". As probabilidades relativas para essa reação a 20K são

$$c-C_6D_{12} = 1,0 \quad \text{e} \quad C_2D_6 = 0,16$$

portanto:

$$k_{C_2D_6}/k_{c-C_6D_{12}} = 0,16 \quad (IV-20)$$

Das equações (IV.16), (IV.19) e (IV.20) pode-se estimar o valor de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para a reação de abstração do átomo de hidrogênio pelo átomo de hidrogênio "quente":

$$\frac{k_{HI}}{k_{C_2D_5H}} \frac{k_{C_2D_6}}{k_{c-C_6D_{12}}} = \frac{k_{HI}}{k_{c-C_6D_{12}}} = 7,0 \times 0,16 = 1,1$$

$$\frac{k_{DI}}{k_{C_2H_6}} \frac{k_{C_2D_6}}{k_{c-C_6D_{12}}} = \frac{k_{DI}}{k_{c-C_6D_{12}}} = 6,4 \times 0,16 = 1,0$$

Portanto:

$$\boxed{(k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}})_{\text{"quente"}} \cong 1,0} \quad (IV-21)$$

O cálculo de $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ para a reação de abstração envolvendo o átomo de hidrogênio "térmico" reativo está baseado em estudos realizados por Sullivan⁽³²⁾. A reação de moléculas de hidrogênio com moléculas de iodo envolve várias etapas cujas velocidades foram determinadas em temperaturas da ordem de 600 – 700°C. Assim k_{HI} é calculado a partir da equação (IV.22):

$$\log(k_{HI}/T^{(0,5)}) = \log A - E/4,575T \quad (IV-22)$$

onde:

k_{HI} é a constante de velocidade para as reações (IV.3) e (IV.12) ;

T é a temperatura absoluta ;

A é o fator pré-exponencial ;

E é a energia de ativação em cal/mol.

O cálculo de k_{HI} é realizado substituindo-se os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação obtidos por Sullivan⁽³²⁾, na equação (IV.22):

$$\log A = 12,20 \quad \text{e} \quad E = 480 \text{ cal/mol}$$

$$\log (k_{HI} / 77^{0,5}) = 12,20 - \frac{480}{4,575 \times 77} \quad \text{IV-23}$$

$$k_{HI} = 6,0 \times 10^{11} \quad \text{IV-24}$$

A equação (IV.22) também pode ser utilizada para o cálculo de $k_{c-C_6H_{12}}$. Admitindo-se que o fator pré-exponencial, A, é o mesmo que o utilizado no cálculo de k_{HI} , e que a energia de ativação é de 8000 cal/mol, tem-se:

$$\log k_{c-C_6H_{12}} = 0,5 \log 77 + 12,20 - \frac{8000}{4,575 \times 77} \quad \text{IV-25}$$

$$k_{c-C_6H_{12}} = 2,7 \times 10^{-10} \quad \text{IV-26}$$

O valor estimado para $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ quando o átomo de hidrogênio "térmico" compete com HI e com ciclo-hexano, na reação de abstração do átomo de hidrogênio, é dado por:

$$\boxed{(k_{HI} / k_{c-C_6H_{12}})_{\text{"térmico"}} \cong 10^{21}} \quad \text{IV-27}$$

A Tabela (IV.11) apresenta os valores $k_{HI}/k_{c-C_6H_{12}}$ estimados a partir dos resultados obtidos neste trabalho para a reação de abstração do átomo de hidrogênio, competitiva entre HI e ciclo-hexano a 77 K, como também os valores obtidos a partir de estudos precedentes, tanto para o átomo de hidrogênio "térmico" como para o "quente".

Muitos estudos relativos à velocidade de reação na fase gasosa e líquida, a temperaturas maiores que a ambiente, tem sido realizados. Mas muito poucos estudos relativos ao estado sólido a 77 K se desenvolveram. Em vista disso, utilizando-se a equação de Arrhenius como base para o raciocínio que se segue:

$$\log k = \log A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{IV-28})$$

verifica-se que é pouco provável que a energia de ativação, para uma dada reação, mude drasticamente em função da temperatura. Assim, se se considera que a energia de ativação na fase gasosa pode ser utilizada na fase sólida, a 77 K, então os resultados apresentados na Tabela IV.11 para $k_{\text{HI}}/k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}$ mostram que os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho são muito diferentes dos valores obtidos anteriormente para a reação de abstração que envolve o átomo de hidrogênio "térmico", indicando a participação do átomo de hidrogênio "quente" tanto na fotólise como na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77 K.

Entretanto se a energia de ativação da fase gasosa for muito diferente daquela a 77 K, na fase sólida, prevista pela equação de Arrhenius, a possibilidade de o átomo de hidrogênio ser "térmico" deve ser considerada. E nesse caso, é interessante ressaltar que o átomo de hidrogênio "térmico" reage mais facilmente com ciclo-hexano do que com HI embora as energias de ativação na fase gasosa sejam:

$$E_{a \text{ c-C}_6\text{H}_{12}} \cong 8,0 \text{ kcal/mol} \quad (\text{IV-29})$$

$$E_{a \text{ HI}} = 0,48 \text{ kcal/mol} \quad (\text{IV-30})$$

Tabela IV.11

Reação Competitiva entre HI e Ciclo-Hexano para o Átomo de Hidrogênio, a 77 K.

O Átomo de Hidrogênio		
Origem	Natureza Cinética	Estimativa de $k_{\text{HI}}/k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}$
Produzido na radiólise do sistema neo-C ₅ H ₁₂ /c-C ₆ H ₁₂ /HI.	Obtido neste trabalho	< 0,05
Produzido na fotólise do sistema neo-C ₅ H ₁₂ /c-C ₆ H ₁₂ /HI.	Obtido neste trabalho	1,0
Produzido na fotólise de DI e HI na fase gasosa, e fotólise de CH ₃ I a 20K.	"quente"	1,0
Produzido na reação (H ₂ + I ₂), na fase gasosa.	"térmico"	10 ²¹

CAPÍTULO V

A MIGRAÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO NO CRISTAL A 77 K

V.1 – Introdução

Embora a discussão apresentada no Capítulo IV não permita concluir se o átomo de hidrogênio que participa da reação seletiva de abstração é "quente" ou "térmico", o fato é que esse átomo de hidrogênio reage seletivamente com o soluto indicando a ocorrência da migração através da matriz. Algumas observações fortalecem a hipótese do átomo de hidrogênio ser "quente":

- a) A relação entre as constantes de velocidade correspondentes às reações competitivas entre ciclo-hexano e HI para a reação de abstração na radiólise ou fotólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI a 77K é muito diferente daquela obtida quando o átomo de hidrogênio "térmico" participa.
- b) O átomo de hidrogênio produzido na fotólise de HI, apresenta inicialmente uma energia cinética entre 15 a 22 kcal/mol. A presença do ciclo-hexano na matriz de neo-pentano origina a formação do radical ciclo-hexila, indicando que esse átomo de hidrogênio "quente" reage seletivamente com o soluto⁽²⁰⁾.
- c) A reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio ocorre mesmo a 4K em matrizes de neo-pentano⁽¹³⁾.

A passagem de partículas carregadas rápidas, através de sólidos tem intrigado os físicos por muitos anos. A literatura apresenta numerosos estudos com o objetivo de determinar os fatores que governam essas penetrações. Um fator predominante encontrado é a natureza regular do retículo cristalino.

O conceito de canalização foi enfocado primeiramente por Stärk, por volta de 1912, de uma maneira intuitiva. Suas idéias foram esquecidas durante 50 anos. Em 1963, Nelson e Thompson, Lutz e Sizmann, Davies e colaboradores, trabalharam independentemente com o objetivo de obter uma evidência experimental conclusiva que sustentasse o fenômeno da canalização. Os resultados obtidos a partir desses experimentos mostraram, sem dúvida, a influência da estrutura cristalina na penetração dos átomos.

Essa variação na penetração em função do ângulo de incidência foi inicialmente interpretada em termos de modelo transparente, o qual considera que as regiões transparentes apresentam muito pouco átomos, reduzindo assim o número de colisões atômicas para a radiação incidente.

Robinson e Oen ao estudar a penetração dos íons em retículos cristalinos regulares, observaram que algumas trajetórias são excepcionalmente longas, indicando que aparentemente esses átomos viajam por um caminho muito especial. Os movimentos desses átomos são restringidos em canais abertos constituídos por fileiras adjacentes de átomos da matriz. Assim a idéia do modelo transparente foi ultrapassada quando se considerou que os átomos, com trajetórias especiais, são geralmente guiados por uma sucessão de colisões de rance^(*) com as paredes do canal. Esse fenômeno foi denominado por canalização ("channeling").

Tais fatos sugerem que se o feixe de partículas incide na direção da canalização, existente no retículo cristalino do alvo, a penetração deve aumentar.

(*) O átomo colide obliquamente com as paredes do canal, sofrendo deflexão.

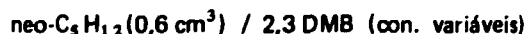
É interessante observar também algumas características da reação seletiva de abstração, as quais fortalecem a teoria da canalização:

- A energia de ativação para a reação do átomo de hidrogênio com o soluto do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂, a 77 K, é aproximadamente zero, enquanto que essa região necessita de 7 a 10 kcal/mol na fase aquosa^(9,30).
- O átomo de hidrogênio produzido na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂, a 77 K, não reage com HI, embora a energia de ativação para essa reação é aproximadamente zero, na fase gasosa.
- A reação seletiva de abstração pelo átomo de hidrogênio produzido na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/i-C₄H₁₀ ocorre eficientemente no estado sólido a 77 K, mas não ocorre no estado líquido⁽¹⁸⁾.
- A reação seletiva de abstração tem sido observada somente em matrizes policristalinas⁽²⁰⁾.

Neste Capítulo V estima-se a distância que o átomo de hidrogênio percorre, em termos do número de moléculas do solvente, antes de reagir com o soluto, na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB a 77 K, como também é examinada uma explicação plausível, em termos da idéia da canalização, para a ocorrência da migração do átomo de hidrogênio através da matriz.

V.2 – Parte Experimental

Foram preparadas 16 amostras contendo neo-pentano e/ou 2,3 Dimetilbutano (2,3 DMB), as quais constituem o sistema em estudo:



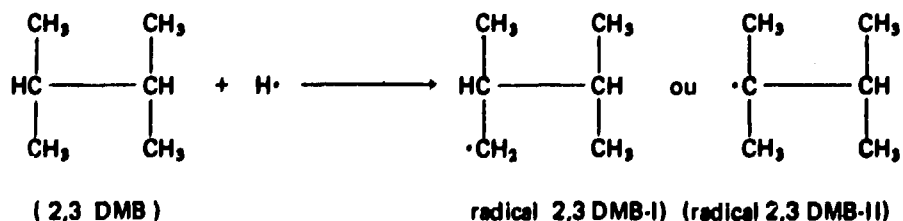
Todas essas amostras com as respectivas concentrações de 2,3 DMB estão apresentadas na Tabela II.15.

As amostras foram irradiadas com raios gama durante 30 minutos e obtidos os espectros RPE, a 77 K.

Convém, lembrar que as concentrações mais baixas de 2,3 DMB, correspondentes a três amostras, foram obtidas por um processo diferente do das demais. A concentração de 2,3 DMB existente numa mistura gasosa contendo neo-pentano e 2,3 DMB, foi diminuída para a concentração desejada, quando n moles de 2,3 DMB (da mistura) foram misturados com m moles de neo-pentano.

V.3 – Resultados

Considerando a ocorrência da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio na radiólise de 2,3 DMB, a 77 K, é possível a formação de dois radicais correspondentes ao soluto:



onde o radical 2,3 DMB-I se forma como consequência da ruptura da ligação C-H que envolve um átomo de carbono primário, enquanto que a formação do radical 2,3 DMB-II envolve um átomo de carbono terciário.

Estudos calorimétricos realizados por Adachi e colaboradores⁽⁵⁾ relativos ao estado sólido do 2,3 DMB, mostraram a existência de três fases cristalinas:

cristal I — é estável entre 136 e 145 K.

cristal II — é estável abaixo de 126 K.

cristal III — é estável entre 126 K e 145 K.

Quando 2,3 DMB é esfriado repentinamente a 77 K, forma-se o cristal superesfriado I o qual é um sólido transparente. Quando esse cristal I superesfriado é aquecido até aproximadamente 136 K e resfriado novamente a 77 K, várias vezes, forma-se o cristal II.

Com o objetivo de se verificar a viabilidade de estudo do sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB, quatro amostras foram irradiadas durante 30 minutos com raios gama, a 77 K:

neo-C₅H₁₂ (0,6 cm³)

2,3 DMB (0,6 cm³)

neo-C₅H₁₂ (0,6 cm³)/2,3 DMB (0,25 moles/100 moles de neo-pentano)

neo-C₅H₁₂ (0,6 cm³)/2,3 DMB (3,0 moles/100 moles de neo-pentano)

Dos respectivos espectros RPE, obtidos a 77 K, verificou-se nitidamente a formação do radical correspondente ao soluto.

