

QUÍMICA E MECÂNICA QUÂNTICA: RELAÇÃO ENTRE A ESTRUTURA LÓGICA DA QUÍMICA E A REALIDADE MOLECULAR *

Leonello Paoloni

*Grupo Di Chimica Teorica
Università Di Palermo
Via Anchirafi 20, 90123 - Palermo, Italia*

(Recebido em 20/09/80)

1. A SIGNIFICAÇÃO DO DISCURSO SOBRE A QUÍMICA

A curiosidade de saber como estão feitas todas as coisas, de saber o que existe além do que os nossos sentidos conseguem perceber, está na origem da Química, setor das ciências naturais com um caráter e uma história bem definidos. Ela tem contribuído, para o bem e para o mal, na formação do mundo onde vivemos. O lugar que a Química ocupa na sociedade moderna é uma condição objetiva que impõe pelo menos duas necessidades sociais: conhecimentos e participação. Entender a que ponto chegamos e onde estamos indo é uma exigência de todos, não somente dos químicos. Conhecer e compreender de quais problemas a Química se ocupa e como procura resolvê-los é uma condição essencial para a própria existência de uma sociedade democrática, na qual todos participam responsabilmente das decisões que atingem a vida de todos.

O motivo condutor do discurso será a relação entre a realidade material percebida pelos sentidos e a imaginação criadora do homem.

Descriverei sucintamente esta longa história, feita de verdades pressentidas e demonstradas, de erros corrigidos e superados. Uma história semelhante à de tantas outras aventuras humanas, que tem um grande e permanente valor educativo.

O trabalho do homem proveniente de uma relação criativa com a realidade material tem origens longínquas, na nossa pré-história. Não temos textos escritos que possam documentar como se descobriram o bronze (primeiro metal sintético) e o ferro, que dão seu nome a épocas passadas mal definidas na sua duração e na sua localização geográfica. Os fragmentos do "Poema Físico" de Empédocles¹ que chegaram até nós são testemunhas de observações que possuem uns três milênios de antiguidades: todos os corpos naturais submetidos a esquentamento se decompõem liberando uma parte volátil aeriforme, destilando uma fração aquosa e deixando um resíduo de aspecto terroso. Os corpos combustíveis comportam-se do mesmo modo, além disso neles o calor "libera" a "matéria de fogo" que eles contêm.

Estas observações foram o fundamento da doutrina dos quatro elementos (ar, água, terra, fogo) que durante milênios constituiu o guia conceitual das tecnologias usadas pela humanidade até todo o século XVIII. Essa doutrina interpretava as informações derivadas dos sentidos (que sugeriam, por exemplo, distinguir os líquidos segundo

águas, azeites e fleumas), e a confiança depositada em tais informações era tão grande que um homem da estatura intelectual de Newton dedicou mais de trinta anos da sua vida ao estudo sistemático dos resultados alquímicos dos séculos precedentes².

O problema da composição dos corpos baseada nos dados perceptivos ficou sem resolver até que Lavoisier elaborou uma definição operativa de elemento. Somente o corpo que não pode ser decomposto ulteriormente recebe a qualificação de elementar. É neste quadro conceitual que adquirem um profundo valor cognoscitivo as experiências de Lavoisier que decompõem a água em hidrogênio, e aquelas que demonstraram que o ar é uma mistura de dois gases, nitrogênio e oxigênio.

A história da relação entre a percepção sensível e a imaginação criativa para satisfazer a nossa curiosidade "sobre a natureza das coisas" (Lucrecio) assinalou uma etapa decisiva em 1874. As reflexões de van't Hoff e de Le bel transformaram as fórmulas estruturais, que passaram de uma representação simbólica das observações químicas para uma imagem de objetos reais. Desde então a química, que hoje chamamos de clássica, teve uma doutrina rigorosamente definível no âmbito da filosofia natural.

A crise dessa doutrina foi marcada nos anos 30 pelos sucessos da mecânica quântica e da difração dos raios X. Com eles a estrutura molecular ficou sendo uma observável física e na realidade histórica concreta durou até os anos 50. E hoje também a nova lógica está em crise, pois a molécula deve ser considerada como ente dinâmico e, portanto, a Química já não é somente a ciência da estrutura molecular, e sim a ciência das transformações dessa estrutura.

2. A DOCTRINA DA QUÍMICA CLÁSSICA

2.1 - Se examinarmos o conteúdo da Química no quadro de suas vicissitudes históricas, é possível estabelecer uma distinção bastante nítida entre a componente doutrinária e a componente tecnológica. Por exemplo, a definição operativa de peso atômico dada por Cannizzaro³ é parte constitutiva da doutrina, e nesse caráter é ainda útil e válida no âmbito de toda a experimentação química. Porém a lei de Dulong e Petit (sobre a qual por decênios se baseou a escolha do valor numérico do peso atômico para os elementos dos quais não se conheciam compostos vaporizáveis sem decomposição) é parte da componente tecnológica da cultu-

ra profissional dos químicos. Essa lei teve utilidade na contingência histórica, porém não forma parte da construção doutrinal.

Propôr esta construção em termos de postulados tem a vantagem de expor com clareza sobre quais premissas lógicas se apoiou a ciência química de um determinado período. Isto permite também definir de maneira precisa as razões que levaram a modificar essas premissas. Isto é importante, não somente porque permite ao químico uma colocação correta no momento histórico de sua própria disciplina, como também, porque evidencia de modo exemplar os limites de cada construção dogmática na relação entre o homem e a realidade material.

