

dida é a pré- e pós-hidratação intravenosa, induzindo no paciente uma diurése forçada com manitol ou furose-mida.^{5,11}

Os melhores índices terapêuticos são obtidos com o uso de complexos da platina, quando o tratamento do paciente é realizado em conjunto ou alternativamente com: a extração do tumor, a radioterapia e administração de drogas orgânicas ativas (p.ex. antraciclina, ciclofosfamida, 5-fluorouracil, etc).^{5,11} Com intuito de compensar a baixa solubilidade dos complexos neutros ativos e melhorar o índice terapêutico foram estabelecidas três modalidades de administração: infusão loco-regional; intravenosa ou intracavitária contínuas; e a hipertônica salina.¹¹

Um virtual medicamento, antes de ser introduzido no uso clínico, necessita do reconhecimento do seu potencial terapêutico e das suas contra-indicações. Com esta finalidade, deverá ser submetido a fases seletivas de triagem clínica antes de ser licenciado. Os principais requisitos são: espectro de atividade favorável, índice terapêutico alto e toxidez baixa. Para as drogas inorgânicas deve-se levar também em conta a solubilidade e estabilidade razoáveis no meio aquoso. O Instituto do Câncer dos Estados Unidos (NCI) já documentou acima de 150.000 drogas virtualmente ativas e os complexos da platina que apresentam alguma atividade perfazem cerca de 2000.^{6,7,12} Os exemplos mais promissores estão relacionados na figura do texto.

Finalmente, os estudos oncológicos com a cisplatina e análogos têm sido uma ferramenta importante para o esclarecimento da sistemática de ação de drogas contra o câncer e têm também subsidiado outras pesquisas paralelas de vulto, principalmente as que se utilizam de complexos inorgânicos transportadores de ligantes ou íons orgânicos antineoplásticos^{7,9,13} e de compostos organometálicos contendo centros metálicos diversos.¹⁴

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Krigs, T.; *Nature* (1965) 205, 698.
- ² Rosenberg, B.; *Platinum Metals Rev.* (1971) 15, 42.
- ³ Rosenberg, L.; VanCamp, L.; Grimley, E.; Thomason, A.J.; *J. Biol. Chem.* (1967) 242, 1347; Rosenberg, B.; Renshaw, E.; VanCamp, L.; Hartwick, J.; Drobnik, J.; *J. Bact.* (1967) 93, 716.
- ⁴ Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Trosko, J.E.; Mansour, V.H.; *Nature* (1969) 222, 385.
- ⁵ "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Supl. Pt. Vol. Al, Springer Verlag, Berlin, 1986, p. 318.
- ⁶ Barnard, C.F.J.; Clear, M.J.; Hydes, P.C.; *Chem. Britain* (1986) 22, 1001.
- ⁷ Cleare, M.J.; *Coordination Chem. Revs.* (1974) 12, 349.
- ⁸ Sherman, S.E.; Lippard, S.J.; *Chem. Rev.* (1987) 87, 1153.
- ⁹ Pasini, A.; Zunino, F.; *Angew. Chem.; Ed. Int. Engl.* (1987) 26, 615.
- ¹⁰ Chen, G.L.; Liu, L.F.; in "Annual Reports in Medicinal Chemistry", Vol. 21, Academic Press, ed. Bailey, D.M., 1986, p. 257.
- ¹¹ DeLena, M.; Lorusso, V.; Paradiso, A.; Tommasi, S.; *Inorg. Chim. Acta* (1987) 137, 91.
- ¹² Pratesi, G.; *Inorg. Chim. Acta* (1987) 137, 35.
- ¹³ Abrams, M.J.; Picker, D.H.; Facker, P.H.; Lock, C.J.L.; Howard-Lock, H.E.; Faggiani, R.; Teicher, B.A.; Richmond, R.C.; *Inorg. Chem.* (1986) 25, 3980.
- ¹⁴ Koepf-Maier, P.; Koepf, H.; *Chem. Rev.* (1987) 87, 1137.

