

## Como a Mecânica Quântica Transformou Sonhos em Realidade

*How Quantum Mechanics Turned Dreams into Reality*

Marco Antonio Chaer Nascimento<sup>a</sup> 

As the atomic theory of matter became more established and accepted by the majority of the scientific community, chemists began to dream about the possibility of understanding the physical and chemical properties of different substances in terms of their microscopic composition. Identifying the constituent elements of a substance and their respective proportions allowed chemists to characterize it by a “chemical formula”. It did not take long for chemists to realize that substances could have different properties even though they had the same “chemical formula”. This observation led chemists to the conclusion that it was not enough to identify the constituent elements of a substance. It was essential to determine how the atoms of those elements were arranged spatially. Thus, chemists began to realize that the physical and chemical properties of a substance were closely related to its “molecular structure”. The dream now seemed less impossible and more fascinating: how to arrange a certain group of atoms spatially in order to obtain a molecule with specific physical and chemical properties? In this context, Molecular Modeling is a subject as old as post-Lavoisier chemistry. However, in addition to knowing the spatial arrangement of the atoms in a molecule, it was necessary to know how these atoms are connected, that is, what the “chemical structure” of the molecule was and what kept them “connected”. In other words, what was the origin of the “chemical bond”. The end of the century before last and the first quarter of the last century were the stage for a fantastic revolution in our knowledge of the atomic structure of matter. Benefiting from this development, chemists began to have at their disposal powerful instruments for the microscopic analysis of the macroscopic properties of chemical systems, quantum chemistry and classical and quantum statistical mechanics. Finally, in the last forty years, with the availability of personal computers and high-performance workstations, combined with high-resolution graphics terminals and sophisticated multifunctional “software”, the dream began to become reality and the development of what we now call Quantum Chemistry had an enormous impact on Chemistry. However, in order to have a clear measure of the extent of this impact, it is essential to reconstruct the environment in which Chemistry found itself at the end of the 19th century, with all its difficulties. Only then will the reader be able to understand the incredible change brought about by the application of quantum mechanics to Chemistry. This reconstruction will be done by following the evolution of three concepts that form the pillars of modern chemistry, molecular structure, chemical structure and chemical bonding.

**Keywords:** Chemical formula; molecular structure; chemical structure; chemical bonding; quantum mechanics; quantum interference.

### 1. O Desenvolvimento das Ideias Sobre a Estrutura Atômica da Matéria

#### 1.1. Os primórdios

As primeiras conjecturas sobre a estrutura atômica da matéria foram feitas pelo filósofo grego Demócrito (Demokritos, 468-370 AC), no século V AC. Um dos primeiros opositores da teoria atômica de Demócrito, Aristóteles (384-322 AC), considerava que, embora engenhosa, a ideia de que as diferenças entre as substâncias decorressem de distintos formatos e tamanhos das partículas homogêneas e indestrutíveis (átomos), constituintes de todas as substâncias, não passava de um **sonho**. Por outro lado, a ideia dos quatro elementos fundamentais: água, ar, fogo e terra, defendida por Empédocles (?-430 AC), estava muito mais próxima da nossa experiência sensorial com líquidos, sólidos, ar e fogo. “Como explicar a enorme variedade de formas encontradas nos minerais?” perguntava Aristóteles. Mais ainda, a presença de “vazios” entre as partículas individuais (átomos) de uma substância impedia, segundo Aristóteles, qualquer explicação para o movimento da matéria e, sem movimento, não haveria mudanças.<sup>1-4</sup>

Após a morte de Aristóteles, a teoria atômica foi retomada por Epicuro (Epikuros, 341-270 AC), cuja principal contribuição foi a de propor uma explicação para a possibilidade de movimento da matéria, mesmo na presença dos “vazios” atômicos. Muito mais tarde, o atomismo reaparece na

obra do romano Lucrécio (Lucrétius, 95-55 AC), “De Rerum Natura” (55 AC), sob a forma de uma exaltação poética. Naquela obra, o atomismo é invocado como uma forma de assegurar a felicidade humana pela erradicação dos medos e ansiedades engendrados pelas religiões, superstições e pela ignorância.<sup>1-4</sup>

Embora o atomismo tenha atraído muitos adeptos, a teoria dos quatro elementos fundamentais (água, ar, terra e fogo), que misturados em diferentes proporções, produziriam as diferentes substâncias conhecidas, permaneceria como base fundamental da Química até, praticamente, o século XVIII.<sup>1-4</sup>

## 1.2. Robert Boyle e a retomada do Atomismo

As ideias atomicistas começaram a ressurgir no século XVI com Giordano Bruno (1548-1600) e Francis Bacon (1561-1626). No século XVII elas foram abordadas por René Descartes (1596-1650), Isaac Newton (1642-1727) e Pierre Gassendi (1592-1655), mas foi certamente o trabalho de Robert Boyle (1627-1691) que abriu o caminho para a retomada da teoria atômica da matéria.<sup>1-6</sup>

Enquanto a Física, a Astronomia e a Medicina (Anatomia e Fisiologia) experimentaram uma grande revolução durante os séculos XVI e XVII, para a maioria dos filósofos, a Química continuava a ser uma ciência oculta ou pseudociência além dos limites da racionalidade. Isso, em parte, por conta da sua inevitável associação com a alquimia.<sup>1-6</sup>

Esta visão viria a ser alterada por Boyle, que dedicou grande parte da sua vida a atrair a atenção dos filósofos para a Química, convencendo-os tratar-se de um assunto que merecia real atenção. Para isso, Boyle empenhou-se em mostrar que o entendimento dos fenômenos químicos necessitava de uma teoria corpuscular e não das explicações tradicionais, que não mereciam a menor credibilidade. Certamente influenciado pela obra do filósofo francês Pierre Gassendi, “Philosophiae Epicuri Syntagma”, onde a filosofia Epicuriana era defendida em substituição a aristoteliana, Boyle, em 1661, publicou sua hoje famosa obra, “The Sceptical Chymist”, um ensaio crítico sobre as ideias e métodos de análise por fogo, operação básica para a teoria dos quatro elementos fundamentais.<sup>7</sup> Embora, naquela obra, haja constantes referências a átomos, partículas e corpúsculos, Boyle desempenhou um papel puramente crítico, sem oferecer nenhuma proposta concreta para substituir as ideias aristotelianas. Todavia, é importante mencionar seus estudos, realizados com extremo cuidado, sobre a destilação destrutiva da madeira, com o intuito de demonstrar que os produtos da operação não eram os quatro “elementos fundamentais”, porém substâncias bem mais complexas. Com isso, Boyle começava a destruir as bases de sustentação das antigas teorias e a abrir espaço para uma teoria atômica.<sup>1-6</sup>

Ao final do século XVII, embora o atomismo já começasse a ser aceito por parte da comunidade de químicos como uma explicação para o caráter físico da matéria, do ponto de vista prático, ele era ignorado. Faltava, sem dúvida

alguma, o conceito de elemento químico e, na falta da unidade básica de construção das moléculas, os químicos continuaram a analisar seus experimentos em termos da teoria dos quatro elementos e suas variantes. Ao rejeitar a ideia de que os “elementos básicos” pudessem ser identificados por análise ao fogo, Boyle, de certa forma, desencorajou a busca dos “blocos básicos” da Química. Por outro lado, seu trabalho colocou em marcha um processo irreversível de substituição das ideias aristotelianas e de Paracelsius por uma teoria atômica da matéria.<sup>1-6</sup>

## 1.3. A primeira grande revolução: Lavoisier e a Química Moderna<sup>2-6, 8</sup>

Embora Antoine Laurent Lavoisier (1743-94) considerasse de natureza puramente, metafísica todas as discussões a respeito da estrutura atômica da matéria - “a química deve se basear no conhecimento experimental” - seu trabalho acabou por fornecer a Dalton os ingredientes necessários para a formulação de uma teoria atômica quantitativa da matéria. Assim sendo, não poderia deixar de mencioná-lo, mesmo que brevemente, considerada a importância da sua obra, uma vez que ela contribuiu para a evolução das ideias atomísticas.

Para que se possa avaliar o impacto da modernização da Química, promovida por Lavoisier, fruto de uma profunda reestruturação dos seus princípios fundamentais e da sua linguagem, basta dizer que seria praticamente impossível, para um químico atual, entender qualquer obra de Química publicada anteriormente a Lavoisier. Entretanto, sentirmos-nos-íamos bastante confortáveis para ler sua obra “Traité élémentaire de Chimie” (1789) e as obras de outros autores, posteriormente publicadas.

Lavoisier introduziu o conceito de estado gasoso (“estado de expansão ou de vapores”) da matéria e reconheceu a possibilidade de interconversão entre os três estados. Até então, a Química era bifásica (sólidos e líquidos), sendo o ar atmosférico considerado um “elemento” constituinte de todas as substâncias, e eliminado delas por ação de outro “elemento”, o fogo. Segundo Lavoisier, as substâncias naturais poderiam ser encontradas em qualquer dos três estados, dependendo da quantidade de “calórico” a elas associadas.

Influenciado pelos trabalhos de Joseph Priestley (1733-1804) e Torbern Bergman (1735-1784), pelas observações de Pierre Bayen sobre a decomposição da “cal” de mercúrio (HgO) e com base nos resultados de suas inúmeras experiências, Lavoisier não só confirmou a hipótese de que o ar atmosférico não era um “elemento”, mas sim uma combinação de “gases”, como também demonstrou que o ar atmosférico participava das reações químicas. Durante a calcinação de metais, era a incorporação de um dos componentes do ar que causava aumento de massa do metal. Notando que este “ar respirável” era obtido na decomposição de todos os ácidos então conhecidos, e que sua presença nestes ácidos podia ser demonstrada tanto por análise como

por síntese, Lavoisier resolveu denominá-lo de “princípio acidificante” ou **oxigênio** (do grego, gerador de ácido).

Finalmente, em 1789, na sua obra “Traité elementaire de chimie”, que pode ser considerada como o ato final da grande revolução empreendida por Lavoisier, e que serviu, durante várias décadas, como livro de referência para o ensino da Química, Lavoisier reintroduziu o conceito de **elemento químico**, segundo a mesma linha de pensamento de Boyle, como sendo toda substância que não poderia ser decomposta por qualquer tipo de análise. Entretanto, Lavoisier reconheceu claramente a possibilidade de que certas substâncias aparentemente simples poderiam, na verdade, ser compostas de duas ou mais substâncias, cuja composição elementar resistia aos métodos de análise até então conhecidos.

Ironia do destino, 1789 marca o final de uma grande revolução na Química e o início de outra, a Revolução Francesa, com a destruição da Bastille, que acabou por tirar a vida de Lavoisier, condenado a morte na guilhotina, em 1794. Ao comprovar que tanto o ar quanto a água eram substâncias compostas e, ao reintroduzir o conceito de elemento químico e mostrar que a substância água era composta pelos “elementos” “oxigênio e hidrogênio”, Lavoisier não só destruía as bases de todas as antigas teorias sobre a constituição da matéria, como abria espaço para o desenvolvimento de novas teorias. Este cenário, magistralmente preparado por Lavoisier, serviu para que Dalton, alguns anos mais tarde, propusesse sua teoria atômica da matéria.

#### 1.4. A teoria atômica de Dalton<sup>2-6,8,9</sup>

A primeira teoria atômica quantitativa da matéria foi proposta por John Dalton (1766-1844) e publicada em 1808, na primeira parte de sua obra “A New System of Chemical Philosophy” (a segunda e terceira partes apareceram em 1810 e 1827, respectivamente).

A partir dos resultados de seus estudos meteorológicos, Dalton, em 1793, já se encontrava convencido de que o vapor d’água não poderia estar quimicamente combinado no ar. Mas, se a água não estava, por que estariam os demais gases quimicamente combinados? — perguntava-se Dalton. Usando o modelo de gás proposto por Lavoisier, onde as partículas de cada componente estariam cercadas de uma atmosfera de calor (calórico), Dalton foi capaz de formular uma teoria de mistura de gases (1802) e acabou por descobrir a lei das pressões parciais, que hoje leva seu nome.