2.2 – Tomando como referência o período histórico desde 1874 (hipóteses de van't Hoff e Le Bel sobre a distribuição tetraédrica em redor do átomo de carbono) até 1933-1935 (estudo teórico de James e Coolidge sobre a molécula de hidrogênio⁴, e resolução da estrutura molecular da ftalocianina por meio de raios X por Robertson⁵), os postulados da doutrina química podem ser enunciados assim:

1) As substâncias puras existem sob a forma simples ou elementares, ou compostas de elementos. (A pureza de uma substância é definida com base em critérios operativos; a definição de elemento tem como base um procedimento operativo).

2) Os elementos e as substâncias compostas estão feitas de moléculas, e elas por sua vez estão constituídas de átomos. (O peso molecular e o peso atômico, medida de massa relativa, definem-se de maneira operativa).

3) a valência é uma propriedade constitutiva dos átomos. (Ela mede a capacidade combinatória do átomo, e é definida de maneira operativa partindo do quociente ponderal (*peso atômico*) (*peso equivalente*)).

4) Cada substância pura corresponde a uma fórmula molecular única, característica dessa substância. Cada fórmula molecular corresponde a uma única e determinada substância pura.

5) Uma fórmula molecular dada representa a organização espacial dos átomos que constituem a molécula e que pertencem a ela. Os átomos adjacentes estão ligados uns aos outros: a estrutura molecular é o conjunto dessas uniões.

Ao lado destes postulados deve-se colocar a construção lógica sobre a qual se baseiam os procedimentos utilizados para determinar a estrutura molecular, e portanto, deve-se conhecer as hipóteses usadas para interpretar as observações experimentais que constituem o conteúdo caracterizador da química.

Tais procedimentos e as hipóteses relativas podem-se expor assim:

I) As propriedades qualitativas e quantitativas de cada substância se definem como resultado de determinadas operações. HIPÓTESE: essas propriedades são a manifestação de caracteres próprios da estrutura molecular.

II) O comportamento reativo de cada substância está qualificado com predicados lógicos, cada um dos quais define uma categoria de reatividade (ex.: ácido, base, oxidante, redutor, ...). HIPÓTESE: cada categoria de reatividade atribui-se a um agrupamento de átomos com uma

disposição espacial (relativa) bem definida, um grupo que identifica uma *função química* presente na estrutura molecular.

III) Cada substância pura determinada é referível a uma ou mais categorias de comportamento reativo e pode ser transformada em outras que pertencem sucessivamente a diferentes categorias. HIPÓTESE: a fórmula de estrutura molecular exprime a conexão entre a estrutura espacial dos átomos na molécula e uma seqüência determinada de reações.

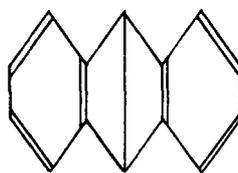
2.3 – Os postulados e as hipóteses que enunciamos foram pivô conceitual de toda a química analítica e sintética durante mais ou menos um século. São coerentes com o fato que nenhuma experiência química permite demonstrar a existência dos átomos e determinar sua estrutura.

É oportuno fazer algumas considerações sobre o significado deles, e os seus limites intrínsecos.

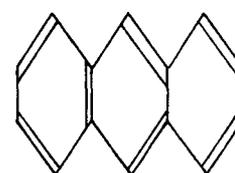
A definição de elemento como corpo que não se pode decompor ulteriormente “com os meios da arte química” (Lavoisier) negava de maneira definitiva a transmutação que tinha sustentado Newton² com a sua interpretação das observações alquímicas. Postular a existência de corpos elementares imutáveis eliminava portanto a transmutação, do corpo doutrinal da química.

Sobre a correspondência biunívoca entre fórmula molecular e substância, afirmada no quarto postulado, se estabelece a certeza do resultado para cada pesquisa de tipo analítico e também a possibilidade de inventar substâncias novas correspondentes a uma fórmula pré-estabelecida, ponto de chegada de uma seqüência de reações pré-determinadas. Como exemplo histórico mais iluminante pode-se lembrar a hipótese de Alfred Werner⁶ sobre a estrutura octaédrica (1893) dos compostos até então considerados “sais duplos” (por ex. $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$). Somente em 1911 ele conseguiu sintetizar e isolar os dois isômeros ópticos do complexo formado entre CoCl_3 com duas moléculas de etilendiamina. Este resultado mostrava que os critérios da organização espacial valiam na química inorgânica tanto quanto na química orgânica, e negava toda fundamentação às teorias filosóficas que privilegiavam os compostos do carbono como base do vitalismo químico.

O limite objetivo mais característico dos procedimentos químicos para a estrutura molecular provém de sua inadequação intrínseca para pesquisar o mecanismo dos processos a nível molecular. Um exemplo típico é o caso da molécula de antraceno cuja síntese “demonstrativa” da estrutura foi feita em 1883 partindo de benzeno e tetrabromoetano⁷, reagindo na presença de cloreto de alumínio. Como não se podia imaginar na época que o cloreto de alumínio pudesse dissociar a união C-C do tetrabromoetano, a estrutura do antraceno foi suposta ser a A, e assim ficou em todos os livros-texto (em alguns até 1960).



A



B

O fato que, através da difração dos raios X, Robertson⁸ tivesse excluído a estrutura *A* e apoiado a *B* já em 1933 ficou amplamente ignorado por quase vinte anos.

2.4 – A razão mais imediata desta atitude dos químicos deve-se procurar no emprego que eles fizeram, no primeiro quarto deste século, das descobertas físicas sobre a estrutura do átomo. Até meados dos anos 20 tinham mais circulação as idéias a união propostas por Johannes Stark em seu texto de “dinâmica atômica”, que as expressa nas hipóteses de G. N. Lewis e W. Kossel (1916-1923)⁹. Os livros de Química que sustentavam as teorias de Stark, baseadas no modelo atômico de Thomson em vez do de Bohr, tiveram várias traduções e repetidas edições¹⁰; no entanto, o livro de Lewis⁹ começou a ter influência nos anos 30 quando, sobre a hipótese da ligação química ser “um par de elétrons compartilhado por dois átomos...” se estabeleceram primeiro a chamada regra do octeto, e depois a teoria da ressonância (da qual falaremos depois).

