

Nosso objetivo é correlacionar um maior número de dados experimentais, obtidos a partir de compostos de diferentes simetrias, de maneira a permitir uma interpretação teórica dos espectros em solução ou no estado sólido, dando ênfase a hipersensitividade e ao efeito nefelauxético, os dois aspectos mais interessantes da influência da circunvizinhança nos espectros dos Lantanídeos.

<sup>1</sup> C. K. Jørgensen e B. R. Judd, Mol Phys. 8, 281 (1964)

<sup>2</sup> A. C. M. de Andrade, M. A. de Brito, A. L. Coelho e G. F. de Sá, Inorg. Chim. Act. 19, 20 (1976)

<sup>3</sup> G. F. de Sá, A. A. da Gama, M. A. de F. Gomes e R. Ferreira, Proc. da XVIII ICCS, 254 (1977)

<sup>4</sup> G. F. de Sá e B. de B. Neto, Proc. 12th Rare Earth Research Conference, 1, 186 (1976)

<sup>5</sup> G. F. de Sá, B. de B. Neto e R. Ferreira, Inorg. Chim. Act. 23, 249 (1977)

<sup>6</sup> C. Airoidi, F. S. Dias, G. F. de Sá e J. G. Espinola; aceito para publicação no J. Inorg. Nucl. Chem.

<sup>7</sup> G. F. de Sá, H. Vargas, I. de M. Xavier, W. M. de Azevedo, C. A. Onofre e Silva, Proc. XVIII ICCS, 259 (1977)

<sup>8</sup> G. F. de Sá e A. A. de S. da Gama, Proc. 13th Rare Earth Research Conference (aceito para publicação)

<sup>9</sup> W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49, 4424 (1968)

<sup>10</sup> W. T. Carnall, P. R. Fields and G. Wybourne, J. Chem. Phys. 42, 3797 (1965)

## NOVIDADES CIENTÍFICAS

### Observações sobre Teoria de Perturbação Orbital em Catálise Homogênea

M. A. F. Gomes e R. Ferreira

Departamento de Física, U.F.Pe., Cidade Universitária  
50.000 - Recife, Pernambuco, Brasil

(Recebido em 04/07/78)

Existe um grande interesse em nosso grupo pelos processos químico-físicos envolvendo catálise. Originalmente estávamos voltados para o problema da ação enzimática<sup>1</sup>. Neste campo, as estruturas complexas das enzimas e do meio onde atuam, dificultam drasticamente um estudo mais quantitativo dos processos nos quais as mesmas aparecem. Uma consequência disso é o grande número de trabalhos especulativos na área<sup>1-3</sup>. Em sistemas biológicos, num futuro próximo, parece que a crioenzimologia ajudará a lançar alguma luz no problema fundamental da caracterização dos intermediários de estados de transição.

Recentemente, apresentamos algumas considerações<sup>4</sup> a respeito da questão mais geral da catálise homogênea, incluindo o caso enzimático covalente. Nosso modelo da

ação catalítica assume a aproximação dos orbitais moleculares de fronteira (AOMF) e deixa claro o papel importante da covalência entre os orbitais das espécies reagentes e do catalisador.

Na AOMF, uma reação química consiste, essencialmente, da passagem de elétrons entre dois orbitais de fronteira (OF): de um orbital ligante ocupado  $B_n^0$ , da espécie B, para um orbital antiligante não ocupado  $A_n^0$ , da espécie A (Fig. 1). Assim, caso a diferença de energia entre  $B_n^0$  e  $A_n^0$  seja grande, ou se existem restrições de simetria à transição, a energia de ativação grande implicará em constantes de reação pequenas. O fluxo de elétrons entre os OF requer que  $B_n^0$  transforme como  $A_n^0$ .

Nos processos em que a condição acima não é satisfeita, a inclusão de um terceiro corpo — o catalisador — pode fazer perturbacionalmente com que  $A_n^0$  se modifique num OF  $A_n^1$  tal que  $A_n^1$  se transforme como  $B_n^0$ :

$$A_n^1 = A_n^0 + \sum_{i \neq n} \frac{(\hat{H}')_{ni}}{E_n^0 - E_i^0} A_i^0 \quad (1)$$