Na tentativa de explicar os resultados das experiências de William Henry (1774-1836) sobre a solubilidade de gases em água, Dalton chegou a conclusão de que as diferentes solubilidades decorriam do fato de que as partículas dos diferentes gases tinham tamanhos distintos. Mas, para quantificar esta relação, seria necessário determinar a massa das partículas de cada gás e, com ela, por meio da relação  $d=m/v$ , chegar ao “tamanho” (volume) de cada uma delas. No curso desse processo, Dalton formulou sua teoria atômica, baseando-se em quatro suposições:

- I. que toda matéria era constituída por átomos, indivisíveis. Esses átomos eram também incompressíveis, mas reconhecendo a validade da hipótese de Lavoisier, Dalton considerou que eles estariam envoltos por uma atmosfera de calor (calórico), cuja quantidade dependia do estado físico (sólido, líquido ou gás) do agregado de átomos;
- II. que os átomos eram indestrutíveis e preservavam sua identidade em todas as reações químicas;
- III. que deveriam existir tantos tipos de diferentes átomos quanto de diferentes elementos químicos. Procedendo desta forma, Dalton intimamente ligou a ideia de átomo com a questão de como definir um **elemento químico**.

Mas é com a quarta suposição que Dalton demonstra toda a sua originalidade, ao estabelecer, pela primeira vez, uma ponte entre **teoria e experiência**, entre o mundo dos átomos e a nossa realidade tangível. Assim, para livrar o atomismo do seu caráter metafísico, Dalton propôs atribuir a cada átomo uma determinada propriedade, mensurável, e introduziu o conceito de **massa atômica**. Para efetuar esta transdução, ou seja, calcular a massa dessas “partículas elementares” (átomos) a partir de observações e medidas experimentais, Dalton supôs que:

- IV. as substâncias químicas seriam formadas pela união de átomos de seus elementos, em números que guardavam entre si relações simples: 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, etc.

Essas quatro suposições permitiriam a Dalton explicar a lei das proporções definidas, enunciada em 1799 por Joseph Louis Proust (1754-1826) e também as leis das proporções múltiplas e equivalentes. Entretanto, elas ainda não permitiam determinar a massa atômica, porquanto o número de átomos presentes no “átomo composto” (molécula) não era conhecido. Para resolver este problema, Dalton propôs certas regras de combinação:

- I. se dois elementos só pudessem formar um composto conhecido, ele seria binário, AB;
- II. se dois compostos pudessem ser formados, a partir de dois elementos, um seria binário e o outro ternário (A+2B ou 2A+B);
- III. no caso de três compostos, um seria binário e os outros dois ternários;
- IV. no caso de quatro compostos, um seria binário, dois ternários e um quaternário (3A+B ou A+3B).

Sabedor de que a substância água era composta de hidrogênio e oxigênio, e que esta substância era a única conhecida formada pelos dois gases (a água oxigenada só foi descoberta em 1815), Dalton supôs que os elementos formavam um composto binário:

Simbolismo de Dalton:



A análise da água, realizada por Joseph Gay-Lussac (1778-1850) revelara que 87,4 partes de oxigênio combinavam-se com 12,6 partes de hidrogênio, por peso. Dalton tomou esta razão (12,6/87,4) como sendo também a razão entre as massas individuais dos átomos de hidrogênio e oxigênio que formavam o “átomo binário” de água:

$$m_H / m_O = 12,6 / 87,4$$

Como o gás hidrogênio era a substância mais leve conhecida, Dalton adotou-o como padrão e atribui ao átomo de hidrogênio massa atômica igual a 1, o que imediatamente forneceu o valor de *ca.* 7 para a massa atômica relativa do oxigênio. Através de procedimento análogo, Dalton obteve massas atômicas relativas de vários elementos químicos (Tabela 1).

**Tabela 1.** Massas atômicas relativas de Dalton

Elemento	1803	1808	1810
Hidrogênio	1	1	1
Azoto (Nitrogênio)	4,2	5	5
Carbono	4,3	5	5,4
Oxigênio	5,5	7	7
Fósforo	7,2	9	9
Enxofre	14,4	13	13
Ferro		38	50
Zinco		56	56
Cobre		56	56
Chumbo		95	95

A teoria atômica de Dalton foi de enorme importância não só para o desenvolvimento da Química como para a ciência em geral. Para a Química em particular, ela forneceu uma base teórica a partir da qual foi possível transformá-la de uma ciência puramente empírica em uma outra, de cunho quantitativo e com poder preditivo. Errônea em vários detalhes, como hoje sabemos, sua ideia básica, de que qualquer substância é formada de partes individuais (átomos) que são preservadas nas reações químicas, continua, entretanto, central à nossa visão atual da estrutura da matéria. As leis de combinação, por Dalton enunciadas, continuam a servir como base para os cálculos estequiométricos e sua ideia de descrever o “átomo composto” (molécula) de uma substância, através de símbolos que designavam os diferentes elementos que a compunham e as respectivas proporções, significou a primeira tentativa de se representar uma substância por sua “fórmula química”.

## 2. A Evolução dos Conceitos de Fórmula Química e de Estrutura Química

Seria tarefa impossível a de tentar descrever, numa breve seção, todos os acontecimentos que, num espaço

de tempo, entre 1800 e 1874, transformaram a Química e conduziram ao desenvolvimento dos conceitos de fórmula química e de estrutura química. Portanto, sem a pretensão de esgotar o assunto, procurarei destacar, na trajetória evolutiva, os fatos, personagens e ideias mais significativas para o estabelecimento daqueles conceitos. Entretanto, é importante deixar claro, desde o início, que na busca por uma “fórmula química”, duas correntes distintas de pensamento se contrapõem. A primeira linha, que teve em Charles Gerhardt (1816-1856) seu principal representante, via a fórmula química meramente como um símbolo para classificar diferentes substâncias. Para Gerhardt, a forma como os átomos se agrupavam em uma molécula jamais seria conhecida e, portanto, a fórmula química não se prestava a **modelar** o arranjo real dos átomos numa molécula. A outra linha, defendida por Auguste Laurent (1808-1853), embora visse a fórmula química como uma peça primordialmente classificatória, acreditava que as propriedades químicas das substâncias dependiam do arranjo interno de seus átomos. Assim, ao classificar as substâncias pelas suas propriedades comuns e distintas, poderíamos ser levados a fórmulas que realmente dissessem alguma coisa a respeito do real arranjo interno dos átomos.

### 2.1. A teoria eletroquímica (ou dualística) de Berzelius<sup>2-4,8</sup>

A teoria atômica de Dalton surgiu numa época de grande excitamento na comunidade química, por conta da descoberta da pilha voltaica ou “bateria”, por Alessandro Volta (1774-1827). Este novo “instrumento analítico” passou a ser intensamente utilizado na Europa. Humphry Davy (1778-1829), utilizando-se de baterias cada vez mais potentes, e usando eletrólitos fundidos, confirmou a hipótese de Lavoisier de que a soda e a potassa não eram elementares, isolando eletroquimicamente, em 1807, os elementos sódio e potássio. Em anos subsequentes, trabalhando com compostos alcalino-terrosos, Davy isolou os elementos cálcio, estrônio e bário.

Imediatamente após a introdução da pilha de Volta, descobriu-se que a água nela contida poderia ser decomposta em seus elementos, oxigênio e hidrogênio. Em princípio, nada haveria de extraordinário nessa experiência - que serviria tão somente para reconfirmar os resultados de Lavoisier - não fosse o fato curioso de que o hidrogênio era sempre produzido na parte da pilha que Volta denomina de **polo negativo** enquanto que o oxigênio era sempre produzido no **polo positivo**. A partir desta observação, Davy realizou um grande número de experiências, com diferentes substâncias e concluiu que, em geral, substâncias combustíveis e bases tendiam a ser liberadas no polo negativo da pilha, enquanto que oxigênio e substâncias ácidas eram desprendidas no polo positivo.

Berzelius, após tomar conhecimento da teoria atômica de Dalton, foi capaz de sistematizar seus resultados, de forma a gerar um esquema de classificação das substâncias químicas, fórmulas para designá-las e uma teoria da

combinação química. Segundo Lavoisier, um ácido seria uma substância composta de um radical e de oxigênio. As experiências de Davy levaram-no a concluir que uma **base** seria uma substância composta de um metal e de oxigênio. Nos seus trabalhos, Berzelius observou que sais em solução eram decompostos, em ácidos e bases, pela passagem de corrente elétrica. Assim sendo, Berzelius supôs que, em todos os casos, um **sal** seria uma substância composta de um ácido (ou melhor, do anidrido de um ácido) e de uma base (na verdade, um óxido básico), como mostrado no esquema 1. As “**bases**” seriam atraídas para o polo negativo da pilha e, portanto, deveriam ter carga positiva. Por outro lado, os “**ácidos**” seriam atraídos para o polo positivo da pilha, devendo, portanto, ter carga negativa.

(-)	(+)
Ácido	Base
(+)	(-)
Radical + Oxigênio	Metal + Oxigênio

Esquema 1. Proposta do sal de Berzelius

A partir de seus resultados, Berzelius propôs dividir as substâncias em duas classes: eletropositivas e eletronegativas, sendo as pertencentes à primeira classe depositadas ou desprendidas no polo negativo de uma pilha, enquanto as pertencentes à segunda classe, no polo positivo da pilha. Esta polaridade foi então estendida aos elementos. O oxigênio, segundo Berzelius, seria a substância mais eletronegativa e o potássio a mais eletropositiva. Outras substâncias, como o enxofre, poderiam se comportar como positivas, em relação ao oxigênio, mas negativas em relação aos metais. De acordo com suas ideias, **as combinações químicas resultariam da atração entre espécies eletropositivas e negativas, e o calor geralmente desprendido nas reações seria resultado da neutralização das cargas**. A eletrólise, segundo Berzelius, seria o processo inverso da combinação química: as cargas elétricas, perdidas no processo de neutralização, seriam restauradas e as “duas partes” do composto apareceriam no estado livre. Em função da quantidade de carga que cada substância poderia adquirir, Berzelius construiu uma “série eletroquímica”, tendo o oxigênio como espécie mais eletronegativa, potássio como a mais eletropositiva e o hidrogênio como separador das duas classes. A disposição das várias “substâncias” nesta série eletroquímica difere muito pouco das tabelas modernas de potenciais de eletrodo. Esta série eletroquímica serviu também para que Berzelius introduzisse, em 1813, uma nova simbologia para representar as substâncias químicas. Tomando como base as iniciais dos nomes latinos dos elementos químicos, Berzelius propôs representar as substâncias pela justaposição dos símbolos dos seus elementos constituintes, acrescidos de números, como índices superiores, para indicar as quantidades relativas de cada um deles. Por exemplo,

CuO - óxido de cobre  
S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ácido “hiposulfúrico”

Os símbolos seriam dispostos, da esquerda para a direita, em ordem crescente de eletronegatividade. Só em 1834, por sugestão de Leibig, os índices superiores foram substituídos por subscritos, como nas fórmulas atuais. Começavam, então, a aparecer as primeiras **fórmulas químicas** como uma maneira de representar uma substância química indicando **seus elementos constituintes e as respectivas proporções**.

Embora a teoria de Berzelius representasse um enorme passo para o desenvolvimento de uma “química estrutural”, ela continha uma série de defeitos que ficariam mais aparentes quando da sua aplicação aos compostos “orgânicos”.

## 2.2. A classificação por radicais<sup>3,8</sup>

Para o surgimento de uma “química estrutural”, foi de fundamental importância o desenvolvimento de métodos de análise quantitativa dos compostos orgânicos. Inicialmente, esses métodos foram desenvolvidos com o intuito de determinar a composição elementar dos compostos orgânicos e suas respectivas proporções, isto é, suas **fórmulas químicas**. Entretanto, à medida que a composição de um número, cada vez maior, de compostos orgânicos, era revelada, a dificuldade de classificá-los segundo a teoria eletroquímica de Berzelius, ficava cada vez mais evidente.

Os compostos orgânicos foram inicialmente classificados simplesmente de acordo com a sua fonte principal, animal ou vegetal. Em cada uma destas classes, eles eram ainda separados de acordo com a sua principal função em ácidos, bases, gorduras, corantes, etc. Entretanto, com o desenvolvimento de métodos de análise química, cada vez mais precisos e confiáveis, passou-se a buscar, entre 1820 e 1830, maneiras de classificar as substâncias orgânicas usando critérios químicos para agrupá-las. Leopold Gmelin denominou esta primeira tentativa taxonômica de “teoria dos radicais”. No caso das substâncias de origem vegetal, os radicais conteriam os elementos **carbono e hidrogênio**, enquanto que no caso das substâncias de origem animal, os radicais conteriam **carbono, hidrogênio e nitrogênio** (esquema 2).