Nesses anos, portanto, as teorias eletrônicas da ligação não tiveram um papel constitutivo na doutrina da Química; mas, foram um obstáculo no desenvolvimento dos processos inventivos e na procura de substâncias novas. O exemplo mais iluminante é o de ter usado a regra do octeto para negar a possibilidade de existência dos compostos dos assim chamados gases nobres, sintetizados¹¹ apenas em 1962. Durante mais de sessenta anos somente seis químicos acreditaram na possibilidade de tais compostos, e três deles fizeram ensaios experimentais para obtê-los¹¹. Na mesma base, os químicos orgânicos negaram a existência da forma tautômera amídica da 3-hidroxipiridina, afirmando que a 3-piridona não podia existir por razões de valência¹².

3. A DOUTRINA DA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA

3.1 – Os eventos lembrados no parágrafo 2.2, com os quais se assinalou o fim do período histórico da Química clássica, não foram percebidos na época pelos químicos na sua significação no plano doutrinário. A mudança aconteceu gradualmente num arco de tempo de uns vinte cinco anos, duração natural e fisiológica pois corresponde em média à renovação de uma geração. No plano pessoal não foi uma transição fácil: determinou contrastes, até dramáticos, entre os “mestres” dos anos 30 e 40, e os jovens da época (agora em redor dos sessenta anos de idade) que percebiam o novo.

Além dos contrastes biográficos, houve uma certa quantidade de fatos novos que tinham um sentido diferente para as duas gerações, porque cada uma dispunha de uma chave interpretativa diferente. Naturalmente nem tudo foi tão claro, quanto hoje aparece, ou é apresentado. Contudo, uma menção sumária de que estes fatos servirão para emoldurar melhor a condição atual.

A difração de raios X e depois a difração de elétrons pareceram no início instrumentos subsidiários para resolver os problemas da estrutura molecular. A espectroscopia atômica já tinha tido desde as suas origens (1860), uma aplicação analítica importante, e era um instrumento extremamente útil em todas as produções metalúrgicas. A lenta evolução da espectroscopia-molecular de absorção, e a descoberta da espectroscopia Raman, tinham atraído

alguns físicos para o estudo dos níveis energéticos das moléculas em relação à sua estrutura. Todavia, estas pesquisas permaneceram longe dos interesses culturais da maioria dos químicos.

A confiança que eles depositavam nos procedimentos descritos no parágrafo 2.2, tinha uma sólida fundamentação na história da química. Quando os químicos escreveram as primeiras fórmulas estruturais das moléculas (1840-1860), a maioria dos físicos duvidava da existência delas, e outros propunham modelos obscuros e incompreensíveis. A difração dos raios X tinha *confirmado* as afirmações e os resultados dos químicos com mais de meio século de atraso. Aqueles que interpretavam os espectros das moléculas usavam como dados de base as informações estruturais dadas pela Química. O sexteto eletrônico característico dos compostos aromáticos tinha sido proposto pelo químico orgânico Robert Robinson¹³ (1926), e não pelos físicos que se ocupavam do espectro de absorção dos compostos aromáticos.

Os físicos, portanto, chegavam sempre depois, tinham uma explicação (em termos nem sempre claros, e nem sempre satisfatória), que não acrescentava grande coisa aos resultados dos químicos. A teoria química da cor, os grupos cromóforos e os grupos auxocromos de D. Witt, tinham servido bem para desenvolver uma poderosa atividade industrial para a produção das substâncias corantes. A revolução industrial do século XIX e do primeiro quarto deste século tinha recebido uma contribuição decisiva da química (cloro, soda, ácido sulfúrico, ácido nítrico, amônia, fosfatos, siderurgia, síntese de explosivos, corantes, remédios, etc.) sem que as teorias estruturais da física desenvolvessem ali um papel de qualquer valor.

3.2 – Enfim, muitos químicos ilustres dos anos 30 e 40 acreditavam que a Física podia por à sua disposição instrumentos de trabalho. No plano da doutrina e da formação cultural, pensavam porém que a Química podia conservar tranquilamente uma completa autonomia. Contudo, os sucessos da Física no campo da estrutura atômica eram inegáveis, e entusiasmavam alguns jovens estudantes de fins dos anos 30 e começos dos 40. A afirmação de Dirac¹⁴ (1929) que “. . . as leis necessárias para uma teoria matemática da química se conheciam completamente . . .” teve para nós um grande fascínio, e a prospectiva de poder “calcular uma molécula assim como um engenheiro calcula uma máquina ou uma casa” nos pareceu então concreta¹⁵. Ainda sem por em discussão os cânones da doutrina química, era óbvio que os métodos com os quais a Física esquadrihava a estrutura molecular nos parecessem mais válidos e mais fundados.

A experiência pessoal tem a sua fascinação (pelo menos para quem a viveu), entretanto, para a realidade histórica é bastante irrelevante. O fato é que a transição foi demorada, trabalhosa e ainda está em curso sob muitos aspectos. O empurrão determinante veio dos progressos da eletrônica e da automação. Os aparelhos comerciais para espectrometria no visível-UV (1941-1942) e no infravermelho (1947-1950) se transformaram, no decênio sucessivo, em instrumentos de registro contínuo, e entraram em todos os laboratórios de pesquisa e de controle. No decênio seguinte

as espectroscopias de ressonância magnética nuclear e eletrônica e os elaboradores automáticos de dados (computadores), modificaram radicalmente os métodos de trabalho do químico.