O espectro RPE apresentado na Figura 5.1 corresponde ao cristal superesfriado I⁽⁵⁾. Consiste de cinco linhas igualmente espaçadas, com uma separação entre as linhas de 21,3 G, cujo valor se aproxima de 21 G⁽⁵⁾.

Por outro lado, o espectro RPE correspondente ao radical 2,3 DMB-II consiste de oito linhas oriundas da interação do elétron com os sete H_β.

Também a seletividade da reação da abstração do átomo de hidrogênio pode ser observada na radiólise desse sistema a 77 K. A Figura 5.2, que corresponde ao espectro RPE de neo-C₅H₁₂/2,3 DMB mostra nitidamente a formação do radical 2,3 DMB-I, além da formação do radical neo-pentila. Assim as alturas correspondentes aos dois picos extremos podem representar o rendimento relativo do radical 2,3 DMB-I. Entretanto o pico (20) da Figura 5.2 foi o escolhido, uma vez que o pico correspondente ao Mn²⁺ interfere com o pico (24) correspondente ao radical 2,3 DMB-I.

Foi feito um estudo sobre o decaimento do radical 2,3 DMB-I após a radiólise e verificou-se que é desprezível para o intervalo de tempo necessário à obtenção dos espectros RPE.

A Tabela V.1 mostra os rendimentos relativos calculados a partir de dados obtidos dos espectros RPE.

O efeito do soluto 2,3 DMB na formação do radical 2,3 DMB-I na radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB, a 77 K pode ser observado na Figura 5.3. O rendimento relativo do radical 2,3

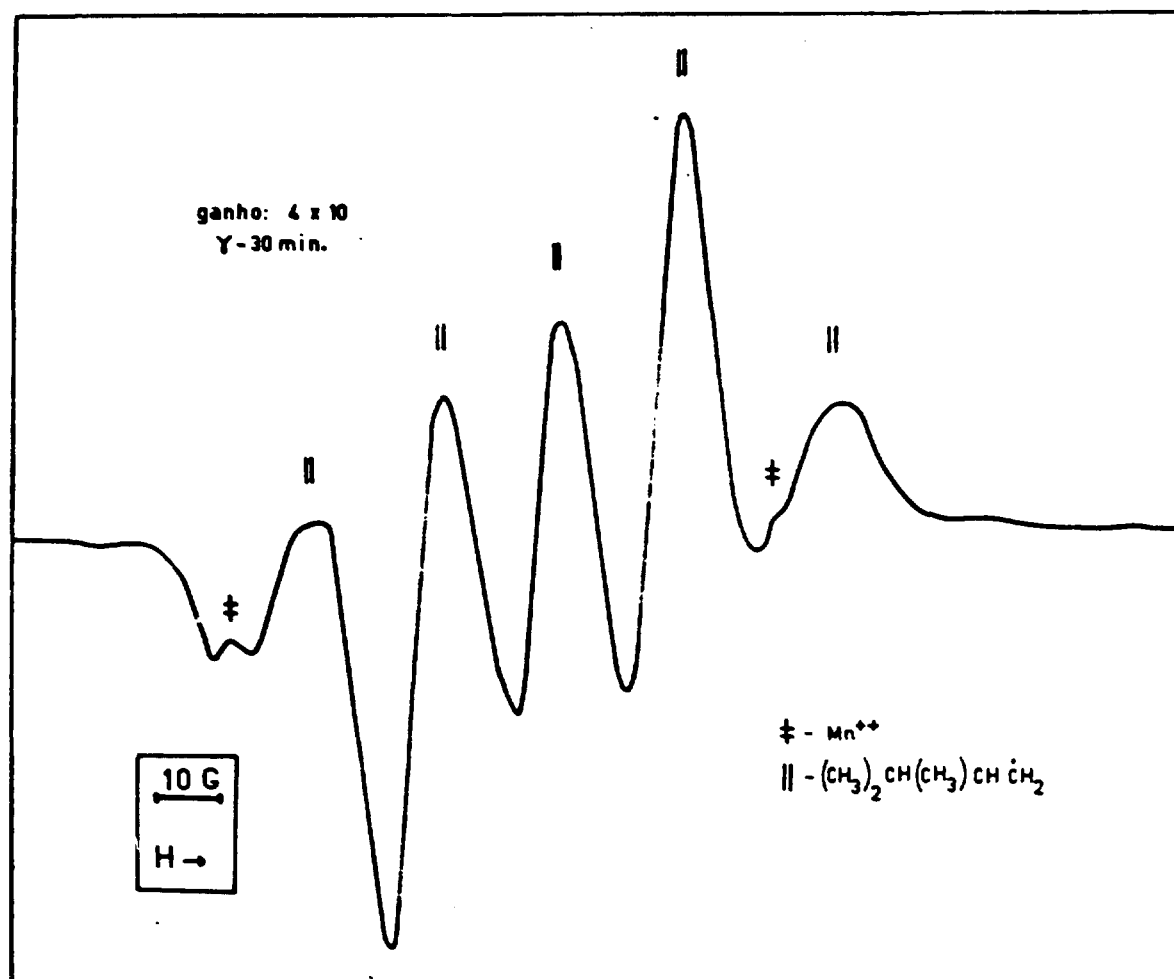


Figura 5.1 — Espectro RPE Correspondente à Radiólise da Amostra de 2,3 DMB, a 77 K. Formação do Radical 2,3 DMB-I

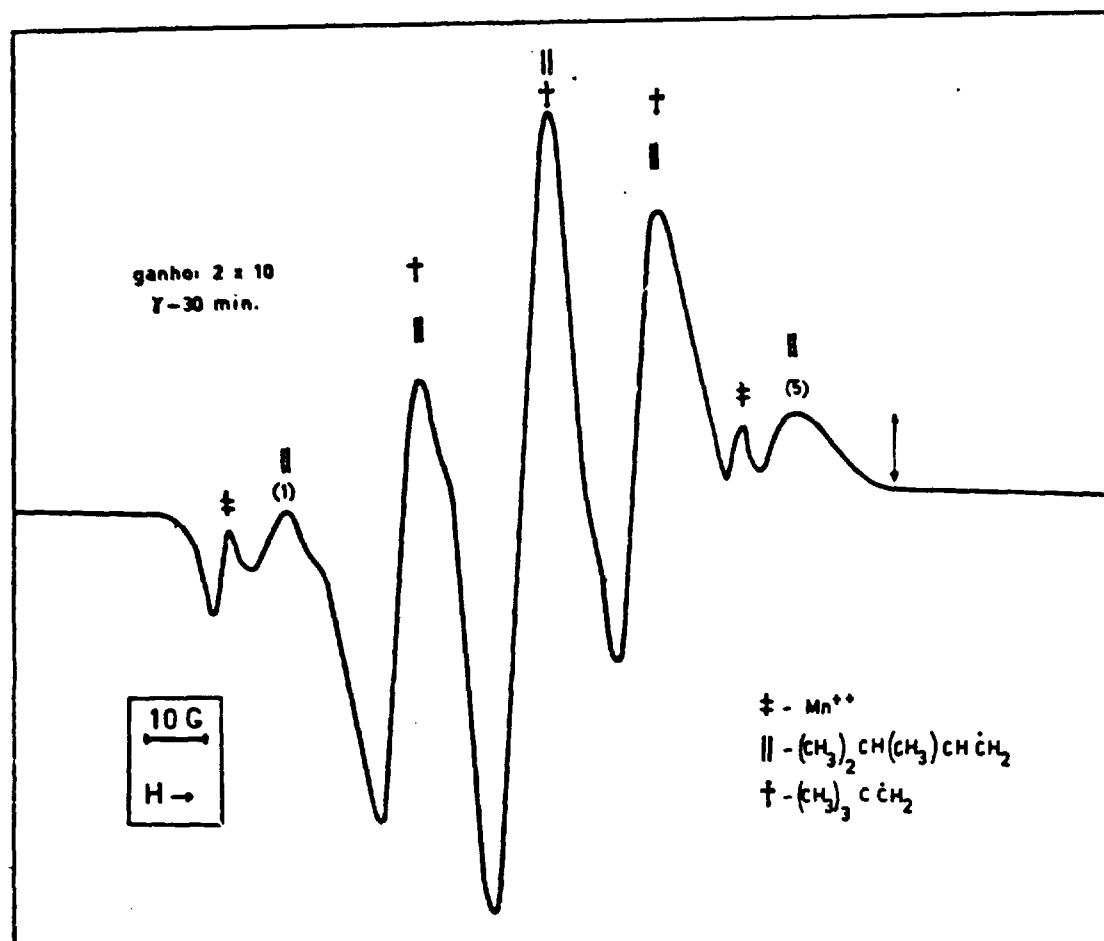


Figura 5.2 — Espectro RPE Correspondente à Radiólise da Amostra de neo- C_5H_{12} ($0,6 \text{ cm}^3$)/2,3 DMB(3,0), a 77 K. Formação do Radical 2,3 DMB-1

Tabela V.1

Cálculo do Rendimento Relativo Correspondente ao Radical 2,3 DMB-I que se Forma na Radiólise do Sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB(Conc. Variáveis) a 77 K.

[2,3 DMB] (moles/100 moles de neo-pentano)	Média das Alturas Relativas (pico(5)/pico Mn ²⁺)		Valores Corrigidos ^(a) (f _c = 4,84)	Rendimento Relativo (unidade arbitrária)
	conc. menores	conc. maiores		
Puro	1,33	1,33	6,44	9,17
5,0	—	1,45	7,02	10,00
3,0	—	1,00	4,84	6,90
2,0	—	1,18	5,71	8,13
1,0	—	1,13	—	—
1,0	5,47	—	5,47	7,79
0,5	—	1,14	5,52	7,86
0,25	—	0,97	4,70	6,70
0,125	—	1,07	5,18	7,38
0,0625	—	1,05	5,08	7,24
0,03	4,0	—	4,00	5,70
0,015	1,96	—	1,96	2,79
0,002	0,476	—	0,476	0,69
0,001	0,308	—	0,308	0,44
0,0005	0,394	—	0,394	0,56

(a) Como os espectros RPE correspondentes às amostras contendo concentração de 2,3 DMB inferiores a 0,0625 moles/100 moles de neo-pentano, foram obtidos separadamente dos demais, foi necessário obter um espectro referência para as concentrações superiores a 0,0625. O fator de correção é dado por:

$$f_c = \frac{5,47}{1,13} = 4,84$$

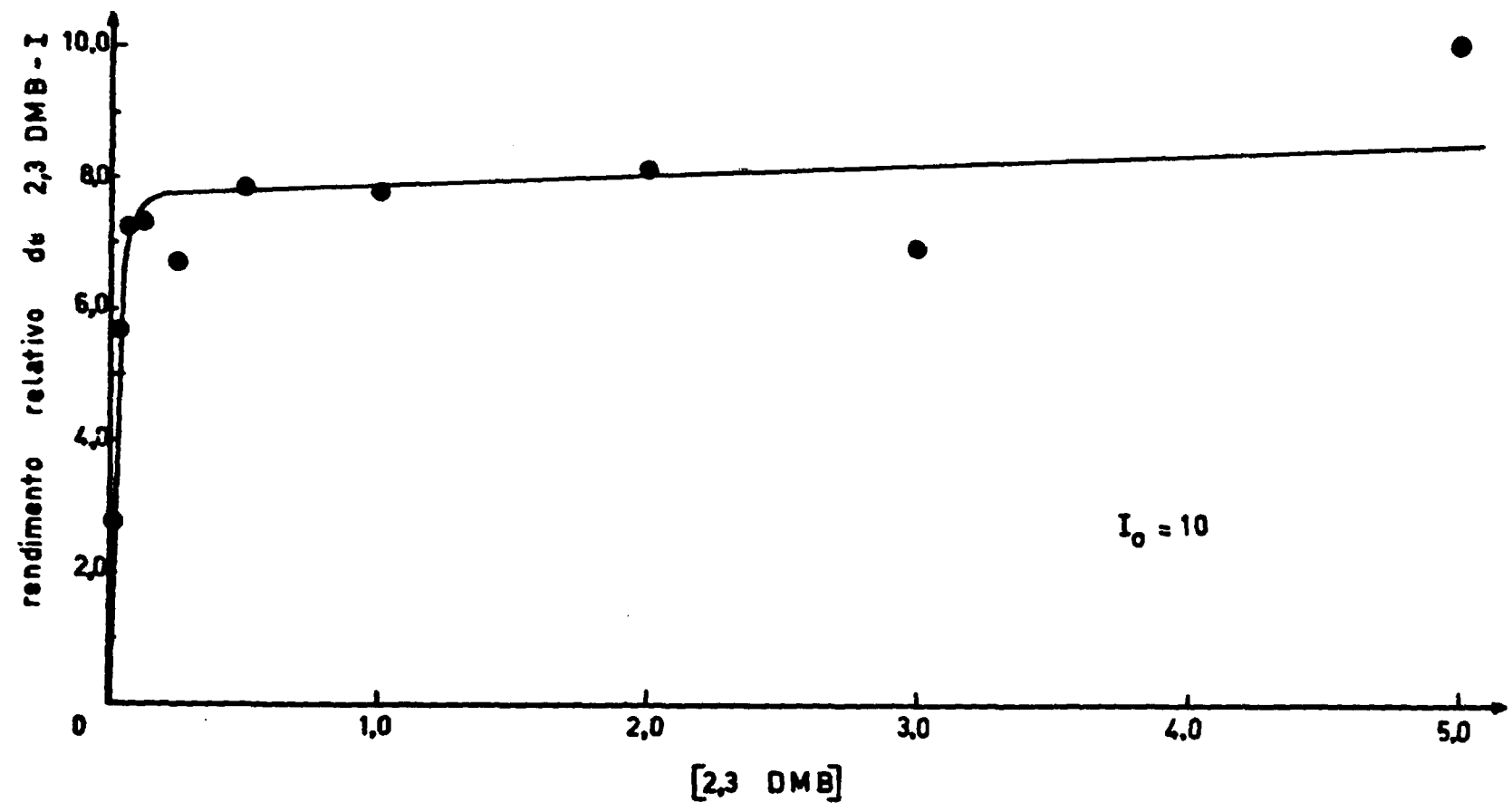
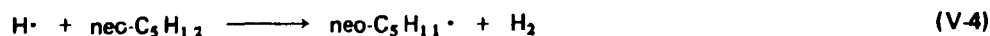
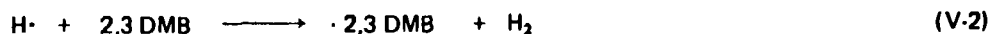


Figura 5.3 - Efeito do Soluto 2,3 DMB no Rendimento Relativo do Radical 2,3 DMB-I, na Radiólise do Sistema neo-C₅H₁₃/2,3 DMB, a 77 K

DMB-I é muito pouco afetado para concentrações de 2,3 DMB superiores a 0,0625 moles/100 moles de neo-pentano. I_0 significa a quantidade de átomos de hidrogênio produzida na radiólise de neo-pentano:



onde S representa alguma impureza ou produtos da radiólise, e P um ou mais produtos da reação (V.3). O valor de I_0 obtido da Figura 5.3 é tomado como 10,0. É surpreendente que somente 0,0625 moles de 2,3 DMB por 100 moles de neo-pentano sejam suficientes para capturar quase que completamente os átomos de hidrogênio. Ocorre então uma saturação do sistema com relação à concentração de 2,3 DMB para a reação seletiva de abstração. No intervalo de concentração de 2,3 DMB entre 0 e 0,0625 moles por 100 moles de neo-pentano, ocorrem reações competitivas, tais como (V.2), (V.3) e (V.4).

A distância que o átomo de hidrogênio percorre através da matriz é um parâmetro importante, o qual pode indicar o grau de seletividade da reação de abstração para os vários sistemas. Uma estimativa da distância média que os átomos de hidrogênio podem ser capazes de percorrer é obtida através de medidas do rendimento correspondente ao radical 2,3 DMB-I em função da concentração do soluto 2,3 DMB (Figura 5.3). A relação entre o rendimento relativo do radical correspondente ao soluto e a distância percorrida pelo átomo de hidrogênio é dada por⁽²¹⁾:

$$-\log(1 - I/I_0) = \frac{n C \log e}{100} \quad (\text{V-5})$$

onde:

I representa o rendimento relativo ao radical correspondente ao soluto a uma dada concentração C do soluto;

C representa a concentração do soluto em mol/100 moles de neo-C₅H₁₂;

I_0 representa o rendimento relativo do radical correspondente a uma concentração infinita do soluto;

n representa o número de moléculas de neo-pentano que o átomo de hidrogênio percorre antes de reagir com o soluto.

A Tabela V.2 mostra os valores de $-\log(1 - I/I_0)$ em função da concentração C de 2,3 DMB, e o intervalo onde ocorre linearidade é entre 0 e 0,0625 moles de 2,3 DMB/100 moles de neo-pentano.

A relação linear entre $-\log(1 - I/I_0)$ e C , a baixas concentrações de 2,3 DMB, pode ser vista na Figura 5.4, onde o valor de I_0 é correspondente ao rendimento relativo do radical 2,3 DMB-I a uma

concentração infinita de 2,3 DMB e é tomado como 10. O coeficiente angular e o coeficiente linear da reta foi obtido pelo método dos mínimos quadrados assim como os respectivos desvios padrão:

$$\begin{array}{ll} \text{coeficiente angular} = 11,43 & \text{desvio padrão} = 0,9367 \\ \text{coeficiente linear} = 0,00596 & \text{desvio padrão} = 0,0141 \end{array}$$

Estima-se então o valor de n como sendo igual a 2630. O átomo de hidrogênio nesse sistema colide com aproximadamente 2630 moléculas de neo-pentano antes de reagir com uma molécula de 2,3 DMB.

Pode-se observar na Tabela V.3 que, dentre os sistemas já estudados, o átomo de hidrogênio percorre uma distância bem maior no sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB.

Tabela V.2

Radiólise do Sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB a 77K.
Valores de $-\log(1 - I/I_0)$ em Função da
Concentração de 2,3 DMB ($I_0 = 10$)

$$-\log(1 - I/I_0) = (n \cdot C \cdot \log e)/100$$

[2,3 DMB] (moles/100 moles de neo-pentano)	(I/I_0)	$-\log(1 - I/I_0)$
5,0	1,0	∞
3,0	0,690	0,509
2,0	0,813	0,728
1,0	0,779	0,656
0,5	0,786	0,670
0,25	0,670	0,482
0,125	0,738	0,582
0,0625	0,724	0,559
0,03	0,570	0,366
0,015	0,279	0,142
0,002	0,069	0,031
0,001	0,044	0,020
0,0005	0,056	0,025

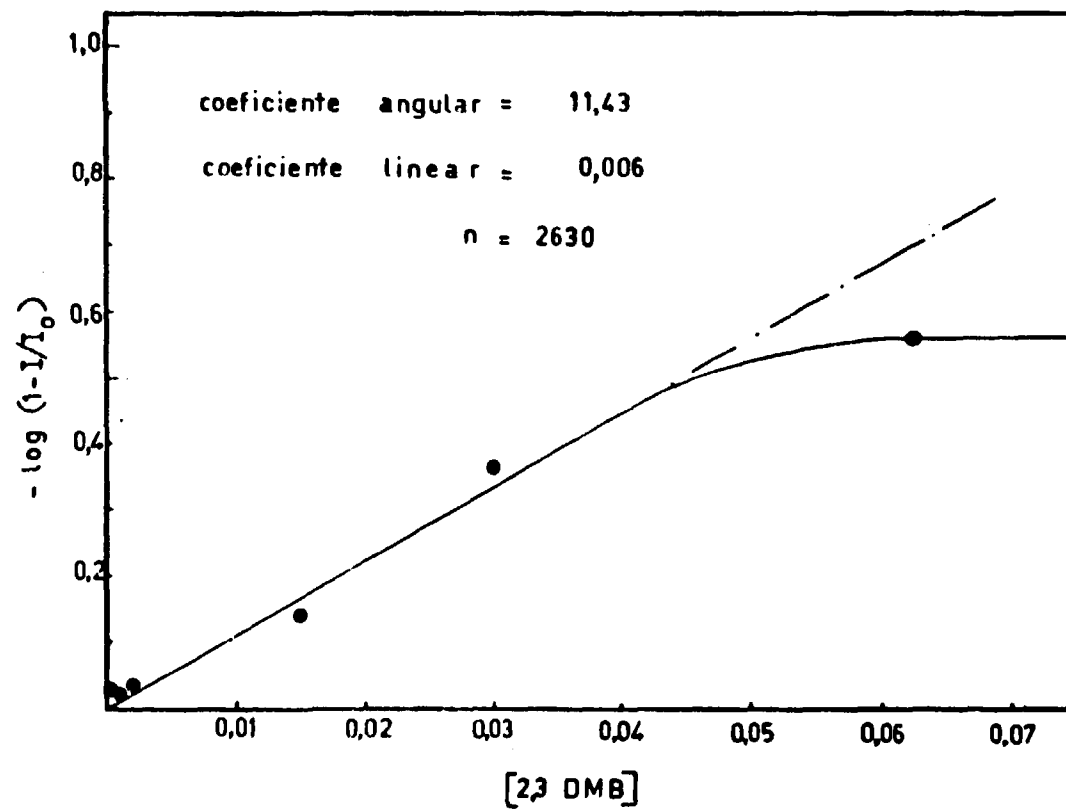


Figura 5.4 - Cálculo de n a Partir da Relação Linear entre $-\log(1 - I/I_0)$ e a Concentração de 2,3 DMB

Tabela V.3

Distâncias de Migração para o Átomo de Hidrogênio em Vários Sistemas Estudados a 77K

Sistema	Fonte de H ou de D	Distância de Migração ^(a)
neo-C ₃ H ₁₂ /2,3 DMB	radiólise do solvente	2630 ^b
neo-C ₃ H ₁₂ /c-C ₆ H ₁₂	radiólise do solvente	970 ^c
neo-C ₃ H ₁₂ /i-C ₄ H ₁₀	fotólise de DBr com luz de 254 nm	730 ^c
neo-C ₃ H ₁₂ /i-C ₄ H ₁₀	fotólise de HBr com luz de 254 nm	560 ^c
neo-C ₃ H ₁₂ /i-C ₄ H ₁₀	fotólise de HI com luz de 254 nm	560 ^c
neo-C ₃ H ₁₂ /i-C ₄ H ₁₀	fotólise de HBr com luz de 185 nm	460 ^c
neo-C ₃ H ₁₂ /i-C ₄ H ₁₀	fotólise de DBr com luz de 185 nm	290 ^c
i-C ₄ H ₁₀ /C ₃ H ₈	fotólise de HI com luz de 254 nm	100 ^c
i-C ₄ H ₁₀ /C ₃ H ₈	radiólise do solvente	40 ^c
TMB/C ₃ H ₈	radiólise do solvente	100 ^c
TMB/C ₃ H ₈	fotólise de HI com luz de 254 nm	90 ^c
c-C ₃ H ₆ /C ₂ H ₆	radiólise do solvente	360 ^c

(a) Dada em número de moléculas do solvente que o átomo de hidrogênio percorre.

(b) Valor obtido neste trabalho.

(c) Valor obtido por Miyazaki e colaboradores⁽³⁴⁾.

V.4 – Discussão e Conclusão

A eficiência da reação de abstração do átomo de hidrogênio do 2,3 DMB é 2630 vezes maior do que para a reação de abstração do átomo de hidrogênio do neo-pentano, embora as energias de ligação para C-H do 2,3 DMB e do neo-pentano são aproximadamente as mesmas⁽¹¹⁾, indicando uma alta seletividade na reação de abstração para o sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB, a 77K.

É interessante notar a Tabela V.3 que nos sistemas contendo neo-pentano como solvente a reação seletiva de abstração é mais eficiente. Por outro lado, a energia do átomo de hidrogênio também influencia a seletividade dessa reação.

Se os átomos de hidrogênio são "térmicos", eles migram por uma longa distância sem reagir com as moléculas do solvente, até colidirem com o soluto, o qual pode se comportar como uma região muito ativa dentro da estrutura cristalina (a energia de ativação é aproximadamente zero para a reação de abstração). Uma explicação satisfatória para um abaixamento tão acentuado da energia de ativação ainda não foi apresentada. Mas duas suposições podem ser citadas a primeira considera que a reação seletiva de abstração ocorre quase que totalmente via efeito tunel⁽¹⁴⁾, e a segunda admite que a superfície da energia potencial da reação nas proximidades de defeitos da estrutura cristalina da matriz pode ser bem diferente daquela na fase gasosa⁽³²⁾.

Por outro lado, se os átomos de hidrogênio são "quentes", a idéia da canalização pode explicar a longa distância percorrida na matriz. A ocorrência do fenômeno da canalização está intimamente relacionada com a existência de canais na estrutura cristalina. A formação desses canais depende da distribuição da energia potencial no cristal.