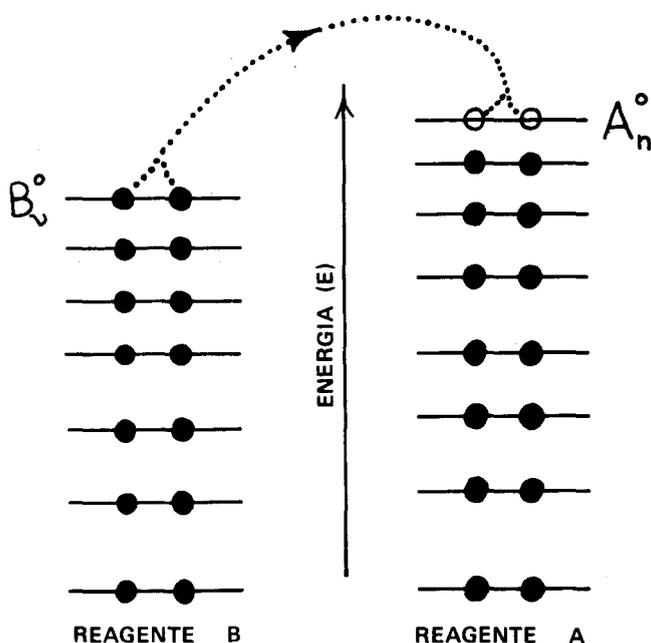


Fig. 1 - Fluxo de elétrons entre orbitais de fronteiras (OF) no estado de transição do processo.

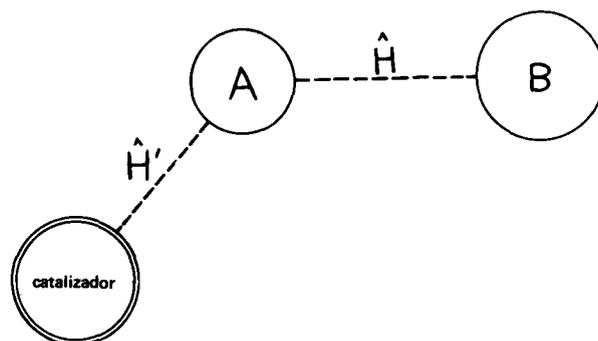


Fig. 2a - Diagrama mostrando as interações no processo bimolecular (reagentes A, B) mais simples possível:  $\hat{H}$  é o hamiltoniano de interação entre A e B.  $\hat{H}'$  é o hamiltoniano de perturbação devido ao catalisador C.

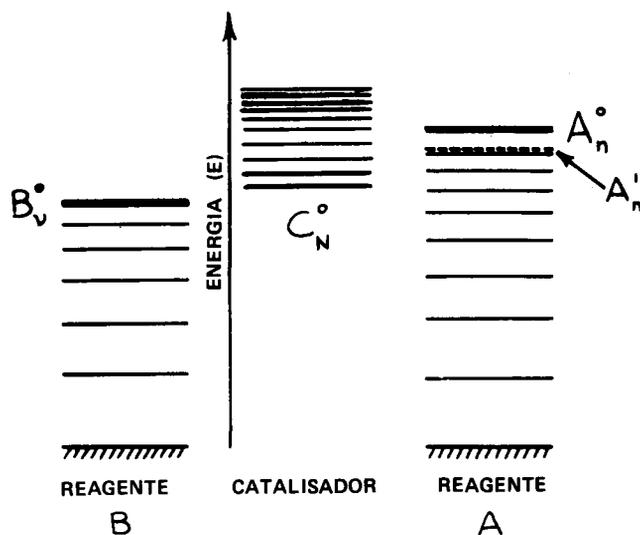


Fig. 2b - Esquema indicando as posições relativas de níveis de energia (orbitais) de reagentes e catalisador, num processo bimolecular.

onde  $\hat{H}'$  (Fig. 2a), é o hamiltoniano de perturbação devido ao catalisador,  $\hat{H}' = \hat{H}'_1 + \hat{H}'_2$ ;  $\hat{H}'_1$  é a parte que leva em conta a interação de um dos orbitais de fronteira envolvidos (da espécie com a qual o catalisador interage - A, por exemplo) com momentos de multipolo do catalisador.  $\hat{H}'_2$  é a parte que leva em conta a covalência entre o OF  $A_n^0$ , de um dos reagentes, e orbitais  $C_N^0$  do catalisador, com  $E_n^0 \approx E_N^0$  (Fig. 2b).  $\hat{H}'_2$  contém termos do tipo  $A_n^0 C_N^0$  e, naturalmente, inclui todos os orbitais do enzima que participam da covalência.  $\hat{H}'_2$  se transforma como o produto direto das representações de  $C_N^0$  e  $A_n^0$ ; por outro lado, (1) implica que o mesmo  $\hat{H}'_2$  se transforme como o produto das representações de  $A_i^0$  e  $A_n^0$ . O momento de transição  $\mu_{10}^{n\nu}$  do fluxo de elétrons de  $A_n^0$  (o antigo OF  $A_n^0$ , perturbado agora pelo catalisador) para  $B_\nu^0$  é