Aparelhos e instrumentos que eram o resultado do esforço criativo de várias gerações de químicos sumiram dos laboratórios industriais e de ensino. Para interpretar e utilizar estes dados, hoje é indispensável uma formação cultural totalmente diferente daquela característica do período histórico precedente. E é neste contexto que se propõe o problema de ensaiar uma formulação postulativa da química contemporânea.

3.3 — A proposta que segue leva em conta que as informações inerentes à existência e à estrutura dos átomos (a natureza deles como sistemas complexos) se deduz de experimentos físicos. O fundamento destes experimentos está fora da Química. Somente nestas condições é possível uma doutrina autônoma, coerente com a lógica interna da disciplina. A alternativa é propor a Química como um capítulo da física; no entanto, na minha opinião, isto é atualmente prematuro¹⁶.

Com esta premissa, os postulados da doutrina química contemporânea podem-se enunciar da maneira seguinte:

1) As substâncias puras ou existem sob forma de corpos simples ou elementares, ou estão compostas de elementos.

2) Os elementos e os corpos compostos estão feitos de moléculas e estas, por sua vez, de átomos. Cada átomo vem caracterizado pelo número atômico. Existem diferentes espécies atômicas de um mesmo elemento que tem o mesmo número atômico e massa atômica diferente.

3) Os modos de combinação de cada átomo que conduzem à formação das moléculas estão determinados pela estrutura eletrônica do próprio átomo (estados de valência).

4) A organização espacial dos átomos, definida como sendo a estrutura molecular, está determinada pelas interações entre átomos adjacentes e não adjacentes. Ela é diretamente observável (resultado de medidas). A fórmula de estrutura molecular (construída como reticulado, das uniões) é um *poliedro convencional* único e característico de cada substância só no intervalo de temperatura onde as relações de adjacência ficam compatíveis com a amplitude das oscilações em torno da posição média de equilíbrio de cada um dos átomos.

5) As potencialidades reativas de uma substância definem-se pela distribuição eletrônica da molécula.

3.4 — A comparação entre estes postulados e aqueles enunciados no parágrafo 2.2, mostra que o primeiro não mudou; entretanto, o segundo assevera que a estrutura atômica é caracterizada por duas quantidades mensuráveis; o número atômico Z e a massa atômica. Uma consequência direta dos enunciados é que a constituição atômica ou molecular de qualquer substância pura está definida pela composição isotópica da molécula respectiva.

O terceiro postulado aceita o fato de que a definição clássica da valência não esgota as possibilidades pelas quais um átomo passa a fazer parte de uma molécula. Ele é compatível com a existência de substâncias cuja compo-

sição estequiométrica varia dentro de um certo intervalo, uma categoria na qual incluem-se materiais de notável interesse tecnológico.

Os últimos dois postulados da química clássica substituem-se agora por um único enunciado, onde aparecem duas novidades importantes. Antes de tudo, que a estrutura molecular é acessível à medição direta, por exemplo com os métodos difratométricos. A outra novidade diz respeito a fórmula de estrutura, definível somente com restrições particulares. Estas pretendem tomar conta da natureza dinâmica das relações de adjacência, um fato que apesar de ser conhecido há decênios demora em achar o seu lugar na doutrina da Química.

Por exemplo a molécula NaCl nos cristais de cloreto de sódio é uma unidade estrutural convencional e arbitrária, posto que cada átomo tem uma relação idêntica com seis átomos adjacentes. Da mesma maneira a estrutura da água, definida por duas uniões OH de comprimento $0,975 \text{ \AA}$ e abertas num ângulo de $104,85^\circ$, deve-se fazer compatível com o fato de que, misturando em fase vapor, quantidades equimoleculares de H_2O e de D_2O , depois de um tempo brevíssimo ficamos em presença de $\sim 50\%$ de moléculas HDO.

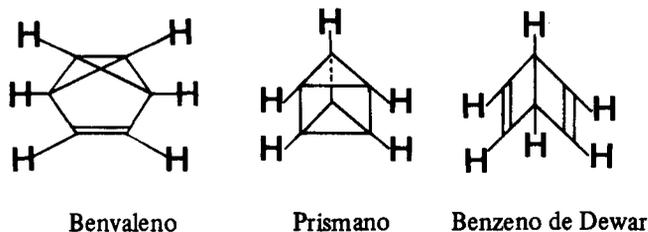
O postulado reconhece que as forças que mantêm unidos os átomos de uma molécula são tais que a *estrutura molecular está definida pela fórmula somente em média* e num certo intervalo de temperatura. Remove-se assim o limite posto às capacidades inventivas dos químicos pela noção de ligação na maneira da química clássica.

O quinto postulado exprime a parte mais caracterizada da doutrina contemporânea. Em princípio, ele supera as restrições relacionadas ao fato que a química clássica, não podendo ter acesso por via experimental ao mecanismo dos processos a nível molecular, lidava com os símbolos de maneira puramente formal. Porém, este postulado assinala também o limite inerente à doutrina química atual, pois a seqüência temporal dos acontecimentos que transformam a estrutura molecular fica fora de seu quadro conceitual.

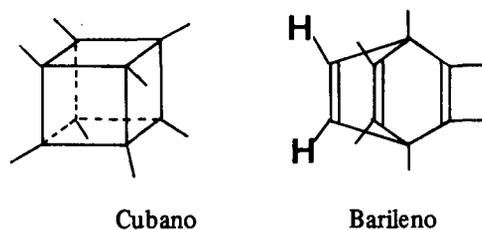
A razão disso consiste no fato que a doutrina química atual emprega a mecânica quântica com o vínculo de que a função de onda, dependente das coordenadas das partículas e do tempo, seja fatorizável sob a forma $\psi(q,t) = \Psi(q) \cdot \exp(-iEt/h)$. Voltaremos a este aspecto mais adiante.