Vegetal (X,Y,Z) = C, H	Animal (X,Y,Z) = C, H e N
---------------------------	------------------------------

Esquema 2. Substância orgânica

Desta forma, as substâncias orgânicas teriam composição geral (XYZ) + O, sendo que os radicais poderiam ser formados em analogia com os das substâncias inorgânicas. Por exemplo,

Ácido sulfúrico: SO<sup>3</sup> + H<sub>2</sub>O

Ácido acético: (C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>)O<sup>3</sup> + HO

com o “radical” ( $C_4H_6$ ) no ácido orgânico fazendo o papel do enxofre. Esta não é a composição correta do ácido acético, como hoje sabemos.

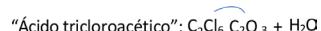
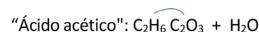
Em anos subsequentes, vários outros estudos forneceram evidências para a hipótese de que os radicais eram parte integrante (ou pré-existiam) numa variedade de diferentes substâncias. Esses estudos, e muitas outras evidências, levaram Leibig e Dumas a definir a Química Orgânica como a “química dos radicais compostos”. O objetivo futuro seria, segundo eles, identificar tais radicais, estabelecer relações entre eles e estabelecer analogias com a Química Inorgânica, visando um método geral de classificação. Entretanto, outras tantas evidências começavam a se acumular de que a teoria dos radicais, tal como proposta, necessitava ser modificada. O fenômeno do **isomerismo** foi um primeiro grande problema para o desenvolvimento de uma teoria classificatória baseada no conceito de radicais. Em 1823, Leibig e Wohler mostraram que o cianato de prata ( $AgOCN$ ) e o fulminato de prata ( $AgCNO$ ) tinham composições idênticas. Como então justificar a suposição de que os radicais seriam partes estáveis das substâncias e que não sofreriam nenhum rearranjo interno durante uma reação? Na verdade, foi Berzelius que, em 1830, não sendo capaz de detectar nenhuma diferença entre as composições dos ácidos tartáricos e misturas racêmicas, cunhou o termo isomerismo. Diante destes fatos, Laurent colocou a seguinte questão: *se radicais isômeros têm exatamente a mesma composição, teria algum significado tentar construir um sistema de classificação baseado em radicais?*

Além do problema do isomerismo, a descoberta de certas reações de “substituição” começava a abalar a formulação eletroquímica da teoria dos radicais. Dumas observou que, quando um átomo de hidrogênio era “removido” da molécula de clorofórmio sob a forma de cloreto de hidrogênio, ele podia ser substituído, na molécula original de clorofórmio, por exatamente um átomo de cloro, bromo ou até mesmo de iodo. Embora Dumas fosse extremamente cuidadoso ao denominar de “troca” a reação por ele observada, Laurent, então seu aluno, não hesitou em interpretar a reação como o resultado da **substituição** do elemento **eletropositivo**, hidrogênio, pelo elemento **eletronegativo**, cloro. Como isto seria eletroquimicamente impossível, Laurent concluiu que o dualismo eletroquímico, que fornecia a base para a classificação por radicais, deveria ser revisto.

Todos estes fatos fizeram com que Berzelius, em 1840, propusesse uma série de modificações na sua teoria original, que supunha serem todos os compostos orgânicos derivados de radicais. Na nova versão da sua teoria, Berzelius admitia que alguns radicais poderiam se “coordenar” entre si, e passou também a considerar a possibilidade de alguns radicais sofrerem alterações durante uma reação de “troca”.

Entretanto, em 1842, ou seja, somente dois anos após Berzelius ter anunciado sua nova teoria, Louis Melsens, mostrou que o ácido tricloroacético poderia ser facilmente reduzido, por ação do hidrogênio, a ácido acético! E como os dois ácidos eram claramente análogos, ou, conforme

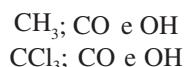
Dumas, do mesmo “tipo”, Berzelius foi forçado a reconhecer que a substituição de um elemento eletropositivo por um eletronegativo (ou vice-versa) era um fenômeno real. Porém, longe de considerar-se derrotado, Berzelius, diante deste novo fato, mostrou novamente sua grande engenhosidade ao propor que praticamente todos os compostos orgânicos seriam “copulados”, as reações de substituição ocorrendo na cópula não eletroquímica coordenada aos radicais. Assim, no ácido acético teríamos uma cópula “metila” coordenada ao anidrido do ácido oxálico, em analogia com o ácido tricloroacético:



É importante mencionar que a constituição dos radicais difere das atuais e também diferia, à época, de país para país, já que, Berzelius, Liebig e Dumas usavam diferentes massas atômicas para os elementos.

Repare que, se nestas duas fórmulas, fizermos as seguintes substituições:

$C_2H_6 \rightarrow CH_3$ ;  $C_2Cl_6 \rightarrow CCl_3$ ;  $C_2O_3 \rightarrow CO$  e  $H_2O \rightarrow OH$ , elas poderiam ser reescritas como:



que são as fórmulas estruturais modernas para estas duas moléculas! Assim, não seria exagero afirmar que, ao considerar os compostos orgânicos como sendo formados de diferentes grupos “copulados”, Berzelius estava lançando as bases da **química estrutural** moderna. Curiosamente, a busca por um sistema classificatório para as substâncias químicas, baseado em **fórmulas químicas**, acabaria por conduzir ao desenvolvimento do conceito de **estrutura química**.

### 2.3. A classificação por tipos<sup>3,8</sup>

A solução encontrada por Dumas para dar conta das reações de substituição foi a de tentar classificar as substâncias orgânicas por “tipos”. Por exemplo, os ácidos acético e tricloroacético seriam do mesmo tipo, já que apresentavam as mesmas propriedades e reações similares. Entretanto, Dumas não conseguiu estabelecer nenhum critério absoluto para definir os “tipos” químicos, e este sistema classificatório seria de pouca utilidade não fossem as contribuições de Laurent e de Gerhard.

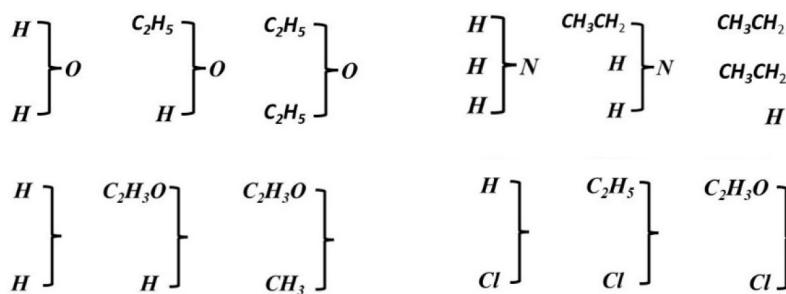
Em 1883, estudando a reação do naftaleno com cloro, Laurent descobriu que dois diferentes compostos clorados eram formados, e que um deles era isomorfo com o naftaleno. Hoje, sabemos que estes dois compostos resultam das reações de adição e de substituição. Entretanto, inspirado no fenômeno de isomorfismo, ao invés de considerar que aqueles dois compostos seriam cloretos de radicais formados pela remoção de um átomo de hidrogênio da molécula do naftaleno, Laurent os considerou como dois “novos tipos” químicos, que poderiam ser a base de duas novas classes de

compostos orgânicos. Essas ideias foram evoluindo e, em 1837, Laurent lançou a sua “teoria dos núcleos”, fortemente calcada nos seus conhecimentos cristalográficos e no fenômeno do isomorfismo. Laurent imaginou um prisma cujos oito “vértices” seriam ocupados por átomos de carbono e cujas doze “arestas” conteriam doze átomos de hidrogênio. Esta estrutura seria o “núcleo” fundamental de todos os hidrocarbonetos insaturados. A adição de um “volume” de hidrogênio, cloro ou oxigênio a uma das faces do prisma daria origem a derivados de estrutura piramidal ( $C_8H_{12} + H_2$ ), ( $C_8H_{12} + O$ ), etc. Por outro lado, se o cloro ou o oxigênio substituíssem um dos átomos de hidrogênio das “arestas”, a “estrutura” ou “forma” seria mantida e um novo “núcleo” isomórfico seria formado, por exemplo,  $C_8H_{11}Cl$ , que poderia dar origem a seus próprios compostos de adição. Neste sistema de classificação, o núcleo (na interpretação moderna, a cadeia de átomos de carbono) determinaria o grupo de compostos ao qual a substância pertenceria e também a sua reatividade.

Com uma visão completamente oposta a de Laurent, Gerhard também buscava um sistema classificatório sem, entretanto, acreditar que as fórmulas químicas pudessem vir a revelar o real arranjo interno dos átomos de uma molécula. Para Gerhard, as fórmulas não passavam de meras peças classificatórias, sem nenhum significado químico, mas que serviriam para separar as substâncias químicas em grupos de acordo com as suas propriedades. Entre 1839 e 1842, Gerhard desenvolveu uma teoria, introduzindo os conceitos de *resíduos* e de *dupla decomposição*, com a qual pretendia explicar as reações de eliminação e também as reações de troca (substituição), que tantos problemas haviam causado a Berzelius. Gerhard propôs, também, um sistema classificatório, a teoria dos “tipos”, com a qual pretendia classificar todos os compostos orgânicos como “derivados” de quatro substâncias inorgânicas: água, amônia, hidrogênio e cloreto de hidrogênio.

- i. “tipo” da água: óxidos, ácidos, bases, sais, álcoois, éteres, anidridos, sulfetos, etc.;
- ii. “tipo” da amônia: aminas, amidas, nitretos, fosfetos, etc.;
- iii. “tipo” do hidrogênio: metais, hidretos de metais, parafinas, etc.;
- iv. “tipo” do cloreto de hidrogênio: halogenetos, cianetos, etc.

Alguns exemplos deste sistema classificatório são mostrados no esquema 3.



Esquema 3. Exemplos do sistema classificatório de Gerhard

Novamente, seria importante enfatizar que as fórmulas usadas nesta representação por “tipos” não tinham qualquer significado *estrutural* para Gerhard, isto é, elas não representavam nenhum arranjo interno dos átomos de uma molécula. As fórmulas continuavam a ser vistas por Gerhard como peças classificatórias que informariam aos químicos as reações às quais as moléculas seriam provavelmente suscetíveis. Entretanto, o sistema de Gerhard abria a possibilidade de uma mesma substância ser representada por várias fórmulas diferentes. Enquanto que para Gerhard esta possibilidade não causava nenhum desconforto, para Laurent este fato era inaceitável, porquanto na sua visão cada substância deveria ter uma única fórmula. Só assim ela poderia, eventualmente, ser relacionada com a **estrutura molecular** e com as propriedades químicas da substância.

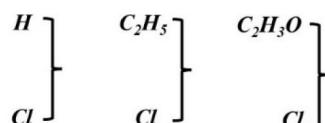
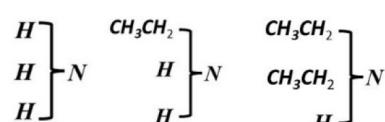
Na sua contínua busca por um sistema classificatório, Gerhard, em 1845, introduziu o conceito de série homóloga. Dois compostos subsequentes de uma série homóloga difeririam de um grupamento  $CH_2$  em suas composições químicas. Além disso, seria constantes as diferenças entre os pontos de fusão e de ebulição de dois compostos subsequentes de uma série homóloga. Quando agrupados em séries homólogas, os compostos orgânicos exibiriam as mesmas reações químicas, ou seja, bastaria conhecer o comportamento químico de um deles para se prever o comportamento de todos os outros compostos da série.

Inspirado na ideia de séries homólogas, Alexander William Williamson (1824-1904), em 1850, imaginou um processo de síntese de álcoois de cadeia maior pela substituição de um dos átomos de hidrogênio do etanol por grupamentos alquila (radicais de hidrocarbonetos, na época). Entretanto, para sua grande surpresa, ao reagir etóxido de potássio com iodeto de etila, Williamson obteve éter etílico e iodeto de potássio. De acordo com Williamson:

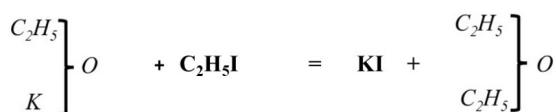
“o éter deve, portanto, conter dois radicais etila. Assim, o álcool deve ser representado pela fórmula (a), o composto de potássio pela fórmula (b):



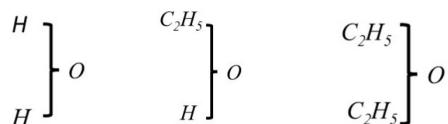
(a) (b)



e agindo sobre ele com o iodeto de etila, obtemos:

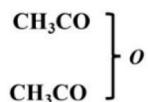


Álcool é, portanto, água na qual metade do hidrogênio é substituído por hidrogênio carburado, e éter é água na qual ambos os átomos de hidrogênio são substituídos por hidrogênio carburado".