$$\mu_{10}^{n\nu} = (\hat{H})_{10}^{n\nu} = (\hat{H})_{n\nu}^{00} + \sum_{i \neq n} \frac{(\hat{H}')_{00}^{in}}{E_n^0 - E_i^0} (\hat{H})_{i\nu}^{00} \quad (2)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano de interação entre os reagentes A e B (Fig. 2a). A expressão (2) para ser diferente de zero necessita que os orbitais misturados  $A_i^0$  se transformem como  $B_\nu^0$ . Resumindo, os orbitais  $A_i^0$  misturados a  $A_n^0$  através do hamiltoniano  $\hat{H}'$  de perturbação devem se transformar como o OF  $B_\nu^0$  da outra espécie e, também, como aqueles  $C_N^0$ , do catalisador, que interagem com  $A_n^0$ .

O hamiltoniano  $\hat{H}'$  modifica, em segunda ordem, a energia do OF  $A_n^0$  da quantidade

$$E_n^2 = \sum_{i \neq n} \frac{|(\hat{H}')_{00}^{ni}|^2}{E_n^0 - E_i^0} \quad (3)$$

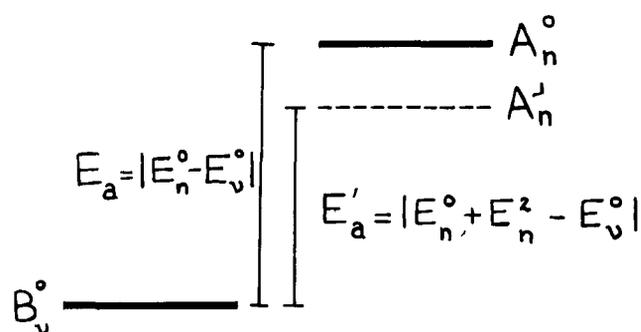


Fig. 3 - Diagrama mostrando as energias de ativação  $E_a$ ,  $E'_a$ , sem e com a participação de um catalisador, respectivamente.

de modo que a "energia de ativação"  $E_a = |E_n^0 - E_\nu^0|$ , entre os OF  $A_n^0$  e  $B_\nu^0$  fique reduzida a uma menor,  $E'_a = |E_n^0 + E_n^2 - E_\nu^0|$ , (Fig. 3). A redução desta energia de ativação implica em constantes de reação maiores, segundo Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (4)$$

ou, equivalentemente, aumenta a frequência de tunelamento entre os orbitais  $A_n^1$  e  $B_\nu^0$  dos complexos moleculares reagentes. Assim, com a redução da energia de ativação chegamos a uma correlação mais forte entre os referidos orbitais, no estado de transição. Observe, por exemplo, que segundo (4), um aumento de aproximadamente  $10^4$  na constante de reação pode ser conseguido com uma redução da ordem de  $10k_B T$  na energia de ativação. Um aumento da constante de reação da ordem de  $10^8$  (como em alguns casos de catálise enzimática) pode ser conseguido com uma redução de apenas  $18k_B T$  na energia de ativação. Note ainda que quanto mais orbitais  $C_N^0$  existirem envolvidos no processo de covalência, maiores serão as contribuições a  $\hat{H}'_2$  ocasionando maior redução na energia de ativação. As enzimas, com uma alta densidade de orbitais contribuindo a  $\hat{H}'_2$ , constituem exemplos de casos onde a citada redução deve ser muito grande. Uma alta densidade de orbitais  $C_N^0$  com  $E_N^0 \approx E_n^2 + E_n^0$  e simetrias apropriadas é ainda a razão pela qual íons complexos, incluindo aglomerados metálicos (ex.:  $Be_{22}$ ,  $Be_{36}$ , etc., nos estudos de dissociação de  $H_2$ ) - ao invés de íons isolados, agem como catalisadores. Podemos notar ainda que se  $\hat{H}'_2 \approx 0$  (i.e. muito pouca covalência catalisador-substrato envolvida), teremos  $\mu_{10}^{n\nu} \approx 0$  pois em (2) apenas  $\hat{H}'_2$  mistura orbitais de diferentes simetrias - daí a ineficiência de íons de terras raras em processos envolvendo catálise, ao contrário do que acontece com os metais de transição.

<sup>1</sup> M. A. F. Gomes, A. A. S. Gama, R. Ferreira, Chem. Phys. Lett., 53, 499, (1978)

<sup>2</sup> H. Fröhlich, Nature 228, 1093 (1970); Phys. Lett., 32A, 495, (1972)

<sup>3</sup> J. Achimowicz et. al., Phys. Lett., 60A, 383, (1977)

<sup>4</sup> M. A. F. Gomes, A. A. S. Gama, R. Ferreira, Chem. Phys. Lett., 57, 259 (1978)