ARTIGO

TÓPICOS EM LIGAÇÃO QUÍMICA

1 – SOBRE O PROCEDIMENTO PARA ESCREVER ESTRUTURAS DE LEWIS

Natarajan Subramanian e Teresa C.B. Saldanha

Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba; Cidade Universitária; 58000 – João Pessoa (PB).

(Recebido em 13/1/88; cópia revisada em 23/11/88)

ABSTRACT

A knowledge of the Hydrogen Deficiency Index (HDI) is very useful in the writing of Lewis structures. This article is an attempt to familiarize students of chemistry with the

use of the expression: $-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c + d + 1$ (where a, c, d

are the number of atoms with a normal valency of 1, 3 or 4 respectively) to calculate the HDI corresponding to a given molecular formula. The expression is derived from first

principles and applied to a variety of chemical species. It is shown that correct results are obtained when all the atoms present employ their normal valencies, while a correction

of $\frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$ has to be applied each time an atom forms

one bond more or less than the usual number. Some of the advantages of the expression over the more popular "6N+2 rule" are pointed out.

INTRODUÇÃO

Os principais interesses em Química são a constituição, a obtenção e as propriedades (físicas e químicas) das substâncias. Isto se traduz no estudo da estrutura, síntese, reatividade e mecanismo dos processos que as envolvem. Uma breve reflexão nos leva a perceber que o mecanismo de um processo é controlado pelas potenciais reatividades das moléculas envolvidas e que as reatividades, por sua vez, dependem de suas estruturas. Daí a importância fundamental da estrutura molecular. Assim sendo, indiscutivelmente, a ligação química torna-se um dos problemas centrais em toda a Química.

As estruturas de Lewis são o ponto de partida para a compreensão de diferentes tópicos tais como: geometria molecular (através de VSEPR*), estereoquímica, reatividade (acidez ou basicidade), mecanismo (ponto de ataque, estabilidade das reações), etc. O primeiro passo para ensinar ligação química a alunos iniciantes é treiná-los a:

- i) escrever as diferentes estruturas de Lewis possíveis, dada uma fórmula molecular (FM);
- ii) escolher aquela ou aquelas quimicamente mais aceitáveis.

Para o aluno conseguir (i) é suficiente um conhecimento dos símbolos, configurações eletrônicas e valências dos elementos. Para (ii) é necessário um certo nível mínimo de conhecimento químico e experiência (por ex.: conceitos de eletronegatividade, hibridização, geometria molecular, etc.). A habilidade para escrever fácil e rapidamente estruturas de Lewis razoáveis de espécies orgânicas ou inorgânicas, é um requisito indispensável para qualquer aluno que encare com seriedade seu curso de Química. Este artigo dá ênfase ao procedimento para escrever as estruturas de Lewis (i), entretanto, também são feitas algumas considerações simples a respeito da escolha das estruturas mais prováveis (ii).

De uma maneira geral, os livros-textos introdutórios recomendam "receitas" para escrever as estruturas de Lewis que incluem as seguintes etapas, dada a FM da espécie química:

- 1) colocar os símbolos dos átomos, de modo que aqueles ligados estejam adjacentes (Nota-se que, geralmente, o átomo unitário ou de maior valência é o átomo central);
- 2) determinar o número total de elétrons de valência, lembrando que, no caso de íons, deve-se adicionar ou subtrair

elétrons para cada unidade de carga negativa ou positiva, respectivamente;

- 3) colocar os elétrons aos pares entre os símbolos;
- 4) distribuir os elétrons restantes em torno dos símbolos, menos no do hidrogênio, de forma que cada átomo consiga completar o octeto;
- 5) no caso de insuficiência de elétrons na etapa 4, tentar completar o octeto usando ligações múltiplas ou anéis.