Um ponto muito importante a ser notado é o fato de que, implícita nesta representação, está a ideia de que o átomo de oxigênio **liga**, ou **coordena**, dois diferentes átomos ou grupo de átomos da molécula. Assim, o sistema classificatório, a partir das **fórmulas químicas**, sugeria que se adotassem uma certa "ordenação" ou "organização" dos átomos de uma molécula. Este reconhecimento permitiu evoluir-se do conceito de **fórmula química** para o de **estrutura química**.

Seguindo nesta linha de raciocínio, Williamson sugeriu que anidridos de ácidos monobásicos, como o ácido acético, pudessem ser sintetizados. Até então, somente anidridos de ácidos dibásicos, como o sucínico, eram conhecidos. Na visão de Williamson, o anidrido acético, por exemplo, seria um composto do "tipo" da água, podendo ser representado como:



Esta hipótese foi confirmada experimentalmente por Gerhard, fazendo reagir cloreto de acetila com acetato de sódio anidro. Esta forma de representação dos compostos orgânicos tornou-se bastante popular na literatura, entre os anos de 1850 a 1860. Ela serviu também para prever a existência de vários compostos desconhecidos, que foram eventualmente sintetizados e caracterizados.

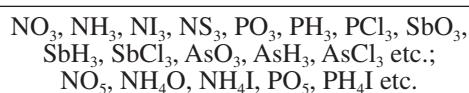
Por outro lado, este sistema de classificação permitia representar um dado composto por várias fórmulas distintas e um grande número de átomos conjugados poderia ser considerado como equivalente a um átomo de hidrogênio. Consequentemente, um composto classificado como sendo do "tipo" da água por um determinado autor, poderia também ser classificado como sendo do "tipo" do cloreto de hidrogênio, por outro autor. Por volta de 1864, cerca de 20 diferentes fórmulas para o ácido acético já podiam ser encontradas na literatura. Para aqueles que, como Laurent, acreditaram num significado mais profundo da fórmula química, esta situação era não só ridícula como inaceitável. Entretanto, este confuso sistema de representar os compostos

só pôde ser aperfeiçoado com a introdução do conceito de **valência** que, por sua vez, acabou revelando a necessidade de se representar um composto por meio da sua **estrutura química**.

### 3. Valência, Química Estrutural e Tridimensional

Os vários historiadores da Química diferem sobre a quem atribuir a primazia da introdução do conceito de valência e da formulação de uma teoria estrutural da Química, mas Frankland, Kekulé, Couper e Butlerov são unanimamente considerados partícipes do desenvolvimento dessas ideias. Como este não pretende ser um artigo de revisão histórica, irei apenas apresentar, de maneira bem sucinta, as ideias atribuídas a esses ilustres químicos que conduziram o desenvolvimento do conceito de valência e da química estrutural, sem a menor preocupação de discutir paternidades.

Frankland,<sup>10</sup> em 1852, em um trabalho sobre compostos organometálicos, notou que certos metais exibiam a tendência de formar substâncias contendo de 3 a 5 "equivalentes" de radicais orgânicos. Chamou sua atenção o fato de uma série de elementos, tais como N, P, Sb e As, formarem compostos inorgânicos exibindo esta mesma tendência, de se combinarem com 3 ou 5 "equivalentes" de outros elementos. Por exemplo:



Frankland<sup>10</sup> não ofereceu nenhuma explicação para esta simetria entre as fórmulas dos compostos organometálicos e inorgânicos, mas deixou claro que esses exemplos sugeriam, fortemente, que o "poder de combinação" de um elemento é sempre satisfeito por um número bem definido de átomos. Embora Frankland não tenha usado explicitamente o termo "valência", creio que seja válido dizer que suas observações colocaram o conceito de valência no estado embrionário.

O próximo passo na evolução deste conceito é a primeira fonte de discordia entre os historiadores. Isto porque, em 1858, tanto Kekulé<sup>11</sup> quanto Couper<sup>12</sup> apresentaram, em trabalhos independentes, a ideia da tetravalência e da capacidade dos átomos de carbono de se "ligarem". Antes de prosseguir, seria interessante ressaltar que enquanto Kekulé era adepto da teoria dos tipos de Gerhardt, Couper, ao contrário, passou grande parte do seu artigo<sup>12</sup> a contestá-la. Caberia, então, a pergunta: o que levou Kekulé a abandonar a teoria dos tipos e a embarcar na ideia da tetravalência do carbono? Deixo a discussão aos historiadores e vou direto aos fatos. Em 1855, Odling,<sup>13</sup> em um trabalho sobre a constituição dos hidrocarbonetos, mostrou que, como os átomos de H na molécula de metano são equivalentes, nenhum dos seguintes arranjos teria o menor significado:

$\text{CH}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{C}\text{H}_2$ ,  $\text{HC}\text{H}_3$ ,  $\text{C}\text{H}_4$ , o que, obviamente, contrariava as ideias de Gerhardt. Convém mencionar que Kekulé frequentou o laboratório de Williamson, em Londres, de quem Odling era aluno. Tanto Kekulé quanto Couper admitiam que em substâncias contendo mais de um átomo de carbono, esses átomos poderiam se “ligar”. A forma encontrada inicialmente por Kekulé para expressar esta possibilidade era bastante peculiar, como mostrado na Figura 1.

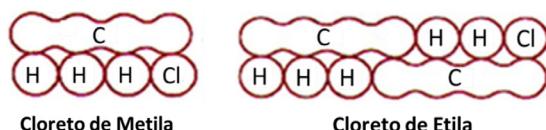


Figura 1. Estruturas propostas por Kekulé

Por outro lado, Couper<sup>12</sup> procurava representar as estruturas indicando, claramente, a conectividade entre os átomos e a tetravalência do átomo de carbono, como exemplificado pelas estruturas do álcool propílico e do ácido fórmico na Figura 2.

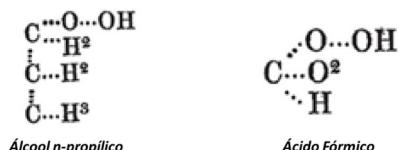


Figura 2. Estruturas propostas por Couper

É importante observar que como Couper usava o valor de 8,00 para a massa atômica do oxigênio ( $\text{C} = 12$  e  $\text{H} = 1$ ), nas suas estruturas o número de átomos de oxigênio aparecia sempre duplicado. Mais tarde, Couper passou a usar linhas cheias para “conectar” os átomos e sua forma de representar as substâncias químicas se aproximava, cada vez mais, da atual.

Entretanto, ainda havia o problema de conciliar a tetravalência do carbono com a existência de substâncias para as quais a fórmula determinada empiricamente indicava um número de átomos de hidrogênio menor do que o necessário para satisfazer a tetravalência. Este era o caso do eteno e do acetileno, substâncias já bem conhecidas e caracterizadas à época. Para Frankland isto não seria um problema, já que na sua concepção a valência de um elemento poderia ser variável, mas não para Kekulé, que acreditava ser fixa a valência do elemento. De acordo com Kekulé, o elemento nitrogênio era trivalente, como no  $\text{NH}_3$ , sua “aparente” pentavalência no composto  $\text{NH}_4\text{I}$  sendo explicada como decorrente de um complexo molecular -  $\text{NH}_3\bullet\text{HI}$ . Loschmidt e Erlenmeyer foram os primeiros a sugerir a possibilidade de ligações múltiplas entre átomos de carbonos como uma forma de “saturar” sua tetravalência.<sup>3,8</sup> Essa ideia foi então usada por Brown,<sup>3,8</sup> em 1865, para representar graficamente a estrutura de substâncias insaturadas (Figura 3), como o etileno, inicialmente com círculos ao redor do símbolo dos elementos e, posteriormente, da forma como hoje fazemos.



Figura 3. Estruturas propostas por Brown

É evidente que a discussão em torno da valência dos elementos acabou conduzindo à ideia de se representar um composto por meio da sua **estrutura química e ao desenvolvimento de uma química estrutural**. A introdução do termo “estrutura química” é o segundo grande ponto de discordia entre os historiadores. Enquanto alguns atribuem a introdução deste termo a Kekulé,<sup>14</sup> outros apontam que o termo é devido a Butlerov.<sup>15,16</sup> Há ainda aqueles que, embora atribuam a primazia a Kekulé, reconhecem que Butlerov fez uso bem mais profundo do conceito. Se o termo foi ou não cunhado por Butlerov, há bastante evidências de que Butlerov, a partir do conceito de estrutura química, reconheceu a existência de isômeros estruturais e o número teoricamente possível de isômeros para uma dada fórmula química, explicou o fenômeno de tautomerismo e percebeu como a química estrutural poderia servir como guia para a síntese de novas substâncias. No contexto do presente trabalho, gostaria de destacar que Butlerov contribuiu, de forma marcante, na direção de **transformar sonhos em realidade**, com as seguintes afirmativas:

*“Partindo do pressuposto de que cada átomo químico possui apenas uma quantidade definida e limitada de força química (afinidade) com a qual participa na formação de um composto, eu poderia chamar esse arranjo químico, ou o tipo e a maneira da ligação mútua dos átomos em uma substância composta, pelo nome de “estrutura química”.*

*“Somente uma fórmula estrutural racional é possível para cada composto. Quando as leis gerais que governam a dependência das propriedades químicas na estrutura química forem determinadas, essas fórmulas expressarão todas as propriedades do composto”.*

Com esta última afirmativa, Butlerov juntava-se ao grupo de sonhadores de Laurent e demais seguidores das suas ideias.

Restava ainda um problema a ser resolvido até que a química estrutural passasse a ser aceita por toda a comunidade de químicos. Numa série de estudos, entre 1816-1817, Biot observou que a passagem de radiação polarizada por cristais de quartzo causava rotação do plano de polarização da radiação, fenômeno que hoje denominamos de “atividade ótica”. Notou, também, que o grau de rotação dependia da espessura do cristal e do comprimento de onda da radiação incidente. Em seguida, Biot estendeu seus estudos para líquidos orgânicos e observou que vários deles se comportavam como o quartzo, embora a intensidade do

desvio e sentido – levógiro ou dextrógiro – dependessem do líquido. Em um trabalho de 1835, Biot publicou uma lista de líquidos que apresentavam atividade ótica, na sua maioria óleos e xaropes, mas, constante desta lista, estava o ácido tartárico. Como as substâncias orgânicas não estavam sob a forma cristalina, como o quartzo, Biot concluiu que a capacidade de apresentar atividade ótica deveria estar ligada à “estrutura das moléculas” dos líquidos.<sup>17,18</sup> Por volta de 1840, já se sabia da existência de dois tipos de ácido tartárico, sendo que um deles era dextrógiro e o outro opticamente inativo (que, hoje, sabemos ser o racêmico).

Em 1847, durante sua tese de doutorado, Pasteur observou que os cristais inativos do ácido tartárico eram, aparentemente, simétricos, enquanto que os ativos eram assimétricos. Concluiu, então, que a atividade ótica estaria ligada à existência de cristais assimétricos. Após preparar uma grande quantidade do cristal não ativo, observou, a olho nu, que, na verdade, o cristal inativo era composto de dois diferentes cristais, ambos assimétricos, mas que um era a imagem especular do outro. Diante disso, Pasteur concluiu que a inatividade ótica da mistura (racêmica) devia-se ao fato de a outra forma cristalina ser levógira, cancelando a atividade ótica da forma dextrógira. A existência desta assimetria, necessária para que certos compostos exibissem atividade óptica, colocava um sério problema para a química estrutural, uma vez que as estruturas químicas lineares, com ligações entre os átomos perpendiculares à cadeia central, não permitiam explicar essa assimetria. Pasteur, Kekulé e Butlerov propuseram que essa assimetria poderia resultar de um arranjo tetraédrico dos átomos da molécula ou de uma distribuição tetraédrica das valências dos átomos de carbono da molécula. Esta ideia foi brilhantemente explorada por van't Hoff,<sup>19</sup> que, numa série de artigos, a partir de 1874, usando a ideia da distribuição tetraédrica das valências do carbono, tirou a química estrutural do papel (2D) e a colocou no **espaço real, tridimensional**. Nos seus artigos, van't Hoff enunciou uma série de regras, explicou as observações de Pasteur e mostrou que: em todos os casos de atividade óptica conhecidos à época, o composto possuía carbono assimétrico, as ligações duplas e triplas, introduzidas para explicar a estrutura de olefinas, podiam ser representadas por combinações de tetraedros ao longo de arestas e faces, e, assim, explicou o misterioso isomerismo entre os ácidos maleico e fumárico (Figura 4).