A estrutura cristalina do neo-pentano a 77 K consiste de células unitárias cúbicas de face centrada com uma constante reticular de 11,2 Å⁽²⁶⁾. Os três planos principais desse arranjo atômico podem ser vistos na Figura 5.5 e as respectivas projeções das camadas de átomos nesses planos podem ser vistas na Figura 5.6. A molécula de neo-pentano é representada por uma esfera uma vez que é uma molécula simétrica onde, mesmo a 77K, os grupos metilas não estão fixos⁽²⁷⁾. O átomo de hidrogênio "quente" é representado por um círculo cheio menor, com raio igual ao de Bohr (0,53 Å). Nas projeções dos planos [110] e [100] são desenhadas somente a camada superior e a segunda porque as outras são repetições, assim como na projeção do plano [111] pode-se observar as três primeiras camadas.

É evidente que as camadas dos planos [100] e [110] apresentam regiões "transparentes" ou canais que possibilitam a migração do átomo de hidrogênio "quente".

Por outro lado o plano [111] apresenta as suas sucessivas camadas arranjadas de tal maneira que quando esse átomo de hidrogênio incide, encontra somente regiões "opacas", que impedem a sua migração.

Miyazaki calculou a superfície de energia potencial para os átomos de hidrogênio na matriz de neo-pentano, a 77K⁽¹⁵⁾. Relacionou também, a energia inicial (E) do átomo de hidrogênio com o ângulo (θ) determinado pela direção do movimento e pela direção da canalização. Assim, quando o átomo de hidrogênio penetra no plano [110] e [100] de tal maneira que:

$$E(\sin \theta)^2 < 9,5 \text{ kcal/mol} \quad (V-6)$$

pode percorrer uma longa distância através de sucessivas colisões de relance com as paredes do canal que são formadas pelas moléculas de neo-pentano, até encontrar com uma molécula do soluto.

Se a relação entre E e θ for tal que:

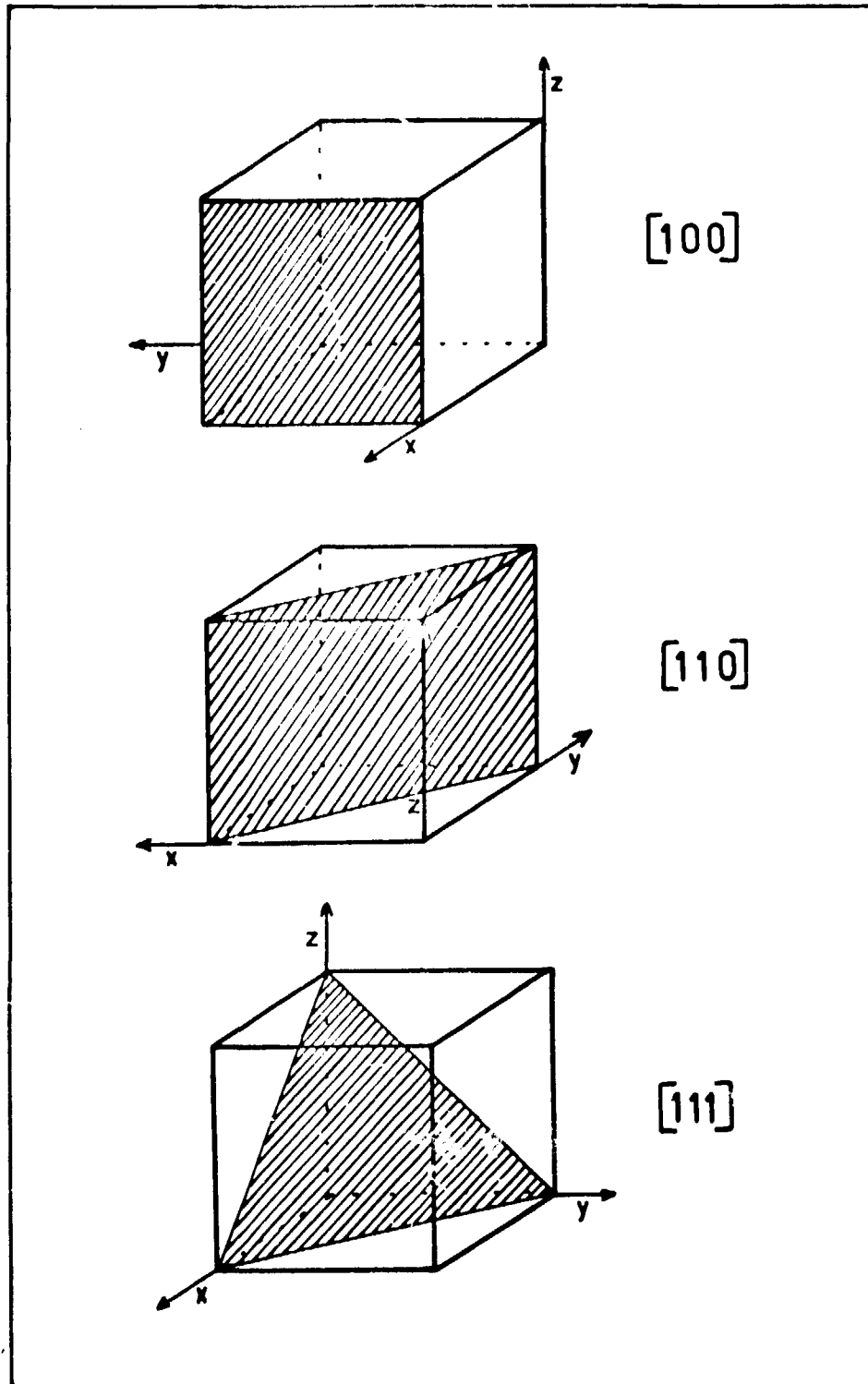


Figura 5.5 — Os Três Planos Principais de um Arranjo Cúbico de Face Centrada, Neo-Pentano a 77 K

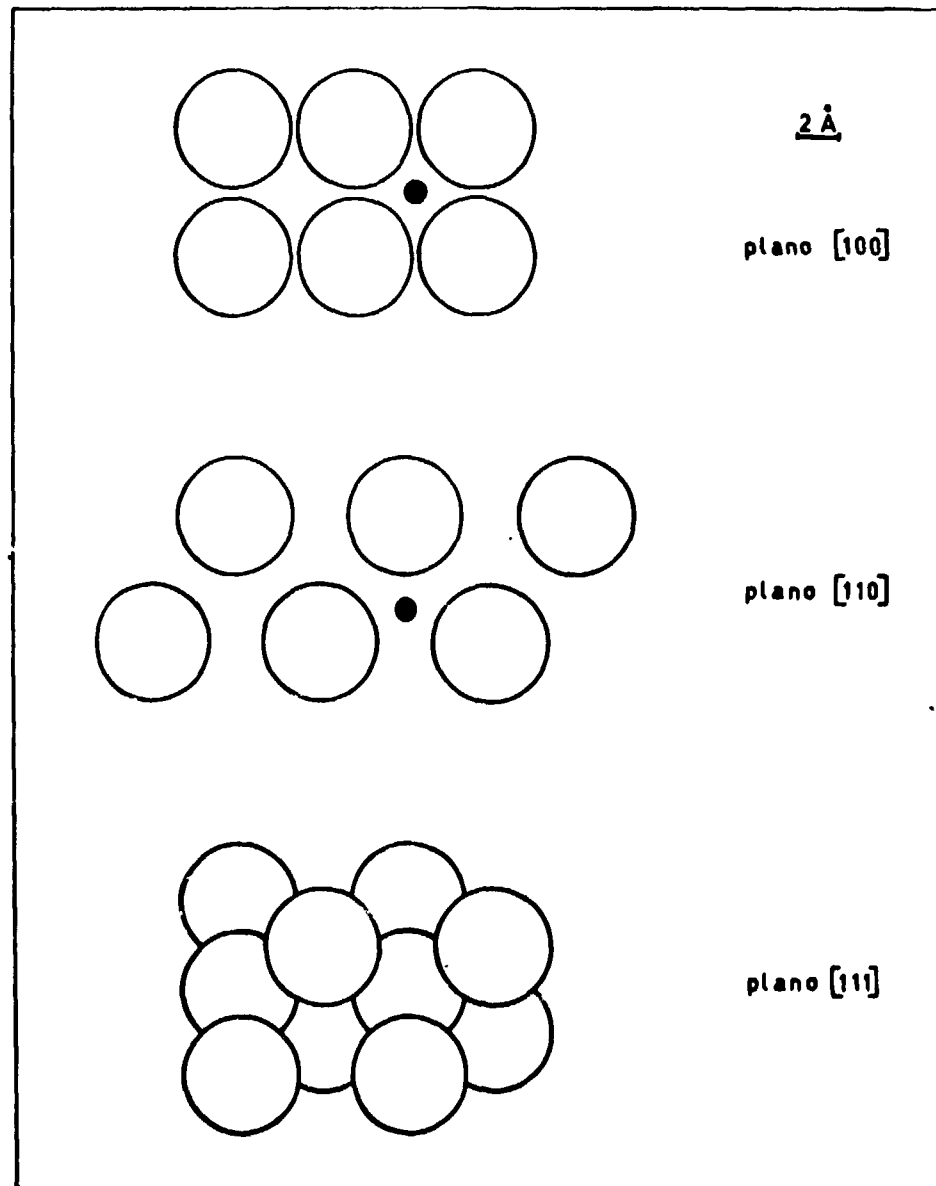


Figura 5.6 – Projeções das Moléculas nos Três Principais Planos da Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada do Neo-Pentano, a 77 K

$$E (\sin \theta)^2 > 9,3 \text{ kcal/mol} \quad (\text{V-7})$$

o átomo de hidrogênio reage com as moléculas de neo-pentano. Mas quando o átomo de hidrogênio incide no plano [111] reage na primeira colisão com as moléculas de neo-pentano.

A possibilidade que o átomo de hidrogênio tem de percorrer uma longa distância através da matriz permite a ocorrência de reações com impurezas. Daí, se obter espectros RPE diferentes de substâncias orgânicas, como foi citado no ítem 11.4 para o neo-pentano.

A idéia da canalização é reforçada pelo fato de a reação seletiva de abstração não ocorrer em matrizes que se encontram no estado líquido ou no estado vítreo ("glassy state"). A característica básica que diferencia esses estados do estado sólido é que os primeiros não apresentam regularidade no arranjo molecular.

É interessante relacionar a formação do radical 2,3 DMB-I com a rigidez da matriz. Considerando os argumentos para explicar a formação do radical iso-butila em matrizes rígidas e a formação do radical t-butila em matrizes moles⁽³⁸⁾, válidos para os radicais 2,3 DMB-I e 2,3 DMB-II, respectivamente, é de se esperar a formação do radical 2,3 DMB-I em matrizes rígidas e o 2,3 DMB-II em matrizes moles, onde é possível o rearranjo. Assim o sistema neo-C₅H₁₂/2,3 DMB, a 77 K, pode ser considerado um sistema que apresenta uma estrutura molecular rígida relativa à formação do radical correspondente ao soluto, na reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio.

CAPÍTULO VI

OCORRÊNCIA DA REAÇÃO SELETIVA DE ABSTRAÇÃO EM SISTEMAS INVERTIDOS CONTENDO n-PENTANO E c-HEXANO A 77 K

VI.1 – Introdução

Os estudos da fotólise e da radiólise de alcanos sólidos a baixas temperaturas indicam a influência de alguns parâmetros na reação seletiva de abstração, os quais podem afetar quer o processo de absorção da energia proveniente da radiação, quer o processo primário que consiste na fragmentação, quer o processo secundário que envolve a reação seletiva de abstração.

É interessante notar que o neo-pentano é o solvente que mais favorece a ocorrência da reação seletiva de abstração^(22,40). A princípio pode-se relacionar esse fato com a alta simetria molecular que influencia a formação do retículo cristalino. No entanto são necessários estudos para a confirmação. Também, ao variar-se o soluto para um mesmo solvente obtém-se probabilidades diferentes para a ocorrência dessa reação.

Quando se altera a estrutura cristalina do sistema pode-se obter radicais produtos diferentes. Assim, na radiólise de iso-butano a 77 K, pode formar-se tanto o radical iso-butila como o terció-butila, dependendo da estrutura cristalina. O primeiro forma-se no estado cristalino, enquanto que o segundo no estado vítreo ("glassy state"). De estudos realizados com iso-butano deuterado concluiu-se que o efeito de fase não pode ser atribuído à isomerização, mas deve ser atribuído ao processo primário da ruptura da ligação C-H⁽³⁷⁾.

Também na radiólise de 2,3 DMB, a 77 K, pode-se formar ou o radical 2,3 DMB-I, no cristal I ou o radical 2,3 DMB-II, no cristal II.