3.5 — A afirmação que a estrutura molecular tornou-se a observável física, naturalmente, não deve ser entendida no sentido que ficaram invalidados os procedimentos químicos para a determinação da fórmula de estrutura expostos no parágrafo 2.2. A autonomia conceitual destes procedimentos com respeito aos procedimentos físicos fundados nas interações radiações-matéria, ou partículas-matéria, faz com que eles continuem sendo úteis, e com efeito utilizam-se freqüentemente.

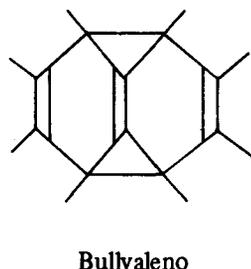
A partir dos anos 60 foram sintetizadas numerosas substâncias cuja estrutura molecular pode ser demonstrada unicamente na base de métodos físicos. Isto deve ser entendido no sentido que a composição elementar, o peso molecular e uma certa quantia de medidas físicas foram o fundamento demonstrativo da hipótese estrutural. É o caso de alguns isômeros C_6H_6 ou dos derivados deles¹⁷:



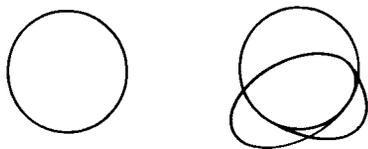
de alguns isômeros C_8H_8 como o cubano¹⁸ e o barileno¹⁹



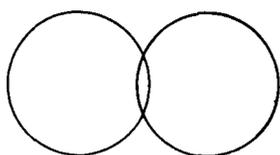
ou do bullvaleno²⁰ $C_{10}H_{10}$



No mesmo período se põs os problemas das chamadas isomerias topológicas²¹, moléculas que apesar de ter a mesma fórmula de estrutura ocupam o espaço de maneira diferente. Uma molécula de estrutura cíclica com uma concatenação suficientemente comprimida e flexível pode ocupar o espaço sob forma de anel contínuo, ou de anel com um nó,



também dois anéis podem-se vincular mutuamente através de uma concatenação.



Apesar de que a primeira eventualidade não foi ainda realizada no plano sintético, a primeira síntese de um

catenano²² teve lugar em 1964. No contexto do nosso discurso, o que importa é salientar que a certeza de que houve concatenação vem unicamente do processo empregado na síntese. Trata-se de um clássico trabalho de síntese demonstrativa, pensada no quadro conceitual da fase histórica precedente mas não por isso menos válida e atual.

4. ESTRUTURA MOLECULAR E MECÂNICA QUÂNTICA

4.1 — A utilização do quinto postulado (v. parágrafo 3.3) pressupõe o uso de métodos de cálculo da distribuição eletrônica molecular e a definição de procedimentos adequados para prever a evolução qualitativa da estrutura molecular em condições de reação definidas.

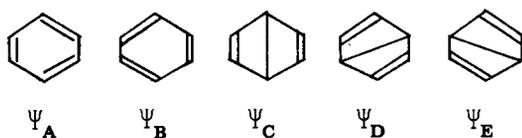
O primeiro método que teve ampla difusão entre os químicos, especialmente os orgânicos, é aquele que se costuma chamar das ligações de valência (valence bond, VB), ou da ressonância²³. Ele provem diretamente da interpretação da união química como par de elétrons⁹. A função de onda constrói-se reunindo num fator único todos os elétrons atômicos que não pertencem ao “estado de valência” e que vem então qualificados como “não ligantes”. Sobram então tantos fatores quanto uniões, a cada um dos quais destinam-se dois elétrons de spins opostos.

Transcrito em símbolos, o procedimento relativo a uma estrutura determinada S, ou seja para um determinado poliedro de “ligações”, exprime a função polieletrônica sob a forma $\psi_S(1,2,3,4 \dots 2N) = \Theta$ (elétrons não ligantes) $\phi_{AB}(1,2)\phi_{AC}(3,4)$. O fator $\phi_{AB}(1,2)$ corresponde à união A — B, e constrói-se de jeito a permitir que os elétrons de cada par tenham spins opostos nos dois modos possíveis e de modo independente daquele dos pares de outras uniões. Partindo dos orbitais atômicos X_A e X_B ele combina com o mesmo peso as alternativas $X_A(1)X_B(2)$ e $X_A(2)X_B(1)$ de maneira a satisfazer na união a condição física de indistingüibilidade dos elétrons.

Se este procedimento fosse aplicado à fórmula de estrutura, *poliedro de ligações* segundo as *relações de adjacência* definidas pelos procedimentos químicos ou pelas medições difratométricas, a energia molecular ficaria obtinível imediatamente pela solução da equação $H\psi_S = E\psi_S$. A aproximação dependeria da escolha das funções orbitais atômicas e das dificuldades matemáticas. Todavia, esta maneira de proceder está em contraste com o dano físico fundamental que todos os elétrons pertencem ao edifício molecular e não podem-se reunir em pares segundo um esquema único e predeterminado como aquele exprimido na fórmula de estrutura baseada nas uniões. Dito de outra forma, uma transcrição literal da hipótese de Lewis em termos de função de onde é impossível, pois uma molécula formada segundo esse esquema de pares eletrônicos não existe.

Para satisfazer às propriedades físicas dos elétrons na molécula é portanto necessário considerar *todos* os modos possíveis de formar pares (nos cálculos concretos aceita-se um número de modos suficientemente amplo). Esta exigência é a origem da multiplicidade de “estruturas” características do método VB.

No exemplo do sexteto eletrônico característico do anel benzênico¹³, o esquema familiar das estruturas



conduz a uma função de onda molecular que se escreve sob a forma

$$\Psi_{\text{mol}} = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B + C_C \Psi_C + C_D \Psi_D + C_E \Psi_E$$

Os coeficientes C_A, C_B, \dots se determinam com um procedimento variacional²³ e a função assim obtida se utiliza para as previsões qualitativas de interesse químico.