Ao mostrar que para explicar certos casos de isomerismo era necessário conhecer, de forma mais definitiva, a real posição dos átomos da molécula, e que existia uma conexão direta entre o poder rotatório de uma molécula e

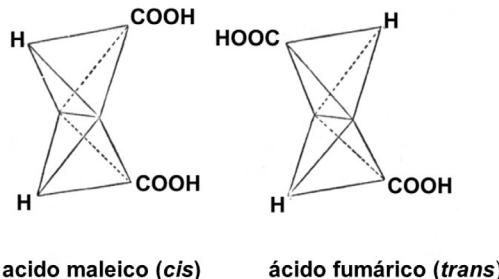


Figura 4. Estruturas propostas por van't Hoff

sua estrutura química, van't Hoff colocava, cada vez mais próximos, **sonhos e realidade**.<sup>19,20</sup>

Chegamos, então, ao final do século XIX, com o conceito de fórmula química bem estabelecido, com o conceito de estrutura química calcado na tetravalência do átomo de carbono e com fortes indícios de que as propriedades de uma substância dependiam da sua estrutura química e da real posição dos átomos da sua molécula, ou seja, da sua estrutura molecular. Esses três conceitos estão ilustrados na Figura 5, abaixo, usando nosso conhecimento atual, para a molécula de água.

Mas, restavam duas importantes perguntas a serem respondidas: como determinar a posição relativa dos átomos de uma molécula, ou seja, os parâmetros geométricos que definem sua estrutura molecular? O que mantém conectados os átomos de uma molécula ou, em outras palavras, qual a origem da ligação química? Essas perguntas só encontraram respostas após a formulação da teoria quântica, por Werner Heisenberg,<sup>21,22</sup> em 1925.

#### 4. A Mecânica Quântica entra em Cena: a Segunda Grande Revolução

As primeiras ideias sobre ligação química, embora muito elusivas, datam do final do século XIX, como vimos anteriormente. No entanto, foi somente após a descoberta do elétron, como um constituinte básico da matéria, que as tentativas de descrever como os átomos são mantidos juntos foram apresentadas. Dos chamados modelos eletrônicos da ligação química, o proposto por Lewis,<sup>23</sup> em 1916, foi de longe o mais frutífero. Segundo Lewis, uma ligação química resulta de átomos compartilhando um par de elétrons e ligações polares seriam formadas quando o par de elétrons não é igualmente compartilhado pelos átomos envolvidos na ligação. Com essas ideias simples, Lewis tentava explicar por que átomos podem formar uma ou mais ligações entre

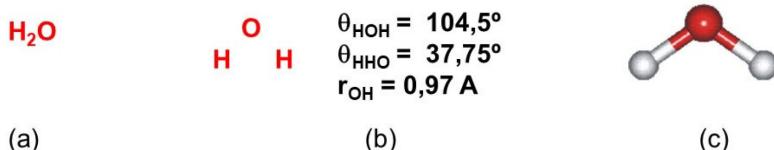


Figura 5. (a) Fórmula química da água; (b) estrutura molecular,  $\theta_{\text{ABC}}$  ângulo de ligação,  $r_{\text{AB}}$  comprimento de ligação; (c) estrutura química da molécula de água

elas, e também por que certos átomos podem se ligar a vários outros ou, em outras palavras, por que alguns átomos podem apresentar diferentes “valências”. Além disso, com suas ideias, Lewis foi capaz de estender os conceitos de ácido e base como substâncias capazes de aceitar ou doar um par de elétrons. Seu trabalho culminou com a publicação de um livro, em 1923, que se tornou um marco no assunto de valência e estrutura de moléculas.<sup>24</sup> Em seu livro, a valência de um elemento foi redefinida como o número de pares de elétrons que seu átomo pode compartilhar com outros átomos, e, aos elétrons de valência, foi atribuída a responsabilidade pela formação de ligações químicas. É importante enfatizar que Lewis desenvolveu suas ideias sem jamais considerar qualquer modelo atômico, embora, à época, o modelo de Bohr-Sommerfeld - que supunha que os elétrons se moviam em torno do núcleo atômico, em órbitas circulares e elípticas, sujeitos à certas regras de quantização - já havia produzido alguns resultados bastante satisfatórios, ao menos para átomos hidrogenóides. É importante enfatizar que os conceitos de estrutura molecular e de estrutura química não eram o foco de Lewis, que estava, tão somente, interessado em desenvolver um modelo de ligação química que lhe permitisse entender, entre outras coisas, a diferença entre eletrólitos fracos e fortes. No final do período pré-quântico, Lewis estabeleceu, portanto, o primeiro dogma sobre a natureza da ligação química:

- **Primeiro Dogma:** uma ligação química é formada quando átomos compartilham um par de elétrons

O primeiro grande passo para esta fantástica revolução foi dado por Heisenberg<sup>21</sup> num artigo onde ele expressava a ideia de que, para entender o comportamento dos átomos, teríamos de abrir mão de tentar descrever a trajetória (momento e posição) dos elétrons em torno do núcleo atômico – “*que não teríamos jamais como observar*” - e construir um modelo onde somente variáveis “observáveis” fossem consideradas. Até então, todos os modelos atômicos propostos tentavam descrever como os elétrons se moviam em torno do núcleo atômico. Eram, essencialmente, modelos mecânico-clássicos, com regras empíricas de quantização, de forma a reproduzir os resultados experimentais. Para fugir desses modelos, no lugar de momento e posição, Heisenberg desenvolveu um modelo onde as variáveis “observáveis” (por exemplo, as frequências e intensidades das transições eletrônicas, características de cada átomo) desempenhavam um papel fundamental. As equações resultantes do modelo guardavam certas peculiaridades, o que tornava a teoria de difícil compreensão para a maioria dos cientistas à época. Por exemplo, para que as frequências de transição por ele calculadas se combinassesem da mesma forma como experimentalmente observado por Ritz, Heisenberg<sup>21</sup> concluiu que as intensidades de transição deveriam ser multiplicadas numa certa ordem, fato bastante estranho, já que, no mundo clássico, a ordem dos fatores não altera o produto. Coube a Born e Jordan<sup>25</sup> reconhecerem que as

equações de Heisenberg, que determinam as intensidades de transição, podiam ser escritas como equações matriciais, o que resolveria o incomodo fato acima mencionado, uma vez que o produto de matrizes não é necessariamente comutativo, ou seja, o resultado pode sim depender da ordem dos fatores. Por esta razão, a teoria de Heisenberg passou a ser chamada de “Mecânica Matricial”. Porém, o problema de como eliminar as variáveis não observáveis, de uma maneira geral, dificultava o desenvolvimento e a aplicação da sua teoria para outros sistemas. O grande esforço empreendido por Pauli<sup>26</sup> para aplicar, com sucesso, a mecânica matricial ao problema do átomo de hidrogênio, expunha, claramente, essa dificuldade.

O segundo grande passo foi dado por Schrödinger<sup>27,28</sup> que, numa sucessão de artigos, de janeiro a dezembro de 1926, desenvolveu uma abordagem diferente da mecânica quântica, de mais fácil compreensão pela comunidade científica. Ao contrário das equações matriciais de Heisenberg, no modelo de Schrödinger, as propriedades dos sistemas quânticos eram obtidas a partir da resolução de equações diferenciais, tema bastante conhecido tanto dos matemáticos como dos físicos. No primeiro de seus artigos,<sup>27</sup> Schrödinger apresenta seu tratamento do átomo de hidrogênio e introduz sua equação “independente do tempo”, que é, de fato, uma equação de autovalor, um tipo já bem conhecido de equação e que aparece em várias outras áreas da ciência. Em artigos subsequentes, Schrödinger aplicou seu método a sistemas simples, como o oscilador harmônico, os rotores rígido e não rígido, e mostrou a equivalência entre sua “mecânica ondulatória” e a “mecânica matricial” de Heisenberg. E foi além, introduzindo sua equação dependente do tempo para lidar com perturbações dependentes do tempo. Uma coleção de seus artigos publicados durante 1926 pode ser encontrada na versão em inglês.<sup>28</sup> O nome “mecânica ondulatória” (wave mechanics, wellenmechanik) surgiu do fato de Schrödinger, por sugestão de Debye, ter usado as ideias de de Broglie<sup>29</sup> sobre a dualidade onda-partícula, no desenvolvimento do seu modelo. Essa designação caiu em desuso logo que ficou claro que as soluções das equações de Schrödinger não podiam ser interpretadas como sendo ondas associadas às partículas do sistema quântico em estudo. Adotou-se, então, o nome de Mecânica Quântica, muito mais apropriado, uma vez que a característica marcante dos sistemas quânticos, e que os diferencia dos sistemas clássicos, é o fato de grande parte de suas propriedades serem quantizadas, ou seja, só poderem assumir valores discretos.

Para muitos, o impacto da teoria quântica na Química começa com o trabalho de Heitler e London que, pela primeira vez, aplicaram a nova mecânica quântica na tentativa de descrever a formação da molécula de  $H_2$ . Eu concordaria, desde que considerássemos este trabalho como o de impacto **mais imediato**, uma vez que ele foi publicado um ano após o primeiro trabalho de Schrödinger. Entretanto, ao fazer o tratamento quântico do oscilador harmônico e dos rotores rígido e não-rígido, Schrödinger escancarava a

porta para o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas de fantástica aplicação à Química, como as espectroscopias na região de micro-ondas e do infravermelho (IV), de tunelamento e de força atômica. O tratamento do oscilador harmônico não só mostrou que as vibrações de uma molécula são quantizadas, como também que as amplitudes de vibração poderiam se estender para além dos limites clássicos (efeito túnel). Além disso, os resultados de Schrödinger indicavam que as energias de transição entre dois estados vibracionais deveriam ocorrer, principalmente, na região do IV. Com isso, Schrödinger abria a possibilidade de se “interpretar” os espectros na região do IV como decorrentes de mudanças nos estados vibracionais da molécula. Estudos posteriores, mostraram que era possível associar certas frequências observadas nos espectros de IV à presença de certos grupos funcionais da molécula. Talvez o leitor, acostumado a ver e a usar espectros na região do IV, nunca tenha se dado conta de que, sem o tratamento de Schrödinger, teríamos uma série de bandas de difícil interpretação. A existência do efeito túnel deu origem, como mencionado, às técnicas de espectroscopia de tunelamento e de força atômica, hoje indispensáveis na área de química de materiais. Além disso, uma série de efeitos cinéticos em reações envolvendo transferência de prótons, só pode ser explicada considerando-se a possibilidade de tunelamento do próton pela barreira de potencial.<sup>30</sup> A possibilidade de tunelamento do átomo de nitrogênio pelo plano definido pelos três átomos de hidrogênio da molécula de amônia, possibilitou o desenvolvimento do primeiro MASER<sup>31</sup> (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), precursor do LASER, com suas inúmeras aplicações nas mais variadas áreas da ciência e de forte impacto na Química. Da mesma forma, os resultados de Schrödinger para os rotores rígido e não-rígido, mostraram que as energias de rotação de uma molécula são quantizadas e que as energias de transição entre dois estados rotacionais deveriam ocorrer na região de micro-ondas. Dessa forma, o espectro de uma molécula na região de micro-ondas pode ser “interpretado” como oriundo de transições entre diferentes estados rotacionais da molécula. Mas, no caso do espectro nesta região, há ainda algo mais espetacular. O tratamento de Schrödinger mostra que a diferença de energia entre duas transições consecutivas no espectro está diretamente ligada a parâmetros moleculares, como os momentos de inércia que, por sua vez, estão ligados às distâncias entre os átomos da molécula! Isto quer dizer que podemos determinar a **estrutura molecular** a partir da análise do espectro de micro-ondas? Sim, é isto mesmo, e as primeiras tabelas de parâmetros geométricos (distâncias e ângulos de ligação) foram construídas a partir da análise de espectros de micro-ondas.