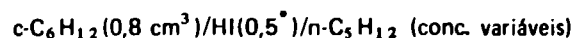
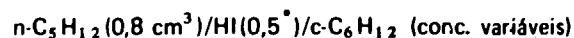
Em estudos recentes que envolvem a radiólise e fotólise de sistemas de alcanos, a 4 K, quando comparados com os realizados a 77 K, mostram que se pode observar a influência da temperatura, intimamente relacionada com os movimentos moleculares.

Tudo indica que o fator mais importante é a estrutura cristalina da matriz sendo que os demais afetam a reação seletiva principalmente quando alteram essa estrutura.

Como foi visto no Capítulo V, parece que o fator importante para a ocorrência da reação seletiva de abstração é a estrutura cristalina da matriz apresentar, no estado sólido, canais que permitam a passagem do átomo de hidrogênio, sem perda de energia, até colidir com o soluto. Por isso se são invertidas as concentrações dos componentes do sistema, de tal maneira que o soluto passa a ser solvente e vice-versa, a ocorrência da reação seletiva de abstração dependerá da estrutura cristalina do solvente que compõe o novo sistema. Na maioria dos sistemas invertidos assim estudados, a reação seletiva de abstração não ocorre para o par. No presente capítulo apresenta-se o estudo da radiólise e da fotólise de dois sistemas invertidos constituídos por ciclo-hexano e n-pentano. Verifica-se que a reação seletiva de abstração ocorre nos dois sistemas somente para a fotólise, a 77 K.

VI.2 – Parte Experimental

Foram preparadas dez amostras, que constituem as duas séries em estudos



Todas essas amostras estão apresentadas na Tabela II.15 com as respectivas concentrações.

Foram obtidos os espectros RPE, a 77 K, correspondentes a cada amostra após serem submetidos à irradiação com luz UV durante cinco minutos, também a 77 K.

Novamente as amostras foram irradiadas e obtidos os espectros RPE correspondentes.

Com o intuito de se estudar a radiólise desses sistemas reversíveis. Foi irradiada com raios gama, durante trinta minutos a 77 K, uma amostra de cada série, juntamente com as amostras contendo c-hexano/HI e n-pentano/HI.

VI.3 – Resultados

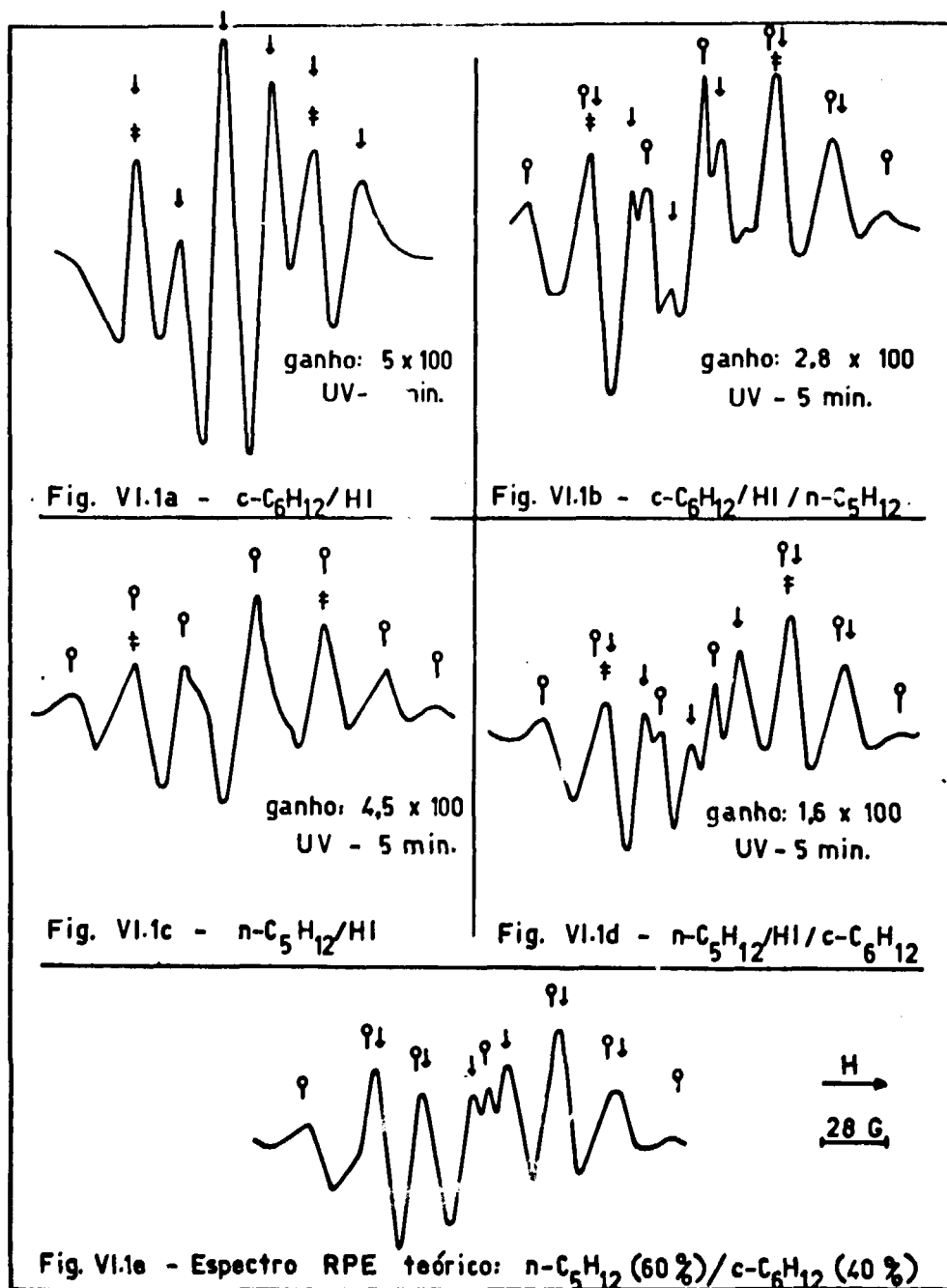
A Figura 6.1a apresenta o espectro RPE correspondente à fotólise da amostra $c\text{-C}_6\text{H}_{12} (0,8 \text{ cm}^3)/\text{HI} (0,5 \text{ moles}/100 \text{ moles de } c\text{-hexano})$, a 77 K. O radical formado é o c-hexila.

A Figura 6.1c apresenta o espectro RPE correspondente à fotólise da amostra $n\text{-C}_5\text{H}_{12} (0,8 \text{ cm}^3)/\text{HI} (0,5 \text{ moles}/100 \text{ moles de } c\text{-hexano})$, a 77 K. O radical formado que apresenta sete picos corresponde ao radical n-pentila⁽³⁾.

Isso indica que o átomo de hidrogênio produzido na fotólise do HI abstrai outro átomo de hidrogênio da molécula de ciclo-hexano ou da molécula de n-pentano. Mas quando se introduz o soluto nessas amostras, pode-se observar espectros RPE muito diferentes. Assim os espectros RPE apresentados nas Figuras 6.1b e 6.1d, onde se pode observar a formação tanto do radical ciclo-hexila como do

(*) Em moles de HI/100 moles do solvente.

n-pentila, são muito diferentes daqueles apresentados nas Figuras 6.1a e 6.1c.



LEGENDA

‡ - Mn^{++}

↓ - c-hexila

∩ - n-pentila

Figura 6.1 - Espectros RPE Correspondentes à Fotólise dos Sistemas Invertidos Constituídos por n-Pentano e c-Hexano, a 77 K, bem como o Teórico Correspondente à Proporção de 6 : 4 (n-Pentila : c-Hexila)

‡ - Mn^{++}

↓ - c-hexila

∩ - n-pentila

Com a finalidade de se estimar os rendimentos relativos dos dois radicais, nas duas séries de amostras, contendo ora o ciclo-hexano como solvente, ora o n-pentano, obteve-se uma série de espectros simulados teoricamente com as seguintes proporções do radical n-pentila para o radical ciclo-hexila: 1: 9, 2: 8, 3: 7, 4: 6, 5: 5, 6: 4, 7: 3, 8: 2, 9: 1.

Esta série de nove espectros simulados foi obtida a partir de espectros RPE experimentais, correspondentes às amostras apresentadas na Tabela VI.1.

Tabela VI.1

Parâmetros Experimentais Utilizados na Obtenção da Série de Espectros RPE Teóricos

Amostra	Proporção (n-C ₅ H ₁₂ : c-C ₆ H ₁₂)	Área
n-C ₅ H ₁₂ /HI	10 : 0	25680
c-C ₆ H ₁₂ /HI	0 : 10	32690

Assim as áreas dos espectros correspondentes às amostras da Tabela VI.1 são obtidas integrando-se duas vezes os respectivos espectros RPE.

Os espectros RPE teóricos, correspondentes às nove proporções entre os radicais n-pentila e ciclo-hexila são obtidos a partir dos valores dessas áreas. As várias etapas necessárias para tal são:

- 1º) copia-se os espectros RPE correspondentes às amostras apresentadas na Tabela VI.1, em papel vegetal.
- 2º) Determina-se as alturas correspondentes aos pontos da curva que estão situados de 2,5 em 2,5 mm. As alturas são medidas a partir da linha base.
- 3º) determina-se o fator de correção para os pontos da curva correspondente ao radical ciclo-hexila para cada proporção (Tabela VI.2).
- 4º) multiplica-se todos os pontos, obtidos de 2,5 em 2,5 mm, do espectro RPE correspondente à amostra c-C₆H₁₂/HI pelo fator de correção correspondente a cada proporção.
- 5º) cada ponto do espectro teórico é obtido somando-se o valor encontrado no espectro correspondente a amostra n-C₅H₁₂/HI, com o valor correspondente obtido no item 4º).
- 6º) todos os pontos, de 2,5 em 2,5 mm, são colocados em papel vegetal e obtém-se assim o espectro RPE teórico para cada proporção.

A partir dos espectros RPE obtidos experimentalmente, calculou-se para cada amostra, o valor da área total corrigida, uma vez que se formam os dois radicais.

Torna-se necessário também, estimar as proporções entre esses dois radicais para cada amostra. Isso é possível comparando-se os espectros RPE obtidos experimentalmente, correspondentes às duas

Tabela VI.2

Fator de Correção para a Curva Correspondente ao Radical c-Hexila em cada Proporção

Proporção $n\text{-C}_5\text{H}_{11} : c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	Fator de Correção
1 : 9	7,070
2 : 8	3,142
3 : 7	1,833
4 : 6	1,178
5 : 5	0,786
6 : 4	0,524
7 : 3	0,337
8 : 2	0,196
9 : 1	0,0873

séries em estudo, com os espectros RPE teóricos. Assim a Figura 6.1e corresponde ao espectro teórico da mistura que contém 60% do radical n-pentila e 40% do radical ciclo-hexila. O espectro RPE da Figura 6.1d é semelhante ao da Figura 6.1e indicando que na fotólise dessa amostra, a 77 K, forma-se aproximadamente 60% do radical n-pentila e aproximadamente 40% do radical ciclo-hexila. Obtém-se então, para cada série, os rendimentos relativos correspondentes aos radicais ciclo-hexila e n-pentila os quais são apresentados na Tabela VI.3 para o sistema $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ e na Tabela VI.4 para o sistema $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$.

Nas Figuras 6.2 e 6.3 pode-se observar o efeito do soluto no rendimento relativo dos radicais n-pentila e c-hexila, na fotólise dos sistemas $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_5\text{H}_{12}$ e $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, a 77 K, respectivamente.

Na Figura 6.4 pode-se observar o efeito da concentração do soluto na fração do radical correspondente ao soluto, na fotólise dos sistemas $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ e $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, a 77 K.

Uma amostra de cada série, juntamente com as amostras contendo $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}$ e $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}$ foram irradiadas durante 30 minutos com raios gama, a 77 K. Os espectros RPE assim obtidos mostram somente a formação dos radicais correspondentes ao solvente, indicando que não ocorre a reação seletiva de abstração do átomo na radiólise, a 77 K, para os sistemas constituídos por ciclo-hexano, normal-pentano e HI, como pode ser visto na Figura 6.5.

VI.4 – Discussão e Conclusão

As Figuras 6.1b e 6.1d apresentam os espectros RPE correspondentes à fotólise de sistemas que contém ora o n-pentano, ora o c-hexano como soluto. Pode-se observar a formação dos dois radicais simultaneamente, indicando que tanto o c-hexano como o n-pentano são solventes que apresentam probabilidades para a reação seletiva de abstração menores que a correspondente para o sistema onde o neo-pentano é o solvente.

Tabela VI.3

Rendimentos Relativos dos Radicais c-Hexila e n-Pentila na Fotólise do Sistema $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, a 77 K.