No intento de manter válido o postulado de correspondência biunívoca (v. parágrafo 2.2 e 2.3) entre fórmula e estrutura molecular, a multiplicidade das estruturas foi relacionada através de um vínculo puramente formal, chamado de ressonância, que por muitos químicos em alguns decênios, foi associada, erradamente, a um fenômeno físico. A persistência desta interpretação em alguns livros ou trabalhos é apenas resultado de um erro histórico²⁴.

4.2 — O método do orbital molecular (Molecular Orbital, MO) considera a molécula como um conjunto único de núcleos e de elétrons²⁵. Os núcleos atômicos, fixos nas suas posições de equilíbrio, geram o campo eletrostático atrativo onde se movimentam os elétrons. A energia total dos elétrons supera a repulsão eletrostática entre os núcleos e átomos que constituem a molécula. Esta é então equiparada com um átomo com núcleos diferentes, cada um dos quais exerce sobre cada elétron uma ação atrativa independente.

A função de onda molecular se exprime como produto de funções orbitais, cada uma das quais descreve probabilisticamente a observabilidade posicional de um elétron, ou no máximo de dois que tenham spin oposto:

$$\Psi(1,2,3,4 \dots 2N) = || \phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \phi_4(4) \dots ||$$

Ter posto o produto entre dois sinais || quer dizer a combinação sob forma de determinante dos produtos construídos permutando-se as coordenadas de cada elétron entre as funções ϕ_i de todas as maneiras possíveis. Esta operação traduz a indistingüibilidade dos elétrons, e satisfaz o princípio de Pauli.

O modo mais simples de construir as funções ϕ_i chamadas orbitais moleculares, consiste em formar uma combinação linear dos orbitais atômicos de cada átomo que constitui a molécula:

$$\phi_i(1) = C_{ia} X_a(1) + C_{ib} X_b(1) + C_{ic} X_c(1) + \dots$$

Também neste caso os coeficientes C_{ia}, C_{ib}, \dots determinam-se através de um procedimento variacional que proporciona, em correspondência com cada função ϕ_i a energia orbital E_i do elétron considerado.

A energia total da molécula não é a soma das energias orbitais de cada elétron; dessa soma se subtrai a energia repulsiva de todos os elétrons, e também a energia repulsiva entre os núcleos.

4.3 — Ambos os métodos baseiam a sua análise quântica na noção de molécula e negam de fato uma significação física à noção tradicional de ligação química. No método MO isto acontece diretamente através das hipóteses de base: o edifício molecular fica definido pela posição dos núcleos, e independe dos modos empregados para superpor a eles a poligonal que identifica a fórmula de estrutura.

A identificação preliminar das uniões e o uso da hipótese de Lewis, base do modelo construtivo do método VB, não é uma necessidade lógica da mecânica quântica, e apenas uma linguagem de imagens. Esta linguagem não é imprescindível, nem para a formulação matemática do método VB, para o qual podem-se propor diferentes alternativas¹².

Este tipo de crítica não é um fato recente; na realidade foi feita de maneira clara e explícita por R. Mulliken²⁶ já em 1931. Numa palestra na 81ª reunião da Sociedade Química Americana (Indianápolis, 31 de março de 1931), demonstrou-se que “não é absolutamente necessário pensar que as ligações da valência existam na molécula...”

Contudo, os químicos aceitaram as idéias de Mulliken sobre as moléculas com dificuldade e com grande atraso posto que, no momento da sua formulação, elas pareciam longínquas, e quicá estranhas, aos conceitos e à linguagem da Química e deixavam vão o papel assinado à *ligação química* da doutrina então corrente²⁴.

No plano histórico a proposta de Pauling oferecia aos químicos uma interpretação quântica aceitável dos conceitos fundamentais, e certamente é verdade que o método VB favoreceu a aproximação dos químicos às novas idéias²⁷. Todavia, a aceitação à crítica do modelo VB pela maioria dos químicos foi, e é ainda, causa de um atraso no desenvolvimento da Química. A idéia de ligação segundo o modelo de Lewis transformou-se (sem culpa de Pauling ou de outros) numa espécie de dogma, de onde derivaram as posições doutrinárias lembradas no parágrafo 2.4.

É importante que este fato seja reconhecido e compreendido pelos químicos, e que se tirem dali as conseqüências necessárias no plano cultural e no didático. Quanto mais demore isto, mais difícil será para os químicos apreciar a doutrina tal como se esboça na base dos resultados experimentais e das pesquisas teóricas destes últimos anos.

5. LINHAS EVOLUTIVAS DA QUÍMICA

5.1 — A fórmula, para o químico, não é somente uma imagem codificada da estrutura molecular, e sim também uma expressão das potencialidades reativas da substância correspondente a essa estrutura. A discussão do parágrafo 3.4 foi porém concluída dizendo que o uso atual da mecânica quântica não oferece uma solução para os problemas da reatividade quando estes se consideram como sucessão de eventos moleculares através dos quais efetua-se uma transformação química. As razões desta afirmação estão ligadas aos resultados de pesquisas experimentais e teóricas às quais convém mencionar.

Em muitos laboratórios se desenvolvem experiências com o fim de observar os acontecimentos moleculares na escala temporal própria deles, de jeito a compreender quais os fatores que os governam. Os resultados ampliarão imensamente as perspectivas da Química que, de ciência da

estrutura molécula como ela é sobretudo hoje, tornar-se-á ciência das transformações moleculares.

A técnica dos feixos moleculares nos inícios dos anos 70, teve progressos notáveis²⁹. Hoje é possível fazer colidir moléculas sob condições controladas de velocidade e direção, examinar os produtos que se formam e as radiações eventualmente emitidas.