De nossa experiência com alunos (inexperientes e até relativamente mais avançados), verificamos que eles encontram maior dificuldade na etapa 5, uma vez que esta, como é feita por tentativa, exige muita prática e até uma certa dose de sorte! Na literatura, existem vários artigos que tratam de procedimentos para escrever as estruturas de Lewis^{2,3,4}. A maioria das "receitas" sugeridas está baseada na obediência à regra do octeto. Contudo, há algumas delas que admitem a violação freqüente dessa regra^{5,6} e ainda outras que nem a consideram^{7,8}. Neste trabalho, não iremos discutir o mérito da regra do octeto. Mesmo assim, vale salientar que todos esses artigos pretendem facilitar a tarefa do aluno, no que se refere àquela etapa 5.

Uma das sugestões comuns é o uso da "regra de $6N + 2$ ", segundo a qual $6N + 2 - V$ indica o número de elétrons envolvidos em ligações π (etapa 4), onde N é o número total de átomos na espécie e V é o número total de elétrons de valência (etapa 2). Essa regra, embora válida em muitos casos, apresenta certas limitações:

- 1) a expressão $6N + 2 - V$, que é uma medida quantitativa do grau de insuficiência de elétrons, é válida apenas para espécies que não contém H. Quando este aparece na FM, a expressão deve ser adequadamente modificada;
- 2) a citada expressão só se aplica a estruturas sem anéis. Para moléculas cíclicas, a mesma deve sofrer alterações que dependem do número de anéis presentes;
- 3) o método funciona somente nos casos onde todos os átomos envolvidos obedecem rigorosamente à regra do octeto (não funciona por exemplo, para BF_3 , PCl_5 , I_3^- , etc.);
- 4) a expressão não pode ser aplicada, diretamente, para as FM's das substâncias iônicas (p.ex. Na_2SO_4)⁴. Isto requer que o aluno saiba de antemão se a substância é ou não iônica;
- 5) em termos práticos, a expressão é pouco conveniente quando se trata de moléculas com um grande número de átomos (Exemplos: $\text{C}_8\text{N}_7\text{O}_5\text{H}_{17}$; $\text{C}_3\text{NO}_{13}\text{H}_{46}$);
- 6) o método não é aplicável a elementos de transição e de transição interna.

No entanto, a literatura registra uma expressão simples que informa sobre o grau de insuficiência de elétrons numa dada FM^{9,10}. Ela costuma ser usada apenas para espécies orgânicas e quase que exclusivamente pelos espectroscopistas de massa. Infelizmente, a mesma não tem recebido a devida atenção dos químicos inorgânicos. Além do mais, os livros que a recomendam limitam-se simplesmente a citá-la, sem maiores explicações. Tendo em vista isso, os objetivos deste artigo são:

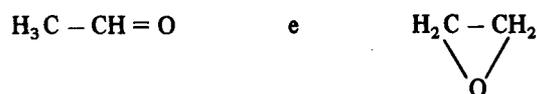
* "Valence Shell Electron Pair Repulsion."

- 1) chamar a atenção do aluno para a referida expressão do cálculo do índice de deficiência de hidrogênio (IDH);
- 2) explicar o mecanismo de sua dedução;
- 3) demonstrar seu uso para sistemas orgânicos;
- 4) investigar a viabilidade de sua aplicação para espécies inorgânicas e analisar as suas conseqüências.

Vale salientar que, no que segue, consideraremos apenas compostos de elementos representativos, excluindo-se os do blocos *d* e *f*.

ÍNDICE DE DEFICIÊNCIA DE HIDROGÊNIO (IDH)

Antes de apresentar a expressão, é conveniente introduzir o conceito de IDH. Considere a fórmula molecular C_2H_6O . Por mais que se tente, é impossível escrever para ela uma estrutura de Lewis que contenha ligação múltipla ou anel. Mas para C_2H_4O , com dois H a menos que a fórmula anterior, pode-se escrever as estruturas



Diz-se que o IDH dessa fórmula molecular é 1, ou seja, IDH igual a 1 equivale a uma deficiência de dois átomos de hidrogênio. Pelo mesmo raciocínio, o IDH de C_2H_2O é 2. Para esta fórmula, temos as estruturas $HC \equiv C - O - H$, $H_2C = C = O$ e $HC = \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$. Dos exemplos acima, pode-

se notar que IDH = 1 implica na presença de uma ligação π ou de um anel.