1º Experimento								
$[c\text{-C}_6\text{H}_{12}]^{(a)}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\cdot$		$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\cdot$					
	Área Corrigida	Rendimento Relativo	Porcentagem ^(b)	Área Corrigida	Rendimento Relativo			
0	62.320	10,00	0	0	0			
0,1	29.473	4,73	0~10	1.551	0,25			
0,7	43.042	6,91	~20	10.754	1,73			
2,0	119.220	19,13	~30	51.068	8,19			
5,0	219.091	35,16	~40	146.061	23,44			
2º Experimento							Rendimento Relativo Médio	
						$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\cdot$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\cdot$	
0	43.419	10,00	0	0	0,0	10	0	
0,1	34.480	7,94	0	0	0,0	6,34	0,124	
0,7	28.699	6,61	10~20	5.065	1,17	6,76	1,45	
2,0	66.103	15,22	~30	28.330	6,52	17,18	7,36	
5,0	102.643	23,64	~40	68.429	15,76	29,4	19,6	

(a) Concentração em moles do soluto por 100 moles do solvente.

(b) A porcentagem é obtida comparando-se o espectro RPE experimental com o teórico.

Tabela VI.4

Rendimentos Relativos dos Radicais n-Pentila e c-Hexila na Fotólise do Sistema c-C₆H₁₂/HI/n-C₅H₁₂, a 77 K.

1º Experimento							
[n-C ₅ H ₁₂] ^(a)	c-C ₆ H ₁₁ ·		n-C ₅ H ₁₁ ·				
	Área Corrigida	Rendimento Relativo	Porcentagem ^(b)	Área Corrigida	Rendimento Relativo		
0	126.376	10,00	0	0	0		
0,1	68.282	5,40	0	0	0		
0,7	110.312	8,73	0~10	12.257	0,97		
2,0	25.312	2,00	~70	59.063	4,67		
5,0	18.325	1,45	~80	73.298	5,80		
2º Experimento						Rendimento Relativo Médio	
						c-C ₆ H ₁₁ ·	n-C ₅ H ₁₁ ·
0	169.417	10,00	0	0	0	10,00	0,0
0,1	170.058	10,04	~10	18.895	1,12	7,72	0,56
0,7	113.714	6,71	~20	28.429	1,68	7,72	1,33
2,0	32.772	1,93	~70	76.468	4,51	1,97	3,32
5,0	67.501	3,98	70~90	202.503	11,95	2,72	8,88

(a) Concentração em moles do soluto por 100 moles do solvente.

(b) A porcentagem é obtida comparando-se o espectro RPE experimental com o teórico.

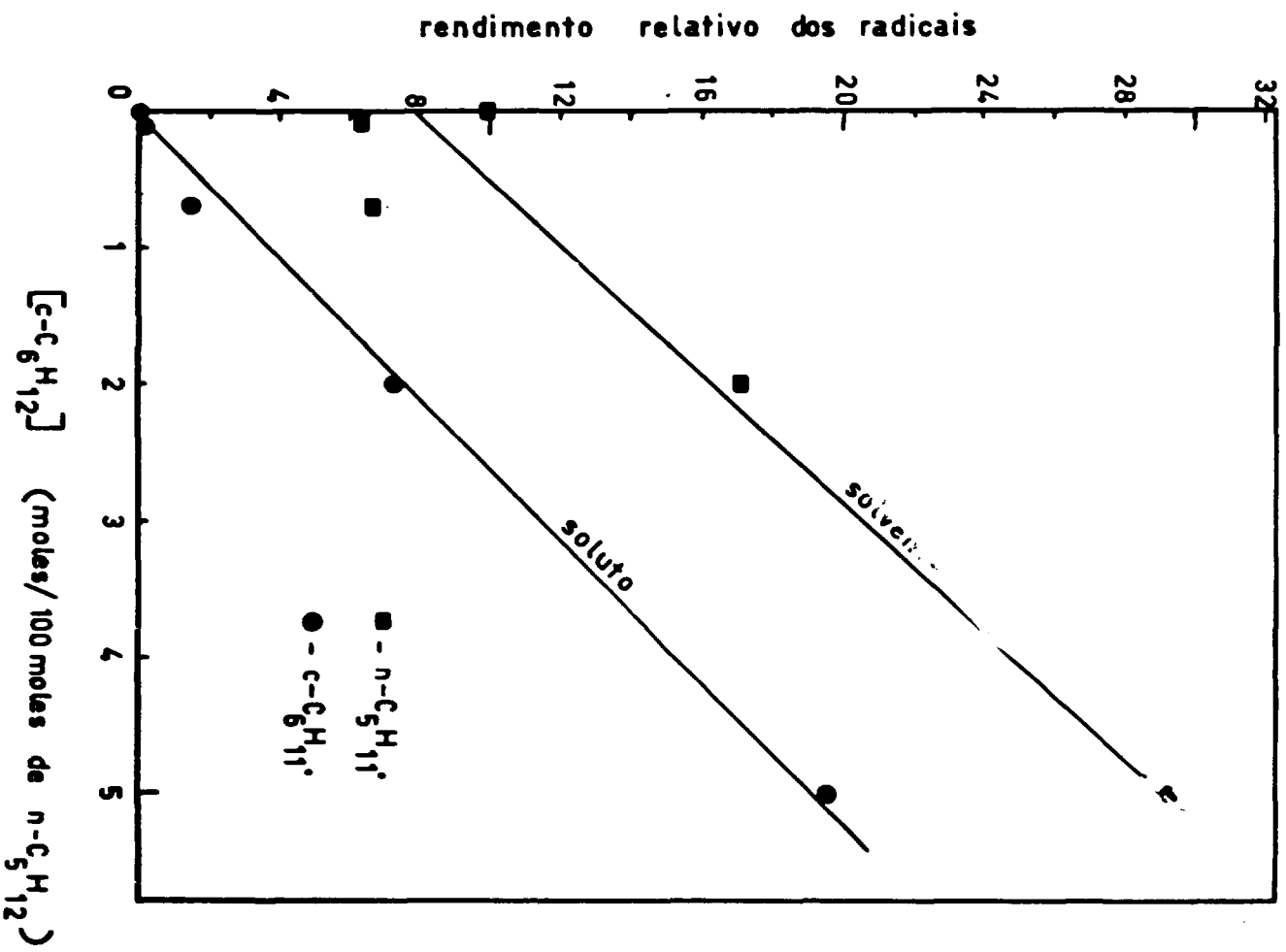


Figura 6.2 - Efeito do Soluto no Rendimento Relativo dos Radicais n -Pentila e c -Hexila na Fractura do Sistema $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, a 77 K

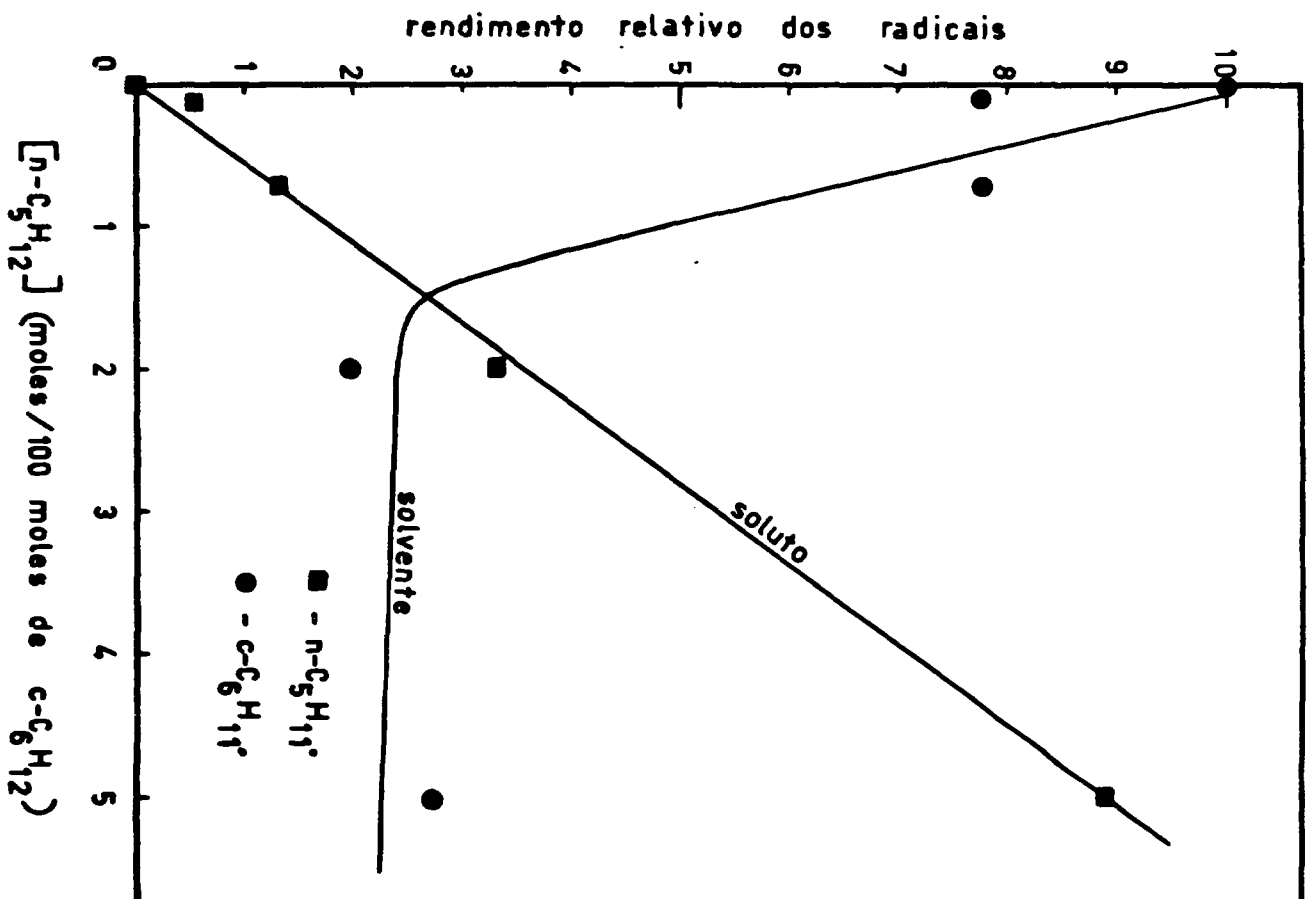
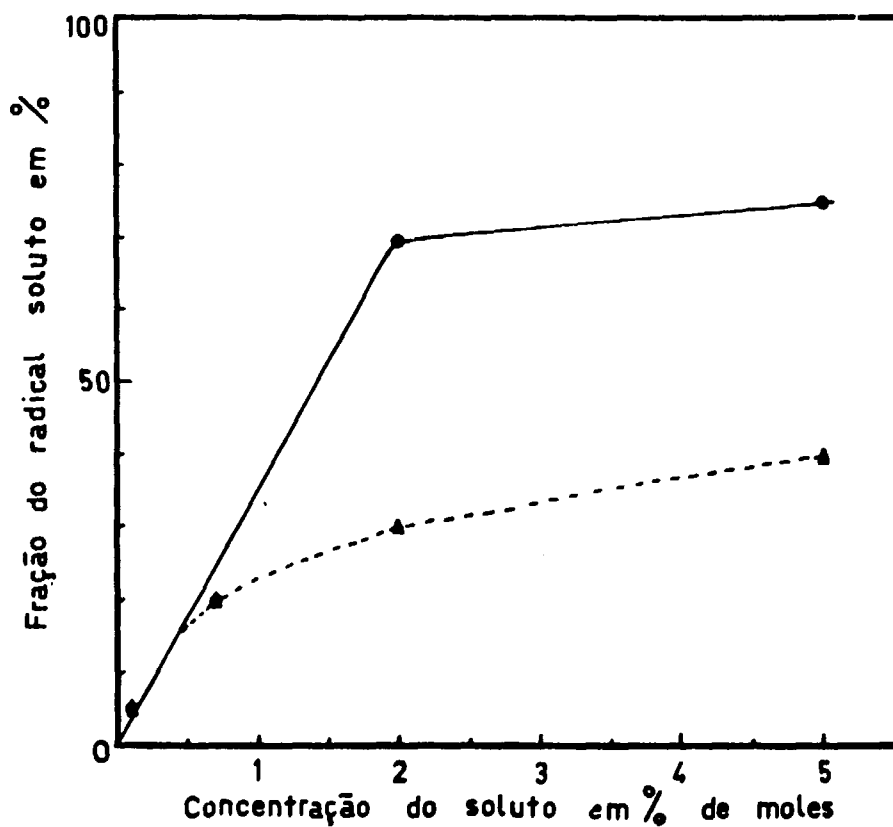


Figura 6.3 -- Efeito do Soluto no Rendimento Relativo dos Radicais n Pentila e c -Hexila na Fotólise do Sistema $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{Hl}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, a 77 K