Um outro setor que oferece amplas perspectivas é aquele dos métodos de relaxação. O princípio consiste em provocar uma perturbação, de duração bastante curta, a um estado de equilíbrio, e de seguir no tempo alguns dos processos que fazem ele voltar às condições prévias. A parte constitutiva destas experiências está representada por dispositivos com capacidade para emitir um trem de impulsos, sinais eletromagnéticos separados por intervalos de silêncio, ambos de duração definida exatamente. Desde 1967-70, foram realizados dispositivos que seguem com notável precisão processos moleculares com tempos de relaxação entre 10^{-9} s (nanossegundos) e 10^{-12} s (picosegundos).

A base interpretativa de todos estes resultados é a noção comum de que uma molécula é um agregado de núcleos e de elétrons que interagem através de forças eletromagnéticas. Todavia, levar à Química a lógica quântica necessária para a análise das observações experimentais significa também renunciar a noção de *estrutura molecular* como pivô conceitual da própria Química.

Numa série de trabalhos recentes, Woolley³¹ se perguntou qual o sentido da noção comumente aceita de *forma* (shape) das moléculas. Ele sublinha a esse respeito "... que a *forma* ou a *estrutura* de uma molécula isolada nunca se observa diretamente nas experiências pois sempre trata-se da observação de alguma propriedade de um volume determinado de matéria, e da interpretação dos resultados experimentais em termos de modelos idealizados derivados da química clássica".

O debate em torno destes problemas está em aberto, e hoje não podem se prever as conclusões às quais chegará. Ainda assim, é evidente que nelas terá grande relevância o caráter intrinsecamente dinâmico da molécula tal como se entende ela hoje.

5.2 — Este aspecto foi em parte já discutido no parágrafo 3.4 com referência ao quarto postulado da Química contemporânea. As propriedades moleculares da água, conhecidas há mais de quarenta anos, foram citadas para destacar o fato que a estrutura molecular está definida só em média. Isto significa que a persistência física das relações de adjacência exprimidas na fórmula de estrutura (as ligações) não é uma condição necessária para que seja conservada a identidade química de uma substância.

No plano da lógica doutrinal isto implica que a relação biunívoca entre substância e fórmula de estrutura, característica da química clássica, já não é necessária. Mais conservá-la significaria por um vínculo nas capacidades inventivas do químico. O exemplo mais característico das novas possibilidades se deu na invenção do bullvaleno $C_{10}H_{10}$ (ver parágrafo 3.5). A sua estrutura foi proposta em 1963 por von Doering e Roth³² como generalização da chamada transposição de Cope observada no cis-homotropilideno. Eles sugeriram que o composto $C_{10}H_{10}$ obtido ligando os dois grupos metilênicos com uma cadeia — CH = CH —, devia transformar-se de maneira contínua, através da trans-

posição, em moléculas diferentes, tendo todas porém, idêntica fórmula de estrutura. Do ponto de vista químico isto devia corresponder a uma substância cuja molécula possui 10 grupos CH equivalentes.

O bullvaleno foi sintetizado um ano depois por G. Schröder²⁰ e nas suas soluções, com efeito, as moléculas apareciam dotadas da propriedade prevista.

Os valenos, nome químico pelo qual se quis indicar uma série de hidrocarbonetos considerados isômeros de valência, são hoje numerosos e são apenas uma parte das chamadas moléculas flexíveis (flexing molecules). Elas são o símbolo de uma realidade física ainda por descobrir em grande parte, mas também o sinal de uma transformação em curso, durante a qual o novo vem aceito mas pensado (e indicado) com as imagens (e os nomes) do passado.

Transcorreram cinquenta anos da afirmação de Mulliken²⁶ que as uniões de valência não têm realidade física. O nome dos valenos ficará na história da química como uma testemunha do comprimento e a dificuldade do caminho.

6. CONSIDERAÇÕES CONCLUSIVAS

6.1 — O quadro delineado sugere antes de tudo algumas considerações sobre a estrutura organizativa das instituições que se ocupam da formação das profissões que agem no setor da química.

Na segunda metade do século XIX a didática física transferiu nas escolas universitárias de tipo politécnico alguns setores destinados às atividades produtivas. A formação dos engenheiros baseia-se ainda hoje numa ampla base físico-matemática, e destina-se a satisfazer exigências importantes em qualquer sociedade moderna. O grau de desenvolvimento da Química faz hoje necessária uma transferência análoga, com uma distinção importante das destinações profissionais. Isto já acontece em muitos países, onde o Químico do laboratório de controle e o Químico da instalação industrial correspondem a especializações diferentes partindo de uma base comum.

Para esta base a estrutura lógica da Química contemporânea é amplamente válida, e a noção tradicional da estrutura molecular e da ligação química pode desenvolver ali um papel significativo e não limitante.

O caso das faculdades de ciências é diferente; ali deveria-se cultivar o campo das profissões químicas destinadas às atividades de tipo cognoscitivo e de tipo pedagógico. Para elas é necessária uma outra base, onde os fundamentos físicos necessários para compreender a natureza dinâmica da estrutura molecular se aprendam junto com o aparato matemático que serve para exprimi-los. Para o futuro da Química como ciência se requer uma didática nova.

6.2 — Uma segunda ordem de considerações é referível à relação entre o químico e o contexto social no qual age. Ele não está sozinho: tem responsabilidades comuns a outras profissões, e também responsabilidades particulares.

O uso dos recursos materiais para as necessidades da comunidade humana sempre foi fonte de inconvenientes ou prejuízos. A causa principal disto são a ignorância do governo do corpo social, enquanto os prejuízos da ignorância se corrigem através do estudo e do conhecimento.