Neste ponto poderíamos dizer que os sonhos já se tornaram realidade, mas o tratamento do oscilador harmônico ainda nos revelaria algo inusitado. Contrariamente ao caso do movimento de rotação, onde a menor energia de rotação pode ser igual a zero, os resultados de Schrödinger

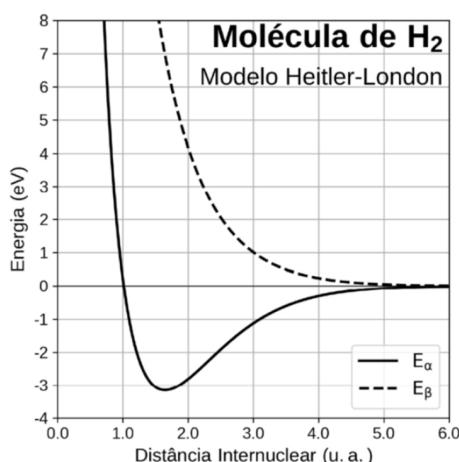
mostravam que a menor energia de vibração, para uma molécula diatômica, é igual a  $\frac{1}{2}h\vartheta_0$ , onde  $h$  é uma constante, chamada de constante de Plank, e  $\vartheta_0$  a frequência fundamental de vibração, ou seja, a de menor energia. Para uma molécula poliatômica, com  $n$  modos possíveis de vibração, esta menor energia seria dada por  $\frac{1}{2}h\sum_n\vartheta_n$ . Isto significa dizer que a molécula não pode parar de vibrar! Não há como retirar esta energia mínima da molécula, nem mesmo colocando-a em contato com um recipiente a 0 K, se isto fosse possível. Por esta razão, esta energia mínima é chamada de energia do ponto zero da molécula. Agora temos um problema: como definir estrutura molecular se os átomos da molécula estão em constante movimento?

O impacto dos trabalhos de Schrödinger sobre oscilador harmônico e rotores só se fez sentir mais tarde na Química, já que as técnicas de espectroscopia nas regiões de micro-ondas, IV e UV-Vis só começaram a ser amplamente usadas nos anos 30-40, enquanto que as de tunelamento e de força atômica só foram desenvolvidas a partir dos anos 80. Outras técnicas espectroscópicas, tais como a de Ressonância Magnética Nuclear e de Ressonância Paramagnética Eletrônica, também frutos da mecânica quântica, passaram a fazer parte do arsenal do químico a partir dos anos 60. Assim, todas essas técnicas, se não causaram **impacto imediato**, causaram **impacto tão ou mais profundo** do que o trabalho de Heitler e London, que vamos voltar a discutir.

#### 4.1. A tradução para a Mecânica Quântica do conceito de estrutura molecular e o surgimento de novos dogmas sobre a origem da ligação química

Quatro anos após o lançamento do livro de Lewis e um ano após o primeiro artigo de Schrödinger sobre o átomo de hidrogênio, Heitler e London (HL) publicaram a primeira aplicação da nova mecânica quântica à Química.<sup>32</sup> Neste artigo, considerado por muitos como o nascimento da Química Quântica, HL forneceram uma descrição quanto-mecânica da ideia de Lewis de que uma ligação química resulta de átomos compartilhando um par de elétrons. Os autores consideraram dois átomos de hidrogênio,  $H_1$  e  $H_2$ , em seus respectivos estados fundamentais (de menor energia) e aplicaram a mecânica quântica para calcular a energia do par de átomos como uma função de sua distância. Eles descobriram que à medida que os átomos se aproximavam, um sistema mais estável poderia, de fato, ser formado ( $E_\alpha$ ) em relação ao dos átomos isolados, bem como um estado repulsivo ( $E_\beta$ ), com energia sempre muito maior do que a soma da energia dos átomos isolados. A Figura 6 mostra a variação de energia (em eV) com a distância internuclear (em unidades atômicas) para esses dois estados. Figuras deste tipo são chamadas, genericamente, de superfícies de energia potencial (SEP). O sistema mais estável poderia então ser identificado com a molécula  $H_2$ , uma prova definitiva de que a mecânica quântica é capaz de

prever a formação de uma molécula a partir de seus átomos constituintes. Porém, a energia calculada no trabalho diz respeito somente à energia de movimento dos elétrons no campo dos núcleos e a de repulsão entre os núcleos dos átomos de hidrogênio. Se considerarmos a molécula no seu estado fundamental, a menor energia de rotação é igual zero, mas a de vibração tem de ser igual a  $\frac{1}{2} h \vartheta$ , ou seja, o mínimo de energia mostrado na figura não inclui esta parcela.



**Figura 6.** Variação da energia com a distância entre os átomos de hidrogênio tomando como referência (zero de energia) a soma das energias dos átomos a uma distância infinita (adaptado da ref. 32)

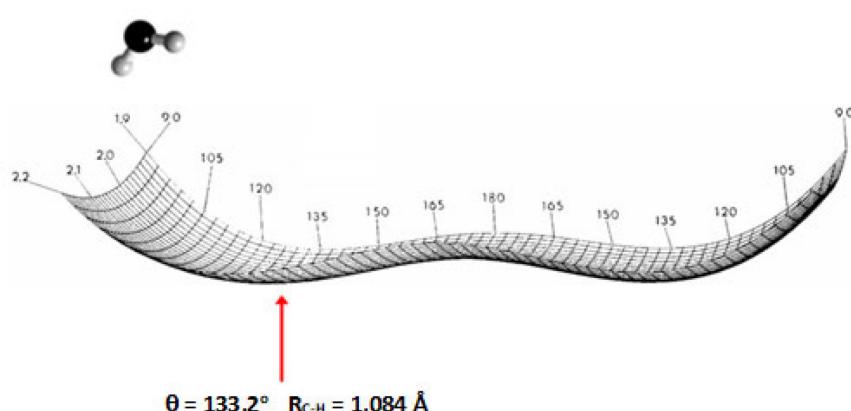
No caso de moléculas diatômicas, o único parâmetro necessário para definir sua estrutura molecular é a distância entre os dois átomos. O mínimo de energia na SEP da Figura 6 corresponde a um valor bem definido da distância internuclear, mas ao adicionarmos a parcela referente à energia de vibração, não teremos mais um valor definido de distância internuclear. Como conciliar a ideia de estrutura molecular com os resultados da mecânica quântica? Podemos resolver o problema definindo como estrutura molecular o conjunto de parâmetros geométricos associados à configuração de energia mínima na SEP da molécula. Para o caso de uma molécula triatômica, como

o  $\text{CH}_2$  por exemplo, a SEP pode ser construída variando-se o ângulo  $HCH$  para distâncias C-H fixas e depois variando-se esta distância para valores fixos do ângulo. A SEP tridimensional (energia, distância, ângulo) é mostrada na Figura 7 juntamente com os parâmetros associados ao mínimo absoluto da SEP para o estado fundamental ( $X^3\text{B}_1$ ) da molécula. Para moléculas poliatômicas não é possível representar graficamente a SEP, mas hoje dispomos de algoritmos computacionais extremamente sofisticados, que nos permitem determinar, usando a mecânica quântica, os parâmetros que definem o mínimo da SEP e, portanto, a estrutura molecular. Só precisamos nos lembrar de que os átomos não estão ocupando posições fixas no espaço, mas sim oscilando em torno de seus pontos de equilíbrio definidos a partir da SEP. Em resumo, a mecânica quântica não só nos possibilita determinar, teoricamente, estrutura molecular<sup>33</sup> como também, experimentalmente, a partir dos espectros de micro-ondas.

Voltemos, agora, ao trabalho de HL e nos perguntemos por que um estado repulsivo também poderia ser formado? Os resultados de HL mostram que o estado repulsivo resulta da aproximação dos átomos no caso em que os spins dos elétrons estão alinhados de forma que o spin total vale 1 (estado triplo), enquanto que o estado estável é formado quando os spins dos elétrons estão alinhados de forma que o spin total é nulo (estado singuleto). Desta comparação, a mecânica quântica fornece o segundo dogma sobre a natureza da ligação química:

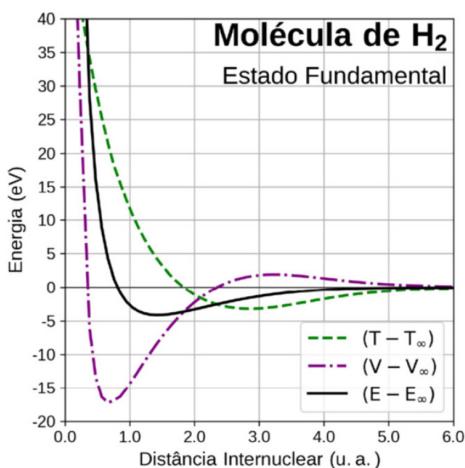
- **Segundo Dogma:** o spin eletrônico está diretamente envolvido na formação de uma ligação química

Vamos analisar a SEP da molécula de  $\text{H}_2$  sob um outro aspecto. Para isso, fizemos um cálculo<sup>35</sup> mais acurado do que o de HL.<sup>32</sup> Sabemos que a energia total pode ser decomposta em componentes cinética (T) e potencial (V). Vejamos como essas componentes se comportam à medida que os dois átomos de hidrogênio se aproximam. A Figura 8 mostra o resultado desta análise, que, claramente, permite enunciar o terceiro dogma sobre a natureza da ligação química:



**Figura 7.** Superfície de energia potencial para a molécula de  $\text{CH}_2$  no estado eletrônico fundamental (Figura reproduzida com permissão da AIP Publishing, referência 34)

- **Terceiro Dogma:** ligações químicas resultam da redução da energia potencial total do sistema



**Figura 8.** Variação das componentes cinética ( $T$ ) e potencial ( $V$ ) da energia total ( $E$ ) com a distância entre os átomos de hidrogênio, tomando como referência (zero de energia) a soma das energias dos átomos a uma distância infinita

Podemos, ainda, analisar como a densidade eletrônica total se comporta à medida que os dois átomos se aproximam. A Figura 9 mostra as densidades eletrônicas totais, clássica e quântica, para o sistema constituído de dois átomos de hidrogênio, em diferentes distâncias internucleares e também na distância de equilíbrio da molécula de  $H_2$ , obtidas no mesmo nível de cálculo usado para obter as energias na Figura 8. A densidade clássica é dada simplesmente pela superposição das densidades atômicas em cada distância internuclear.

Não é difícil concluir da Figura 9 que a ligação química se forma com aumento da densidade eletrônica na região internuclear de equilíbrio.

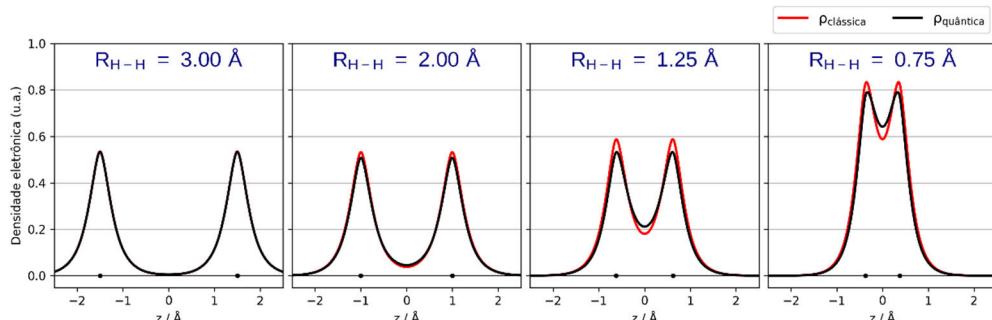
#### 4.2. Desconstruindo os dogmas

O processo de desconstrução dos três dogmas sobre a natureza da ligação química é relativamente simples, embora possa chocar o leitor, já que grande parte da comunidade dos químicos está profundamente identificada com esses

dogmas. Entretanto, a desconstrução é baseada em fatos muito claros e irrefutáveis, conforme passo a descrever. Para desconstruir os primeiro e segundo dogmas, só precisamos lembrar de que a substância mais simples que conhecemos é o  $H_2^+$ . Esta espécie é extremamente estável (energia de dissociação de 2,79 eV),<sup>36</sup> embora muito reativa. A molécula possui um só elétron, o que contraria o primeiro dogma já que a ligação é formada sem compartilhamento de elétrons. Esta mesma molécula basta para desconstruir também o segundo dogma, já que o spin do elétron é irrelevante para a formação da ligação. Embora estejamos usando a molécula de  $H_2^+$  neste processo de desconstrução, é importante notar que, ao longo dos anos, várias outras moléculas apresentando ligações de 1 elétron foram observadas<sup>37-39</sup> e analisadas teoricamente.<sup>40</sup>

A desconstrução do terceiro dogma exige um pouco mais de atenção, porquanto ela decorre da incompatibilidade da análise com base na decomposição da energia total nas componentes cinética e potencial, com a análise baseada na densidade eletrônica. Antes de prosseguir, enfatizo que não há nada de errado com o cálculo realizado para obter a SEP mostrada na Figura 8, mas com a interpretação dos resultados. À medida que os átomos se aproximam, a energia de repulsão eletrônica,  $V_{ee}$ , bem como a energia de repulsão nuclear,  $V_{nn}$ , aumentam. Além disso, para deslocar a densidade eletrônica de regiões próximas aos núcleos para a região de ligação, é preciso trabalhar contra o potencial de Coulomb, que tende a manter os elétrons próximos aos núcleos, o que implica que esse processo também aumenta  $V_{en}$  e, consequentemente, não pode contrabalançar o aumento de  $V_{ee}$  e  $V_{nn}$ . Portanto, o segundo dogma é totalmente incompatível com a conclusão baseada na análise da densidade eletrônica. Essa incompatibilidade é uma indicação clara de que a análise baseada na decomposição da energia, em seus termos de energia cinética total e energia potencial total, é inapropriada para o entendimento da natureza da ligação química.