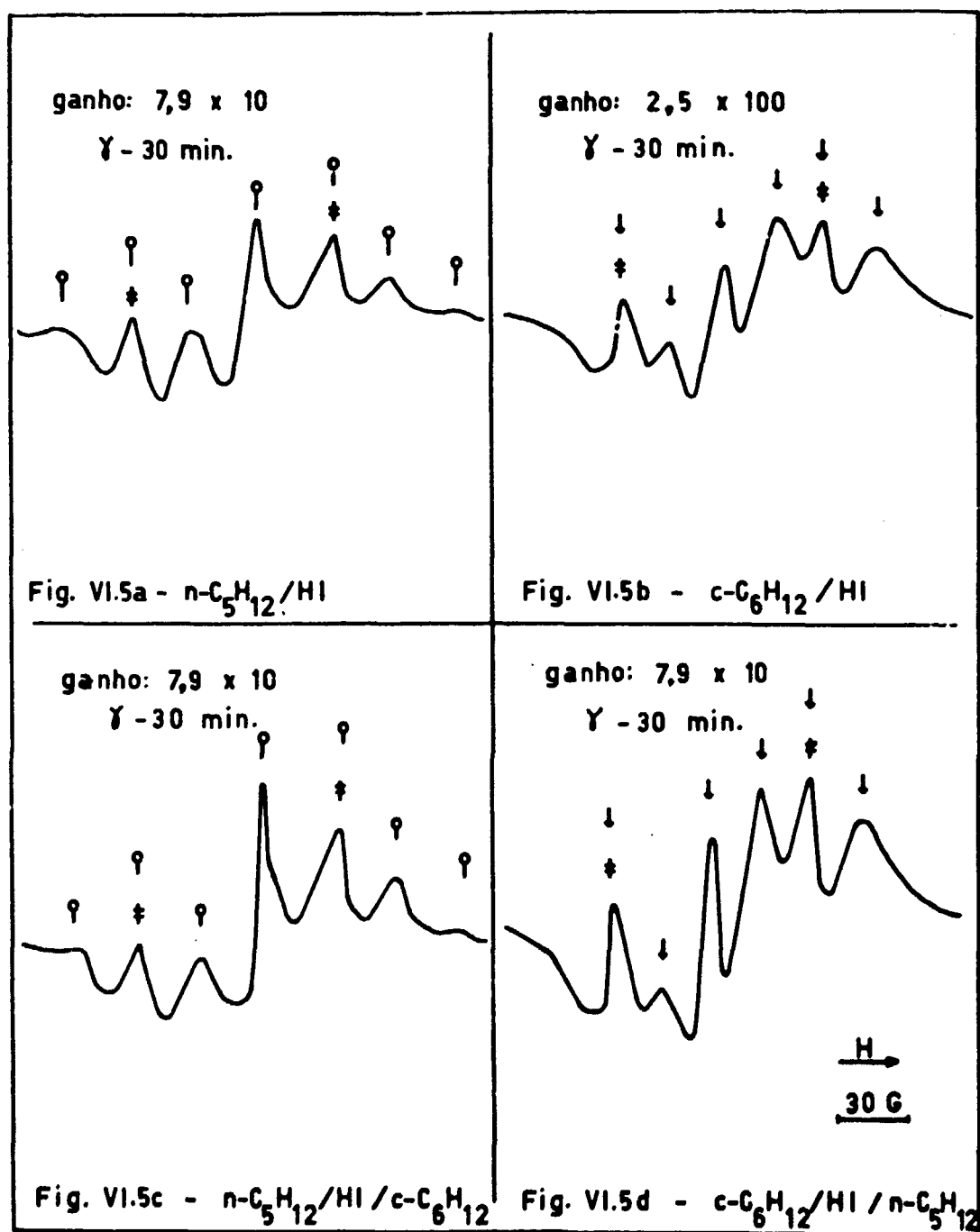
●—●, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}^\bullet$ formado na fotólise de $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}$ a 77 K.

▲—▲, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}^\bullet$ formado na fotólise de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}$ a 77 K.

Figura 6.4 — Formação dos Radicais Correspondentes aos Solutos na Fotólise de Misturas de HI, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ e $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, a 77 K

●—●, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}^\bullet$ formado na fotólise de $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}$ a 77 K.

▲—▲, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}^\bullet$ formado na fotólise de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}$ a 77 K.

**LEGENDA**† - Mn^{2+}

↓ - c-hexila

♢ - n-pentila

Figura 6.5 - Espectros RPE Correspondentes à Radiólise dos Sistemas Invertidos Constituídos por n-Pentano e c-Hexano, a 77 K

† - Mn^{2+}

↓ - c-hexila

♢ - n-pentila

É interessante notar, na Figura 6.4, que para ambos os sistemas a fração correspondente ao radical do soluto é muito maior do que aquela correspondente à fração do soluto. Portanto os átomos de hidrogênio reagem mais eficientemente com o soluto n-pentano do que com o solvente c-hexano, no sistema $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, enquanto que no sistema $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, os átomos de hidrogênio reagem mais eficientemente com o soluto c-hexano do que com o solvente n-pentano.

Pode-se verificar na Figura 6.4, que a partir de uma concentração de soluto de aproximadamente 0,5 moles/100 moles de solvente, a probabilidade de ocorrência da reação seletiva de abstração é maior para o sistema $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ quando comparada com o sistema $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{HI}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$. Isso indica que a estrutura cristalina do c-hexano apresenta alguma característica diferente que favorece a ocorrência dessa reação. Será de interesse realizar-se estudos relativos à estrutura cristalina do c-hexano e n-pentano a fim de se poder relacionar as respectivas probabilidades para a reação seletiva de abstração com as regiões transparentes que por ventura possam existir.

Quando se analisa o efeito do soluto no rendimento relativo dos radicais n-pentila e c-hexila, verifica-se que há uma grande diferença no comportamento dos dois sistemas em estudos, na fotólise, a 77 K. Para o sistema $n\text{-C}_5\text{H}_{12}/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, os rendimentos relativos correspondentes ao soluto e ao solvente aumentam em função do aumento da concentração do soluto (Figura 6.2). Assim não se observa reações competitivas na formação desses radicais.

Por outro lado, no sistema $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{HI}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, o rendimento relativo do radical correspondente ao soluto aumenta quando a concentração do soluto também aumenta (Figura 6.3). Entretanto isso não ocorre com o radical correspondente ao solvente, cujo rendimento relativo decresce até uma concentração de aproximadamente 2 moles de soluto/100 moles de solvente. A partir dessa concentração o rendimento do radical correspondente ao solvente permanece quase constante. Isso indica que reações competitivas entre o soluto e o solvente não ocorrem na reação seletiva de abstração para esse sistema, na fotólise, a 77 K.

Uma explicação plausível para esses fatos ainda não pode ser dada, uma vez que é esperada a ocorrência de reações competitivas tais como⁽³⁷⁾:



Torna-se necessário recorrer a outros experimentos que possibilitem obter resultados que auxiliem na interpretação dos obtidos nesta dissertação. Poder-se-á, por exemplo, observar a influência da dose nos rendimentos desses radicais, para ambos os sistemas.

Tendo em vista o fato desses dois sistemas apresentarem um comportamento diferente dos até então observados, quando são irradiados com luz UV, a 77 K, tentou-se realizar um estudo com esses mesmos sistemas após serem irradiados com raios gama, a 77 K. Verificou-se que a reação seletiva de abstração não ocorre na radiólise (Figura 6.5), isto é não foi observada a formação do radical correspondente ao soluto. Por isso um aspecto a ser elucidado em investigações futuras será relativo aos mecanismos envolvidos na radiólise e fotólise de sistemas orgânicos, a 77 K. É de interesse conhecer-se as diferenças fundamentais que esses mecanismos apresentam e os fatores importantes que podem alterá-los a ponto de impedir a ocorrência da reação seletiva de abstração.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A reação de abstração do átomo de hidrogênio do solvente por átomos ou radicais formados na radiólise, como consequência da fragmentação do solvente, tais como átomos de deutério⁽⁴⁾, átomos de hidrogênio⁽⁸⁾ ou radicais metila⁽²⁸⁾, foi estudada anteriormente. Por outro lado, a reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio do soluto por átomos de hidrogênio produzidos na fotólise ou na radiólise de sistemas orgânicos, a 77 K, foi estudada recentemente por Miyazaki e colaboradores^(18,20,40). Como foi visto no Capítulo IV, o estudo do mecanismo dessa reação apresenta novas indagações para a cinética de reações, que ainda não foram esclarecidas.

Apesar de não se poder afirmar, com certeza, se a espécie ativa, o átomo de hidrogênio, é "térmico" ou "quente", os resultados obtidos tanto na radiólise como na fotólise do sistema neo-C₅H₁₂/c-C₆H₁₂/HI evidenciam a possibilidade de o átomo de hidrogênio ser "quente".

A ocorrência de um acentuado decréscimo da energia de ativação entre o estado gasoso e o estado sólido a 77 K, além do previsto pela equação de Arrhenius, para a reação de abstração do átomo de hidrogênio, é um fato que pode trazer novos aspectos para a cinética de reações no estado sólido, a baixas temperaturas.

Assim foi sugerida a possibilidade do átomo de hidrogênio, produzido na fotólise ou na radiólise de sistemas orgânicos, a 77 K, migrar através da matriz, sem perder a sua energia cinética, até colidir com o soluto, quando então ocorre a reação seletiva de abstração. Estudando-se a radiólise do sistema neo-C₅H₁₂/2,3-DM... a 77 K, estimou-se a distância média que o átomo de hidrogênio percorre, em termos do número de moléculas do solvente com as quais colide sem reagir. O valor obtido corresponde a 2630 colisões com moléculas de neo-pentano antes de reagir com a molécula do soluto. Foi observado que esse sistema apresenta a maior seletividade para a ocorrência dessa reação comparando-se o valor dessa distância com os correspondentes a outros sistemas citados na literatura. Nessa linha de raciocínio surge uma questão: que ocorre com o sistema, a essa temperatura, para que possibilite a passagem do átomo de hidrogênio por muitas moléculas do solvente e ainda possa reagir especialmente com as moléculas do soluto? Há algumas teorias sugeridas para responder a essa indagação, mas a mais viável parece ser a da canalização. Assim é que, realizando estudo da estrutura cristalina do neo-pentano, a 77 K, verificou-se que o neo-pentano apresenta um arranjo molecular cúbico de face centrada⁽²⁶⁾. Esse arranjo apresenta canais, em certas direções, cujas paredes são formadas por moléculas de neo-pentano e que permitem a passagem do átomo de hidrogênio. Miyazaki⁽¹⁵⁾ calculou as curvas de energia potencial para a reação de abstração, nos três planos principais da estrutura cristalina do neo-pentano. Assim relacionou a energia inicial (E) do átomo de hidrogênio com o ângulo (θ) determinado pela direção do movimento e pela direção da canalização. Quando o átomo de hidrogênio penetra no plano [110] ou no [100], de tal maneira que:

$$E (\sin \theta)^2 < 9,3 \text{ kcal/mol} \quad (\text{VII-1})$$

esse átomo pode migrar através da matriz sólida, colidindo obliquamente com as paredes do canal e sofrendo reflexão. Por outro lado se a relação entre E e θ for tal que:

$$E (\sin \theta)^2 > 9,3 \text{ kcal/mol} \quad (\text{VII-2})$$

o átomo de hidrogênio que apresenta energia suficiente para romper a barreira de energia potencial existente nesses canais, reage com as moléculas de neo-pentano. Se a direção do movimento do átomo de hidrogênio for tal que não coincida com a direção de qualquer canal, reagirá na primeira colisão com as moléculas de neo-pentano.

É muito provável que as moléculas do soluto se tornem muito ativas, quando comparadas com as do solvente, por deformarem a estrutura cristalina rígida do solvente. Por isso o átomo de hidrogênio que migra por canais existentes na estrutura cristalina rígida do neo-pentano, reage, facilmente, com as moléculas do soluto. Isso pode contribuir para um abaixamento acentuado da energia de ativação, a qual pode apresentar valores próximos de zero para a reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio, a 77 K.

A possibilidade que o átomo de hidrogênio tem de percorrer uma longa distância através da matriz, permite a ocorrência de reações de abstração com as impurezas. Por isso foram obtidos espectros RPE diferentes para amostras diferentes de neo-pentano⁽¹⁸⁾. Também é fácil prever que a reação seletiva de abstração não deve ocorrer em matrizes que se encontram no estado líquido ou no estado vítreo.

Assim o fator predominante que influencia a reação seletiva de abstração é o arranjo molecular do solvente, o qual deve permitir a passagem do átomo de hidrogênio através da matriz. Alguns solventes apresentam regiões "transparentes" ao átomo de hidrogênio, enquanto que outros apresentam regiões "opacas" que impedem a passagem do átomo de hidrogênio.