A educação científica é portanto, um dos fundamentos de qualquer sociedade democrática, e por isso é necessário que a Química seja parte dela. Cada jovem formado na escola de 2º grau, deveria conhecer em termos gerais, que a atividade imaginativa e inventiva do químico é semelhante àquela de todas as atividades criativas humanas. É portanto, importante que o químico reconheça, e ajude a reconhecer a evolução histórica dos procedimentos inventivos da química. O uso pedagógico deles é uma das motivações que me induziu a dedicar-lhes tanta atenção nesta ocasião.

Limitar-se a ensinar a história da tecnologia, ou as problemáticas reunidas sob as etiquetas atuais de poluição ambiental, energia, e fome no mundo, sem lembrar e destacar a atividade criativa e intelectual do químico envolve um risco grave. Pode fazer aparecer a química como uma atividade perigosa desenvolvida por pessoas ávidas de poder e de dinheiro, que comunicam entre elas com um código simbólico (as fórmulas) para esconder seus delitos.

Químico pode tornar-se um adjetivo sinônimo de *desagradável, nocivo, perigoso*. É nosso dever fazer progredir a nossa atividade profissional e educativa de maneira a evitar que isto aconteça.

¹Empédocles, "Poema físico e lustrale". Tradução italiana aos cuidados de F. Gallawotti. Mondadori, Milão, 1975, pp. 10-13.

²B. J. Teeter Dobbs: "The Foundations of Newton's Alchemy". Cambridge University Press, Cambridge 1975, pp. 6-20, 204-210, 225-232.

³S. Cannizzaro, "Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica". Tipografia Lo Statuto, Palermo, 1896, pp. 3-54. Reprodução do "Sunto di um Corso di Filosofia chimica" publicado em *Il Nuovo Cimento* 7, 321-366 (1858). Trad. inglesa em Alembic Club Reprints N. 18.

⁴H. M. James, A. S. Coolidge: *Journal of Chemical Physics* 1, 825-835 (1933).

⁵J. M. Robertson, *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209 (1936).

⁶G. B. Kauffmann, "Alfred Werner Founder of Coordination Chemistry". Springer-Verlag, Berlin 1966.

⁷R. Anschütz, F. Eitzbacher, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 16, 623-624 (1883).

⁸J. M. Robertson, *Proceedings of the Royal Society*, 140A, 79-98 (1933).

⁹Uma revisão destas idéias e modelos vem feita no livro clássico de G. N. Lewis, "Valence and the Structure of Atoms and Molecules" - Reproduzido pela Dover Publications, N. York, 1966, pp. 67-78.

¹⁰Por exemplo F. Henrich, "Les théories de la chimie organique" Tradução francesa de M. Thiers sobre a IV edição alemã. Payot, Paris, 1925, pp. 114-137.

¹¹H. H. Hyman (Editor), "Noble gas Compounds", University of Chicago Press, Chicago, 1963, pp. 1-32, 315-339.

¹²L. Paolini, M. L. Tosato, M. Gignitti, *Theoretica Chimica Acta* 14, 221-231 (1969). Para a atitude típica dos químicos orgânicos sobre o problema dos compostos mesoiônicos ver A. Katritzky e Y. Takeuchi, *Journal of the Chemical Society*, C, 874-877. (1971). O isolamento e a demonstração da estrutura do 1-metil-3-piridona são considerados irrelevantes pelos autores, que não citam o trabalho referido.

¹³J. W. Armit, R. Robinson, *Journal of the Chemical Society*, 127, 1604-1618 (1925).

¹⁴P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society*, Série A, 123, 714-733 (1929).

¹⁵L. Paoloni, De um escrito feito circular privadamente na primavera de 1942 para exprimir dissensão sobre a lei que dividia o curso de graduação em química na Universidade, segundo duas orientações, a orgânica-biológica e a inorgânica-fisicoquímica. Essa lei é ainda vigente (1980).

¹⁶Para uma discussão sobre este ponto ver H. Mohr, "Structure and Significance of Science", Springer-Verlag, Berlin, 1977, pp. 96-97.

¹⁷a) E. E. van Tamelen, *Angewandte Chemie*, 77, 759-767 (1965).
b) R. R. Karl, S. H. Bauer et al: *Journal of Molecular Structure*, 25, 1-42 (1975).

¹⁸P. E. Eaton, T. W. Cole, *Journal of the American Chemical Society*, 86, 962-964, 3157-3158 (1964).

¹⁹H. E. Zimmerman, R. M. Paufler, *Journal of the American Chemical Society*, 82, 1514-1515 (1960); 91, 2330-2338 (1968).

²⁰G. Schroder, *Chemisches Berichte*, 97, 3140-3149 (1964).

²¹H. L. Frisch, E. Wasserman, *Journal of the American Chemical Society*, 83, 3789-3795 (1961).

²²G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angewandte Chemie*, 76, 567-569 (1964).

²³B. Pullman, A. Pullman, "Les théories électroniques, de la chimie organique". Masson, Paris, 1952, pp. 120-175.

²⁴L. Paoloni, Conferência sobre "O impacto da mecânica quântica sobre a química clássica", publicação em *Ciência e Cultura*.

²⁵Ver ref. 23, pp. 176-216.

²⁶R. S. Mulliken, *Chemical Reviews*, 19, 347-388 (1931).

²⁷R. Ferreira, *Ciência e Cultura*, 32, 413-417 (1980).

²⁸L. Paoloni, *European Journal of Science Education*, 1, 365-377 (1979).

²⁹a) J. L. Kinsey, "Molecular Beam Reactions" em "Physical Chemistry M. T. P. Reviews of Science", J. C. Polanyi Editor, 9, 173-212 (1972).

b) P. R. Brooks, *Science*, 193, 11-16 (1976).

³⁰G. E. Busch, P. M. Rentzepis; *Science*, 194, 276-283, (1976).

³¹R. G. Woolley, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 1073-1078 (1978).

³²W. E. von Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron*, 19, 715-720 (1963).