Parece que estamos de volta à estaca zero e a questão permanece: qual é a natureza da ligação química? Para responder a esta pergunta é preciso lembrar de que as moléculas são entidades quânticas, ou seja, sua existência não pode ser classicamente prevista. Portanto, deve haver um



**Figura 9.** Densidades eletrônicas totais, clássica (vermelho) e quântica (preto), da molécula de  $H_2$  em diferentes distâncias internucleares e na distância de equilíbrio (0,75 Å). Os dois pontos ao longo do eixo das abscissas marcam a posição dos núcleos dos átomos de hidrogênio

efeito quântico responsável pela formação de uma ligação química. Mas qual efeito?

#### 4.3. A busca por um efeito quântico

O primeiro a abordar esse problema foi Ruedenberg.<sup>41</sup> Em um artigo de 51 páginas, extremamente elegante, mas de difícil compreensão, Ruedenberg propôs uma nova forma de particionar a energia total da molécula, que acabou conduzindo a identificação do efeito quântico responsável pela formação da ligação química, e propôs expressões para o cálculo da contribuição deste efeito para a formação e estabilidade da ligação. Creio que, em função da complexidade do artigo, suas conclusões permaneceram desconhecidas por grande parte da comunidade dos químicos.

Gostaria de mostrar que as mesmas conclusões podem ser alcançadas, de uma forma muito mais simples, primeiro identificando o fenômeno quântico responsável pela ligação química e, em seguida, tentando analisar como esse efeito contribui para a estabilização da molécula, ou seja, para a formação de uma ligação química. Fazendo o caminho inverso ao de Ruedenberg, esse tipo de análise fornece uma visão muito mais profunda da natureza da ligação química e nos permite estender esse conceito além de seus limites clássicos.<sup>42,43</sup>

O ponto de partida de nossa análise é o famoso experimento da dupla fenda mostrado na Figura 10. Se fôtons ou elétrons são enviados através da fenda 1 (com a fenda 2 fechada), a distribuição de intensidade para elétrons que chegam em diferentes pontos do anteparo é representada pela curva  $P_1$ . Similarmente, a curva  $P_2$  representa o mesmo quando as partículas quânticas são enviadas através da fenda 2 com a fenda 1 fechada. Classicamente, se o experimento for repetido com ambas as fendas abertas, a intensidade total seria apenas a soma  $P_1 + P_2$ . Entretanto, isso não é o que se observa experimentalmente, como mostrado à direita da Figura 10. Para entender essa diferença de comportamento, vamos relembrar a hipótese feita por de Broglie<sup>29</sup> sobre a

dualidade onda-partícula, confirmada experimentalmente por Davisson e Germer.<sup>44</sup> De acordo com de Broglie, qualquer partícula quântica (um elétron, por exemplo) que se desloca com momento linear  $p$  tem a ela associada uma onda com comprimento de onda  $\lambda$  tal que  $\lambda = h/p$ . Da mesma forma, um fôton de comprimento de onda  $\lambda$  tem a ele associado um momento linear  $p$ . Assim, se usarmos o comportamento ondulatório do elétron, poderemos analisar o experimento da dupla fenda independentemente de estarmos usando fôtons ou elétrons.

A expressão mais simples para uma onda se deslocando na direção do anteparo pode ser escrita como  $\Psi = \phi e^{i\omega t}$ , onde  $\phi$  é a amplitude e  $\omega$  a frequência de oscilação. A intensidade da onda num ponto qualquer do anteparo é proporcional ao quadrado da amplitude,  $|\phi|^2$ . Portanto, caso fôtons e elétrons se comportassem classicamente, a intensidade em cada ponto do anteparo, com as duas fendas abertas, seria dada por  $P_{12} = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2$ , resultado completamente distinto do observado. Entretanto, o mais surpreendente é que o resultado correto pode ser obtido somando-se as amplitudes para cada evento separado antes de elevar ao quadrado:  $P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2$  e expressando o resultado como apresentado na Equação 1:

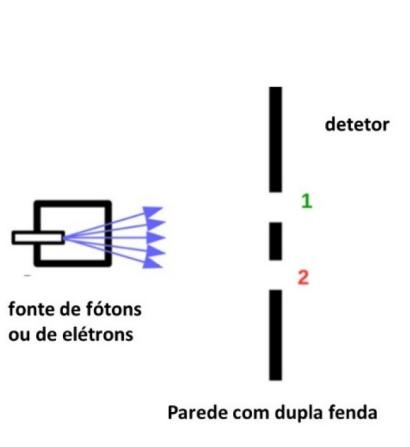
$$P = |\phi_1 + \phi_2|^2 = \underbrace{\phi_1^2 + \phi_2^2}_{\text{Clássico}} + \underbrace{2\phi_1\phi_2}_{\text{Interferência}} \quad (1)$$

Por que? Não sabemos, mas é assim que a natureza funciona.

Os dois primeiros termos do lado direito da Equação 1 representam o resultado clássico, enquanto o terceiro termo é um efeito de interferência quântica. É importante enfatizar que quanto mais próximas as frequências (energias) dos fôtons ou a energia dos elétrons, mais intenso é o efeito de interferência.

Nesta altura, o leitor deve estar se perguntando o que isto tudo tem a ver com ligação química. Caso o leitor já tenha alguma familiaridade com mecânica quântica sugiro, neste ponto, que consulte a referência 43, onde o tratamento mais

#### APARATO EXPERIMENTAL



#### RESULTADOS

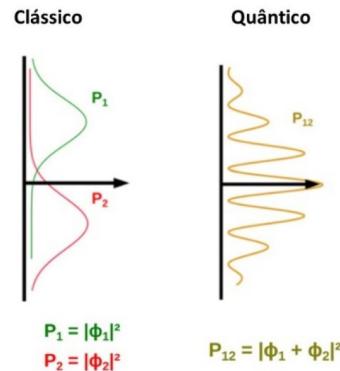


Figura 10. Difração de fôtons ou elétrons

completo é apresentado. Aqui vamos seguir um tratamento alternativo, visando uma audiência não especializada, reexaminando o resultado que obtivemos para a densidade eletrônica (Figura 9). A densidade eletrônica na molécula de  $H_2$  também está associada ao quadrado da amplitude (que, na Química, chamamos de função de onda) e isto sugere que talvez pudéssemos expressá-la da seguinte maneira (Equação 2):

$$\rho_{total} = \rho_{clássica} + \rho_{interferência} \quad (2)$$

A parcela clássica é simplesmente a superposição das densidades dos átomos a cada distância internuclear e não concentra densidade suficiente na região internuclear para estabilizar a molécula, ou seja, para garantir a formação de uma ligação química. Vejamos o que obteríamos se, da densidade total, subtraíssemos a contribuição clássica.

O resultado desta operação está mostrado na Figura 11a onde vê-se, claramente, que a componente  $\rho_{INT}$  desloca densidade eletrônica de regiões próximas aos núcleos dos átomos para a região de ligação, aumentando a densidade na região internuclear. Previamente (Figura 9), tínhamos indicação de que a formação da ligação química ocorria com um aumento da densidade eletrônica na região internuclear, relativa à densidade clássica, as expensas da densidade próxima aos núcleos, sendo este aumento causado por algum efeito quântico. Da Figura 11a podemos concluir que este efeito é a **interferência quântica**.

O próximo ponto a ser examinado é como esse efeito de interferência contribui para a estabilização do sistema (molécula  $H_2$ ). É razoável supor que, da mesma forma que a densidade eletrônica total pode ser decomposta em componentes clássica e de interferência, a energia total também possa ser escrita sob a forma:  $E[tot] = E[QC] + E[INT]$ , onde QC é a parcela da energia quanto-mecânica total que tem interpretação clássica, embora seja calculada quanticamente. A hipótese é verdadeira e o leitor pode encontrar o tratamento completo na referência 43, onde

$E[INT]$  pode ser escrita como (Equação 3):

$$E_{INT}(S) = \frac{\varepsilon(S) - S^2 E[QC]}{1 + S^2} \quad (3)$$

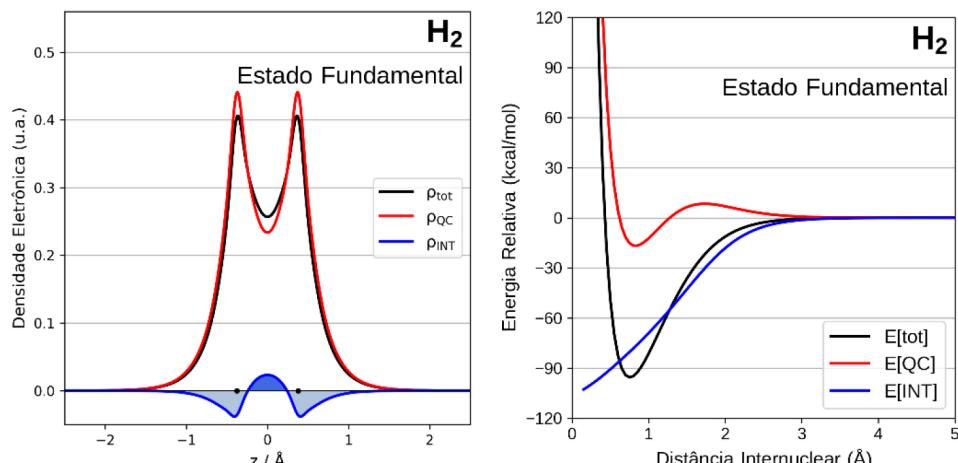
onde  $S$  é uma medida da interferência quântica e  $\varepsilon(S)$  é tal que  $\lim_{S \rightarrow 0} \varepsilon(S) = 0$ . Ou seja, na **ausência de interferência** ( $S = 0$ ),  $E[tot] = E[QC]$  e **não há formação da ligação química**. A Figura 11b mostra, claramente, que é a componente de interferência a responsável pela formação do poço de potencial que garante a estabilidade da molécula de  $H_2$  em relação aos dois átomos isolados.

Seria este resultado geral? Nos últimos 15 anos temos buscado mostrar a generalidade desses resultados, examinando um grande número de moléculas, diatômicas e poliatômicas, apresentando os mais diversos tipos de ligação química. Vários trabalhos foram publicados e, para o leitor mais interessado, recomendo a referência 43, onde vários exemplos são mostrados e discutidos. Os resultados têm sido extremamente consistentes e nos permitem tirar as seguintes conclusões a respeito do papel da interferência quântica:<sup>43</sup>

- a) a ligação química é uma manifestação do fenômeno de interferência quântica, responsável pela formação de todos os tipos de ligação, independentemente do número de átomos ou de elétrons envolvidos e da natureza dos átomos;
- b) do ponto de vista da energia do sistema, a interferência se manifesta como uma redução da energia cinética de interferência à medida que os átomos se aproximam;
- c) a interferência também é responsável pelo aumento da densidade eletrônica na região internuclear à medida que a ligação química é formada.

## 5. E os Sonhos se Tornaram Realidade

A celebração do Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quântica decretada pela ONU, nos abriu a



**Figura 11.** (a) Densidade eletrônica total e componentes clássica e de interferência para a molécula de  $H_2$  na distância internuclear de equilíbrio; (b) variação da energia total e das componentes clássica e de interferência com a distância internuclear.

possibilidade de divulgar o fantástico impacto da mecânica quântica na Química. Seria impossível, em um só artigo, explorar todos os diferentes avanços na Química, conseguidos através do uso das ferramentas disponibilizadas pelo desenvolvimento da mecânica quântica. Optamos por analisar a evolução dos conceitos de estrutura molecular, estrutura química e de ligação química, uma vez que, por formarem os pilares da Química Moderna, permeiam por toda a Química e são constantemente usados pela comunidade de químicos, com reflexos também em outras áreas da ciência (física, biologia, astronomia etc). Se Laurent e Butlerov fossem vivos, teriam o imenso prazer de ver seus sonhos transformados em realidade. Talvez ficassem um pouco desapontados pelo fato de que, como vimos, as posições relativas dos átomos de uma molécula não serem fixas, o que não nos impede de definir uma estrutura molecular.<sup>33</sup> Porém, ficariam, certamente, muito felizes em saber que a mecânica quântica nos permite calcular a estrutura química de uma molécula, calcular suas propriedades e relacioná-las com a sua estrutura. Além disso, a partir de um vasto conjunto de resultados hoje conhecidos, também nos permite desenhar moléculas que apresentam certas propriedades desejadas, ou seja, propor estruturas químicas que conferem às moléculas as propriedades desejadas. E, para completar, a mecânica quântica também nos permitiu entender por que átomos podem se ligar para formar moléculas, ou seja, qual a natureza da ligação química.