A ocorrência da reação seletiva de abstração, a 77 K, não foi observada anteriormente em sistemas invertidos, onde as concentrações dos componentes de um sistema são invertidas de tal maneira que o soluto passa a ser solvente e vice-versa, no outro sistema. Entretanto, ao se estudar os sistemas invertidos n-C₅H₁₂/HI/c-C₆H₁₂ e c-C₆H₁₂/HI/n-C₅H₁₂, verificou-se a ocorrência da reação seletiva de abstração, na fotólise, a 77 K, nos dois sistemas. É interessante notar que a probabilidade de ocorrência dessa reação é diferente para esses dois sistemas embora constituídos pelos mesmos componentes, os quais estão em concentrações relativas muito diferentes.

Por outro lado, na radiólise desses dois sistemas, a 77 K, observa-se somente a formação dos radicais correspondentes aos solventes indicando que a reação seletiva de abstração não ocorre. Um aspecto a ser estudado em investigações futuras, é relativo aos mecanismos envolvidos na radiólise e na fotólise de sistemas orgânicos, a 77 K. É de interesse conhecer-se as diferenças fundamentais que esses mecanismos apresentam e os fatores importantes que podem alterá-los a ponto de impedir a ocorrência da reação seletiva de abstração.

Também são necessários estudos no sentido de se confirmar a natureza cinética da espécie ativa, o átomo de hidrogênio, que participa na reação seletiva de abstração, a 77 K.

ABSTRACT

Recent investigations on reactions occurring in substances in the solid phase at 77 K as a consequence of radiolysis or photolysis of organic systems have revealed an interesting phenomenon. When neopentane, containing a small proportion of alkane is irradiated with gamma rays or it is illuminated with ultraviolet light at 77 K, the radical corresponding to the solute is selectively formed.

The present study is concerned with the occurrence of the selective reaction of the solute hydrogen atom abstraction by hydrogen atom produced during radiolysis or photolysis of the systems such as neopentane/cyclo-hexane/HI, neopentane/2,3 dimethylbutane, n-pentane/HI/cyclo-hexane and cyclo-hexane/HI/n-pentane, at 77 K. *no estudos*

Experiments have been undertaken on the kinetics nature of the active species, the H atom, during radiolysis and photolysis of the neopentane/cyclo-hexane/HI system at 77 K, presenting competitive reactions ~~and~~.

Although conclusions cannot be drawn about this active specie whether it is "hot" or "thermal", the results obtained both for radiolysis and for photolysis are quite different from the values obtained for the selective reaction abstraction which involves the "thermal" hydrogen atom, suggesting that the hydrogen atom can be "hot".

The possibility of the hydrogen atom migrating a long distance through the solid matrix has been explained by the "channeling" hypothesis.

It has been determined the medium distance that the hydrogen atom migrates through the solid matrix in terms of the number of molecules of the solute, when the neopentane/2,3 dimethylbutane system is irradiated with gamma rays at 77 K. Thus, the efficiency of the hydrogen atom abstraction reaction of the 2,3 dimethylbutane is 2630 times higher than the efficiency of the hydrogen atom abstraction reaction of the neopentane, although the energies of C-H bond of the 2,3 dimethylbutane and of the neopentane are quite alike.

Studies have also been made on the occurrence of the selective abstraction reaction in inverted systems, in which the concentrations of the components of a system are so much altered that the solute becomes the solvent and vice-versa, in the other system. By means of photolysis at 77 K, it has been observed that for the two systems constituted by the cyclo-hexane and n-pentane the selective abstraction reaction occurs. However, for radiolysis of that same two systems it has been observed that only the hydrogen atom abstraction reaction corresponding to the solvent occurs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AUZINS, P. ; ORTON, J. V. ; WERTZ, J. E. Electron spin resonance studies of impurities in II-VI compounds. In: LOW, W. *Paramagnetic resonance*. v.1. New York, N. Y., Academic, 1963. p.100.
2. AYSCOUGH, P. B. & THOMPSON, C. Electron spin resonance of alkyl radicals in γ irradiated alkyl halides. *Trans. Faraday Soc.*, 58:1485, 1962.
3. BIELSKI, B. H. J. & GEBICKI, J. M. *Atlas of electron spin resonance spectra*. New York, N.Y., Academic, 1967. p.121.
4. CARTER, R. J. ; HAMILL, W. H. ; WILLIAMS, R. R. The kinetics of hot deuterium atoms in the photolysis of deuterium iodide. *J. Am. chem. Soc.*, 77(20):6457-60, 1955.
5. FUKAYA, M. ; YAKAYAMA, T. ; MIYAZAKI, T. ; SAITAKE, Y. ; KURI, Z. Effect of matrix on the formation of solvent radicals in the radiolysis of alkane in the solid state at 77 K. *Bull. chem. Soc.*, 46(4):1036-40, 1973.
6. GILLBRO, T. & LUND, A. Deposition of radiation energy in solids as visualized by the distribution structures and properties of alkyl radicals in γ -irradiated n-alkane single crystals. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8(5):625-41, 1976.
7. HAMILL, W. H. Ionic process in γ -irradiated organic solids at -196° . In: KAISER, E. T. & KEVAN, L. *Radical ions*. New York, N.Y., Wiley, 1968. p.321-416.
8. HONG, K. & MAINS, G. J. Reactions of photochemically produced hydrogen atoms at energies below 1.8 electron volts. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 76(23):3337-42, 1972.
9. KAGIYA, T. ; SUMIDA, Y. ; INOUE, T. ; DYACHKOVSKII, F. S. Evaluation of the activation energies of radical substitution reactions in the gaseous phase. I. An empirical method employing the Morse function. *Bull. chem. Soc. Japan.*, 42(7):1812-9, 1969.
10. KATO, M. ; SAITAKE, Y. ; MIYAZAKI, T. ; KURI, Z. Energy transfer in the radiolysis of neopentane-alkane mixtures in solid phase at 77 K. *Bull. chem. Soc. Japan*, 48(7):2004-7, 1973.

11. KERR, J. A. & TROTMAN-DICKENSON, A. F. Strengths of chemical bonds: Bond strengths in polyatomic molecules. In: WEAST, R. C., ed. *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 52 ed. Cleveland, Ohio, the chemical Rubber, 1971. p.F-183.
12. KIMURA, T. [Comunicação pessoal].
13. KUNIGAWA, K.; MIYAZAKI, T.; HASE, H. Hydrogen atom abstraction reaction by H atom in γ -radiolysis and UV-photolysis of alkane mixture at 4 K. *Radiat. Phys. Chem.*, 10(5,6): 341-7, 1977.
14. LE ROY, R. J.; SPRAGUE, E. D.; WILLIAMS, F. Quantum mechanical tunnelling in hydrogen atom abstraction from solid acetonitrile at 77-78°K. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 76(4): 546-51, 1972.
15. MIYAZAKI, T. The channeling of hot H atom in the radiolysis and photolysis of crystalline alkane. *Bull. chem. Soc. Japan.*, 50(6): 1625-6, 1977.
16. MIYAZAKI, T. The migration of the exciton in the radiolysis of alkanes. *Bull. chem. Soc. Japan.*, 46(1): 329-30, 1973.
17. MIYAZAKI, T. Selective hydrogen atom abstraction by D atom in radiolysis of $C_{10}D_{22}$ - $C_{10}H_{22}$ mixtures at 77 K. *Radiat. Phys. Chem.*, 10(3): 219-20, 1977.
18. MIYAZAKI, T. & HIRAYAMA, T. Selective hydrogen atom abstraction by hydrogen atoms in photolysis and radiolysis of neopentane-alkane mixtures at 77 K. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 79(6): 566-70, 1975.
19. MIYAZAKI, T.; GUEDES, S. M. L.; ANDRADE E SILVA, L. G.; FERNANDES, L. Selective hydrogen atom abstraction by hydrogen atoms in photolysis of cyclohexane-pentane mixtures at 77 K. *Bull. chem. Soc. Japan*, 50(1): 301-2, 1977.
20. MIYAZAKI, T.; KUNIGAWA, K.; EGUCHI, M.; GUEDES, S. M. L. Selective hydrogen atom abstraction by hydrogen atom in photolysis and radiolysis of alkane mixtures at 77 K. *Bull. chem. Soc. Japan*, 49(11): 2970-6, 1976.
21. MIYAZAKI, T.; KINUGAWA, K.; KASUGAI, J. *Migration distance of reactive hydrogen atom in radiolysis and photolysis of alkane mixtures at 77 K. [A ser publicado]*.
22. MIYAZAKI, T.; KINUGAWA, K.; KASUGAI, J. Selective formation of solute radical by hydrogen atom in radiolysis and photolysis of alkane mixtures at 77 K. *Radiat. Phys. Chem.*, 10(3): 155-62, 1977.
23. MIYAZAKI, T.; TANAKA, T.; KURI, Z. Yields of excited singlet state in the radiolysis of alkane containing toluene in the solid phase at 77 K. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 7(5): 627-34, 1975.
24. MIYAZAKI, T.; WAKAYAMA, M.; SAITAKE, Y.; KURI, Z. Excitation transfer in the radiolysis of solid alkane mixtures at 77 K. *Bull. chem. Soc. Japan*, 46(4): 1030-5, 1973.
25. MIYAZAKI, T.; YAMADA, T.; WAKAYAMA, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. Effect of phase on excitation transfer in the radiolysis of isobutane. *Bull. chem. Soc. Japan*, 44(4): 934-7, 1971.
26. MONES, A. H. & POST, B. X-rays diffraction study of crystalline neopentane (tetramethyl methane). *J. chem. Phys.*, 20(4): 755-6, 1952.

27. POWLES, J. G. & GUTOWSKY, H. S. Proton magnetic resonance of the CH₃ group. I. Investigações of six tetrasubstituted methanes. *J. chem. Phys.*, 21(10): 1695-703, 1953.
28. REBERT, R. E. & AUSLOOS, P. Photolysis of methyl iodide in matrices of organic compounds at 20° and 77°K; reactions of hot methyl radicals. *J. chem. Phys.*, 48(1): 306-11, 1968.
29. SHIROM, M. & WILLARD, J. E. Radical production by γ irradiation of 3-methylpentane, methyltetrahydrofuron and methylcyclo-haxane glasses at 77 K with and without alkyl halides solutes. *J. phys Chem. (Ithaca)*, 72(5): 1702-7, 1968.
30. SMALLER, B. & METHESON, M. S. Paramagnetic species produced by γ irradiation of organic compounds. *J. chem. Phys.*, 28(6): 1175, 1958.
31. SPRAGUE, E. D. & WILLIAMS, F. Evidence for hydrogen atom abstraction by methyl radicals in the solid state at 77 K. *J. Am. chem. Soc.*, 93(3): 787-8, 1971.
32. SULLIVAN, J. H. Rates of reactions of hydrogen with iodine. *J. chem. Phys.*, 30(5): 1292-300, 1959.
33. TANAKA, T.; MIYAZAKI, T.; KURI, Z. Formation of excited singlet toluene in the radiolysis of alkane containing toluene in the solid phase at 77 K. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8(5): 645-53, 1976.
34. TANNO, K.; SHIDA, S.; MIYAZAKI, T. Reaction of ions in the radiolysis of liquid isobutane, and 2,3-dimethylbutane. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 72(10): 3496-503, 1968.
35. THRUSH, B. A. Reactions of hydrogen atoms in the gas phase. In PORTER, G. *Process in reaction Kinetics*, v.3. Oxford, 1965. p.89.
36. WAKAYAMA, T.; KIMURA, T.; MIYAZAKI, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. Excitation transfer in the radiolysis of solid hydrocarbons as studied by ESR and product analysis. *Bull. chem. Soc. Japan*, 43(4): 1017-22, 1970.
37. WAKAYAMA, T.; MIYAZAKI, T.; FUEKI, Z.; KURI, Z. Effect of phase on hot hydrogen atom abstraction reaction with solid isobutane as studied by electron spin spectroscopy. *Bull. chem. Soc. Japan*, 44(10): 2619-26, 1971.
38. WAKAYAMA, T.; MIYAZAKI, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. Effect of phase on the radiolysis of solid isobutane as studied by electron spin resonance spectroscopy and product analysis. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 74(20): 3584-9, 1970.
39. WAKAYAMA, T.; MIYAZAKI, T.; FUEKI, F.; KURI, Z. Radical formation in the radiolysis of solid isobutane as studied by ESR spectroscopy. *Bull. chem. Soc. Japan*, 42(4): 1164, 1969.
40. WAKAYAMA, T.; MIYAZAKI, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. Selective hydrogen atom abstraction by hydrogen atoms in neopentane-alkane mixtures at 77 K. *J. phys. Chem. (Ithaca)*, 77(19): 2366-6, 1973.