Veremos agora como calcular o valor do IDH de uma determinada fórmula molecular. Para tanto, faremos as duas suposições que seguem:

- 1ª - Cada ligação (σ ou π) envolve um par de elétrons localizados entre dois átomos adjacentes.
- 2ª - O número de ligações é igual ao número de elétrons desemparelhados no símbolo de Lewis do átomo em seu estado de valência normal.

Considere o átomo de carbono tetravalente, $\overset{x}{x}C\overset{x}{x}$, que é deficiente em 4 Hx (que forneceriam os quatro elétrons necessários para formar as quatro ligações possíveis), ou seja, seu IDH é 2. Portanto, cada elétron desemparelhado contribui com IDH = 1/2. Assim, o sistema $\overset{x}{x}C\overset{x}{x} - \overset{x}{x}C\overset{x}{x}$ tem

IDH = 3. Este valor pode ser expresso como $1d + 1$, onde 'd' é o número de átomos de C. Isto quer dizer que a adição

de cada $\overset{x}{x}C\overset{x}{x}$ ao sistema eleva o índice de 1. Da mesma maneira, o IDH do $\overset{x}{x}C\overset{x}{x} - \overset{x}{x}N\overset{x}{x}$ é 5/2 que pode ser

expresso como $1d + \frac{1}{2}c + 1$, onde 'c' é o número de áto-

mos de N. Analogamente, a expressão para $\overset{x}{x}C\overset{x}{x} - \overset{x}{xx}O\overset{x}{x}$ é $1d + 0b + 1$ e para $\overset{x}{x}C\overset{x}{x} - \overset{x}{x}H$ é $1d -$

$\frac{1}{2}a + 1$, onde 'b' e 'a' são os números de átomos de

O e H respectivamente. Estes resultados estão resumidos na Tabela 1. A expressão genérica, para qualquer FM é dada por:

$$IDH = -\frac{a}{2} + \frac{c}{2} + d + 1 \quad (1)$$

Tabela I.

Contribuição de diferentes átomos para o IDH

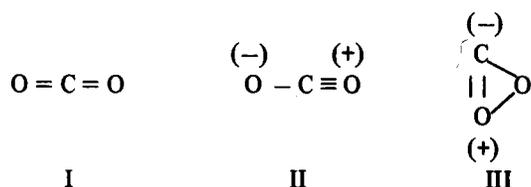
| Átomo | Nº de átomos na expressão de IDH | Contribuição de cada átomo para o IDH |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|
| C ou qualquer átomo do grupo 14 | d | 1 |
| N ou qualquer átomo dos grupos 3 ou 15 | c | 1/2 |
| O ou qualquer átomo dos grupos 2 ou 16 | b | 0 |
| H ou qualquer átomo dos grupos 1 ou 17 | a | -1/2 |

APLICAÇÃO DA FÓRMULA

Exemplo 1: CO₂

$$a = 0, b = 2, c = 0, d = 1 \therefore \text{IDH} = 0 + 0 + 1 + 1 = 2$$

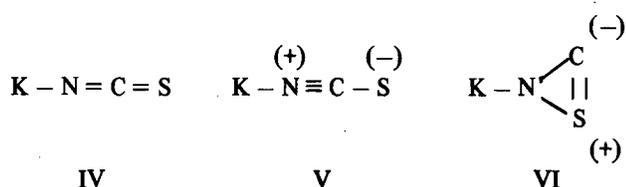
Isto significa a presença de duas ligações π ou, uma ligação π é um anel. As possíveis estruturas são:



Exemplo 2: KSCN

$$a = b = c = d = 1 \therefore \text{IDH} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 1 = 2$$

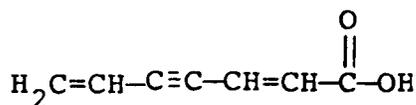
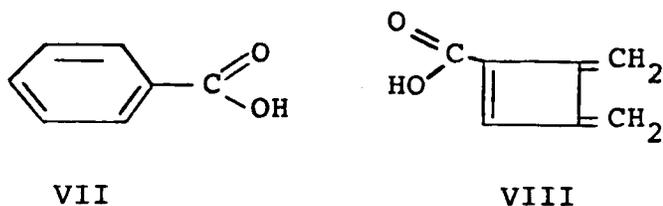
As possíveis estruturas são:



Exemplo 3: C₇H₆O₂

$$a = 6, b = 2, c = 0 \text{ e } d = 7 \therefore \text{IDH} = -3 + 7 + 1 = 5$$

Algumas possíveis estruturas são:



IX

ESCOLHA DAS ESTRUTURAS MAIS PROVÁVEIS

Uma vez encontradas as possíveis estruturas para uma FM, o próximo passo é a escolha das mais prováveis, isto é, aquelas quimicamente aceitáveis.

Há sugestões nos livros-textos¹¹ sobre as considerações que devem ser feitas, não somente para a eliminação das estruturas pouco razoáveis, mas também na avaliação das contribuições relativas de diferentes estruturas canônicas para o híbrido de ressonância. Em última análise, todas essas considerações envolvem um único fator, que é a energia. Como qualquer sistema, a espécie química tende a possuir a energia mínima possível. Nessas espécies, as interações eletrostáticas entre centros positivos (núcleos) e centros negativos (elétrons) determinam a energia correspondente a uma dada estrutura. Aquelas com energias relativamente altas são consideradas pouco prováveis.

Numa estrutura de Lewis, os aspectos que geralmente determinam a energia podem ser resumidos como segue:

- 1) número de ligações – estruturas com um número maior de ligações correspondem a maior estabilidade;
- 2) eletronegatividade – estruturas com cargas formais negativas em átomos mais eletronegativos e cargas formais positivas em átomos mais eletropositivos são mais estáveis;
- 3) localização de cargas – estruturas com cargas semelhantes mais afastadas e cargas opostas mais próximas apresentam menor energia;
- 4) geometria – estruturas com os seguintes ângulos de ligação representam situações energeticamente favoráveis:

- de 90 a 110° entre ligações simples;
- em torno de 120° entre uma ligação simples e uma dupla;
- cerca de 180° entre duas duplas ou entre uma simples e uma tripla.

Com base nessas considerações (aspectos 3 e 4), podemos concluir que a estrutura III no exemplo 1 e a VI no exemplo 2, da seção anterior, são muito pouco prováveis. No exemplo 3, a estrutura VIII é a menos provável.

DISCUSSÃO

A fim de demonstrar a viabilidade da fórmula (1) para calcular o IDH de uma série razoavelmente variada de espécies orgânicas e inorgânicas, consideramos os exemplos incluídos nas tabelas II, III e IV.

De início, observa-se que a fórmula (1) fornece diretamente valores corretos de IDH para as moléculas orgânicas (Exs. 1 a 4, Tabela II). Isto não é surpreendente, já que esses exemplos contêm, somente, ligações covalentes nas quais cada átomo contribui para o IDH conforme o previsto

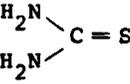
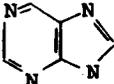
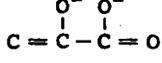
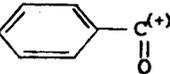
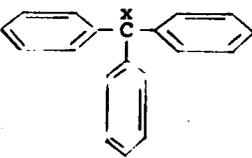
no mecanismo da dedução da fórmula. Na realidade, a fórmula funciona, satisfatoriamente, para todas as moléculas orgânicas independentes do seu tamanho. Essa é uma vantagem quando se trata de moléculas grandes de famílias conhecidas. Por exemplo, o colesterol ($C_{27}H_{46}O$) pertence à família dos esteróides que contém 4 anéis. Como o IDH do colesterol é 5, fica evidente a presença de uma ligação dupla em sua estrutura.