Há ainda muitas coisas por vir e a nanociência e a nanotecnologia, calcadas nos princípios da mecânica quântica, têm permitido desenvolver dispositivos moleculares extremamente sofisticados e novos materiais com propriedades específicas. Entre os vários exemplos podemos citar dispositivos termodinâmicos quânticos,<sup>45</sup> dispositivos fotovoltaicos,<sup>46</sup> sensores para as mais diversas finalidades,<sup>47-48</sup> OLEDs,<sup>49</sup> eletrodos para eletrocatalise,<sup>50</sup> catalisadores com propriedades específicas,<sup>51-52</sup> materiais com retardância de chama,<sup>53-54</sup> materiais para captura de CO<sub>2</sub>,<sup>55</sup> entre muitas outras aplicações. E, quando me é perguntado: qual o limite disso tudo?, a resposta que sempre custumo dar é a seguinte: o limite é nossa imaginação, afinal, não há por que parar de sonhar.

## Agradecimentos

O autor agradece aos Professores Itamar Borges Jr., Pierre Mothé Esteves e Luciano Tavares da Costa, editores da Edição Especial da RVq em comemoração aos 100 anos da Mecânica Quântica, pelo convite para contribuir para esta publicação. Agradece, também, ao CNPq (307924/2019-0), a FAPERJ (E-26/203.965/2024) e a CAPES (Código de Financiamento 001) pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Maar, J. H.; *Pequena História da Química: Primeira Parte. Dos primórdios a Lavoisier*, Papa Livro: Florianópolis, 1999.
2. Partington, J. R.; *A Short History of Chemistry*, Dover: New York, 1989.
3. Brock, W. H.; *The Norton History of Chemistry*, W. W. Norton & Company, Inc.: New York, 1993.
4. Salzberg, H. W.; *From Caveman to Chemist, Circumstances and Achievements*, American Chemical Society: Washington-DC, 1991.
5. Aragão, M. J.; *História da Química*, Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2008.
6. Bensaude-Vincent, B.; Stengers, I.; *A History of Chemistry*, Harvard University Press: Cambridge, Massachusetts, 1996.
7. Boas, M.; An early version of Boyle's: Sceptical Chymist. *Isis* **1954**, 45, 153. [[Crossref](#)]
8. Maar, J. H.; *História da Química: Segunda Parte. De Lavoisier ao Sistema Periódico*, Papa Livro: Florianópolis, 2011.
9. Thackray, A. W.; The emergence of Dalton's atomic theory: 1801-08. *The British Journal for the History of Science* **1966**, 3, 1. [[Crossref](#)]
10. Frankland, E.; On a new series of organic bodies containing metals. *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)* **1852**, 142, 417. [[Crossref](#)]
11. Hiebert, E. N.; The experimental basis of Kekulé's valence theory. *Journal of Chemical Education* **1959**, 36, 320. [[Crossref](#)]
12. Couper, A. S.; On a new chemical theory. *Philosophical Magazine Series 4* **1858**, 16, 104. [[Crossref](#)]
13. Odling, W. M.; On the constitution of the hydrocarbons. *Proceedings of the Royal Institution of Great Britain* **1855**, 2, 63.
14. Rocke, A. J.; Kekulé, Butlerov, and the historiography of the theory of chemical structure. *The British Journal for the History of Science* **1981**, 14, 27. [[Crossref](#)]
15. Butlerov, A. M.; On the chemical structure of substances. Tradução do artigo original por Kluge, F. F.; Larder, D. F. *Journal of Chemical Education* **1971**, 48, 289. [[Crossref](#)]
16. Leicester, H. M.; Contributions of Butlerov to the development of structural theory. *Journal of Chemical Education* **1959**, 36, 328. [[Crossref](#)]
17. Lowry, T. M.; Optical Rotatory Dispersion: A Tribute to the Memory of Biot (1774–1862). *Nature* **1926**, 117, 271. [[Crossref](#)]
18. Leclercq, F.; Arago, Biot and Fresnel elucidate circular polarization. *Revue d'histoire des Sciences* **2013**, 66-2, 1. [[Link](#)]
19. van't Hoff, J. H.; Sur les formules de structure dans l'espace. *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles* **1874**, 9, 445.
20. Snelders, H. A. M.; The reception of J. H. van't Hoff's theory of the asymmetric carbon atom. *Journal of Chemical Education* **1974**, 51, 2. [[Crossref](#)]
21. Heisenberg, W.; Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Physik* **1925**, 33, 879. [[Crossref](#)]
22. Heisenberg, W.; Zur Quantentheorie der Multiplettstruktur und der anomalen Zeeman-Effekte. *Zeitschrift für Physik* **1925**, 32, 841. [[Crossref](#)]
23. Lewis, G. N.; The atom and the Molecule. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, 38, 762. [[Crossref](#)]
24. Lewis, G. N.; *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, 1923.

25. Born, M.; Jordan, M. P.; Zur Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1925**, *34*, 858. [\[Crossref\]](#)
26. Pauli, W.; Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **1926**, *36*, 336. [\[Crossref\]](#)
27. Schrödinger, E.; Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* **1926**, *79*, 361. [\[Crossref\]](#)
28. Schrödinger, E.; *Collected Papers on Wave Mechanics*, Blackie & Son Ltd.: London, 1928.
29. de Broglie, L.; Recherches sur la Théorie des Quanta. *Annales de Physique* **1925**, *10*, 22. [\[Crossref\]](#)
30. Bell, R. P.; *The Tunnel Effect in Chemistry*, University Press: Cambridge, 1980.
31. Gordon, J. P.; The theory of the optical maser (laser). Em Lasers and Light: Readings from Scientific American, edited by Schawlow, A. L., published by Freeman, W. H. and Co. San Francisco, 1969.
32. Heitler, W.; London, F.; Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *44*, 455. [\[Crossref\]](#)
33. É importante mencionar que uma SEP (superfícies de energia potencial) só pode ser construída caso a aproximação de Born-Oppenheimer se aplique para a molécula em questão. Esta aproximação implica em que podemos tratar, separadamente, os movimentos eletrônicos e nuclear. Felizmente, na grande maioria dos casos de interesse, esta aproximação é válida, o que nos permite definir estrutura molecular. Uma discussão sobre esta aproximação e seus limites de validade pode ser encontrada em qualquer livro introdutório de Química Quântica.
34. O’Neil, S. V.; Schaefer III, H. F.; Bender, C. F.;  $C_{2v}$  Potential Energy Surfaces for Seven Low-Lying States of  $CH_2$ . *The Journal of Chemistry Physics* **1971**, *55*, 162. [\[Crossref\]](#)
35. O cálculo da SEP foi realizado usando uma função *Spin-Coupled Generalized Valence Bond* (SCGVB), com a base cc-pV5Z.
36. Huber, P.; Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand: New York, 1979.
37. Moret, M-E.; Zhang, L.; Peters, C. J.; A Polar Copper–Boron One-Electron -Bond. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3792. [\[Crossref\]](#)
38. Chan, K.; Ying, F.; He, D.; Yang, L.; Zhao, Y.; Xie, J.; Su, J. H.; Wu, B.; Yang, X. J.; One-Electron (2c/1e) Tin $\cdots$ Tin Bond Stabilized by *ortho*-Phenylenediamido Ligands. *Journal of the American Chemical Society* **2024**, *146*, 2333. [\[Crossref\]](#)
39. Shimajiri, T.; Kawaguchi, S.; Suzuki, T.; Ishigaki, Y.; Direct evidence for a carbon–carbon one-electron -bond. *Nature* **2024**, *634*, 347. [\[Crossref\]](#)
40. de Sousa, D. W. O.; Chaer-Nascimento, M. A.; Are One-Electron Bonds Any Different from Standard Two-Electron Covalent Bonds? *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 2264. [\[Crossref\]](#)
41. Ruedenberg, K.; The Physical Nature of the Chemical Bond. *Reviews of Modern Physics* **1962**, *34*, 326. [\[Crossref\]](#)
42. Chaer-Nascimento, M. A.; The Nature of the Chemical Bond. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 245. [\[Crossref\]](#)
43. Cardozo, T. M.; de Sousa, D. W. O.; Fantuzzi, F.; Chaer-Nascimento, M. A.; The Chemical Bond as a Manifestation of Quantum Interference: Theory and Applications of the Interference Energy Analysis Using SCGVB Wave Functions”. In: Yanes, M., Boyd, R. (Orgs.). *Comprehensive Computational Chemistry*, 1a ed., Elsevier Inc., 2024, 552-588.
44. Davisson, C.; Germer, L. H.; The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel. *Nature* **1927**, *119*, 558. [\[Crossref\]](#)
45. Myers, N. M.; Abah, O.; Deffner, S.; Quantum thermodynamic devices: From theoretical proposals to experimental reality. *AVS Quantum Science* **2022**, *4*, 027101. [\[Crossref\]](#)
46. Lv, M.; Huang, J.; Luo, X.; Yu, S.; Wang, X.; Wang, Z.; Pan, F.; Zhang, B.; Ding, L.; Advances in anode interfacial materials for organic solar cells. *Aggregate* **2024**, e544. [\[Crossref\]](#)
47. Morsy, M.; Gomaa, I.; Mokhtar, M. M.; Elhaes, H.; Ibrahim, M.; Desing and implementation of humidity sensors based on carbon nitride modified with graphene quantum dots. *Nature - Scientific Reports* **2023**, *13*, 2891. [\[Crossref\]](#)
48. Ding, Y.; Yang, Y.; Aras, O.; An, F.; Zhou, M.; Chai, Y.; Development and Application of Organic Sonosensitizers in Cancer Therapy. *Aggregate* **2025**, *6*, e70032. [\[Crossref\]](#)
49. Wei, Q.; Fei, N.; Islam, A.; Lei, T.; Hong, L.; Peng, R.; Fan, X.; Chen, L.; Gao, P.; Ge, Z.; Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800512. [\[Crossref\]](#)
50. Kim, D.; Surendran, S.; Im, S.; Lim, J.; Jin, K.; Nam, K. T.; Sim, U.; Biomimetic  $Fe_7S_8$ /Carbon electrocatalyst from [FeFe]-Hydrogenase for improving pH-Universal electrocatalytic hydrogen production. *Aggregate* **2023**, *5*, e444. [\[Crossref\]](#)
51. Bruix, A.; Margraf, T.; Andersen, M.; Reuter, K.; First-principles-based multiscale modelling of heterogeneous catalysis. *Nature Catalysis* **2019**, *2*, 659. [\[Crossref\]](#)
52. Patrascu, M. B.; Pottel, J.; Pinus, S.; Bezanson, M.; Norrby, P. O.; Moitessier, N.; From desktop to benchtop with automated computational workflows for computer-aided design in asymmetric catalysis. *Nature Catalysis* **2020**, *3*, 574. [\[Crossref\]](#)
53. Martins, R. C.; Rezende, M. J. C.; Chaer-Nascimento, M. A.; Nascimento, R. S. V.; Ribeiro, S. P.; Synergistic Action of Montmorillonite with an Intumescant Formulation: The Impact of the Nature and the Strength of Acidic Sites on the Flame-Retardant Properties of Polypropylene Composites. *Polymers* **2020**, *12*, 2781. [\[Crossref\]](#)
54. Ribeiro, S. P. S.; Martins, R. C.; Barbosa, G. M.; Rocha, M. A. F.; Landersmann, A.; Chaer-Nascimento, M. A.; Nascimento, R. S. V.; Influence of the zeolite acidity on its synergistic action with a flame-retarding polymeric intumescant formulation. *Journal of Materials Science* **2019**, *55*, 619. [\[Crossref\]](#)
55. Barbosa, A. C. P.; Esteves, P. M.; Chaer-Nascimento, M. A.; Paving the Way for the Molecular-Level Design of Adsorbents for Carbon Capture: A Quantum-Chemical Investigation of the Adsorption of  $CO_2$  and  $N_2$  on Pure-Silica Chabazite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 19314. [\[Crossref\]](#)