Observando outros exemplos da Tabela (Exs. 5 a 8), verificamos que os valores de IDH encontrados ou são fracionários ou não correspondem à estrutura. Este resultado, aparentemente discrepante, pode ser compreendido, se lembrarmos as suposições feitas na obtenção da fórmula (1).

Um exame das estruturas de Lewis destes casos revela que, sempre há um ou mais átomos formando um número de ligações diferentes do número de seus elétrons desemparelhados (v. 2ª suposição). Por exemplo, em $C_2O_4^{2-}$, dois dos quatro átomos de O formam apenas uma ligação e no $(C_6H_5)_3C^+$, o carbono central forma apenas três. Assim sendo, estes átomos não estão contribuindo normalmente para o IDH total das espécies. Então, cada vez que um átomo não utiliza um de seus elétrons desemparelhados para formar ligação, deve-se subtrair 1/2 do IDH encontrado através da fórmula (1). Pela mesma lógica, deve-se adicionar 1/2 ao valor de IDH calculado para a espécie, cada vez que um átomo forma uma ligação a mais que o permitido pelo símbolo normal de Lewis (ex. 7).

Tabela II.

Exemplos de aplicação da fórmula (1)

| Nº | FM | IDM | ESTRUTURA* |
|----|-----------------|--------|--|
| 1 | $C_6H_4O_2$ | 5 |  |
| 2 | CN_2SH_4 | 1 |  |
| 3 | C_3H_5MgBr | 1 | $H_3C-CH=CHMgBr$ |
| 4 | $C_5N_4H_4$ | 6 |  |
| 5 | $C_2O_4^{2-}$ | 3 |  |
| 6 | $C_6H_5CO^+$ | 5 1/2 |  |
| 7 | C_2H_5NC1 | 1/2 | $H_3C-CH=N-H$ Cl |
| 8 | $(C_6H_5)_3C^+$ | 12 1/2 |  |

* Nas tabelas II, III e IV quando há mais de uma possibilidade, apenas uma estrutura razoável foi arbitrariamente escolhida, conforme os critérios abordados na seção anterior.

A Tabela V resume as correções para o IDH, quando alguns átomos comuns participam da formação de diferentes números de ligações.

A extensão do uso da fórmula para sistemas inorgânicos é examinada com os exemplos da Tabela III. Pode-se notar que os valores de IDH correspondem às estruturas demonstradas para os casos de 1 a 6, assim comprovando sua viabilidade também para sistemas inorgânicos. Do mesmo modo, como ocorreu com alguns exemplos orgânicos da Tabela II, os exemplos 7 a 10 da Tabela III exigem correção do IDH calculado, devido ao fato de que um ou mais átomos formam um número de ligações diferente do normal. Por exemplo, em NCO^- , o N forma apenas duas ligações e em CO_3^{2-} cada O forma apenas uma ligação. Consequentemente, os valores corrigidos do IDH dessas espécies são 2 e 1 respectivamente. Já no NO_2^+ , o N forma uma ligação a mais que o normal, o que requer a adição de 1/2 ao IDH calculado.

É interessante notar que nos exemplos 11 a 14, os valores de IDH estão de acordo com as estruturas, embora

Tabela III. Exemplos de aplicação da fórmula (1)

| Nº | FM | IDH | ESTRUTURA |
|----|----------------------------------|-------|---------------------------------------|
| 1 | N_2F_2 | 1 | |
| 2 | KCN | 2 | $\text{K}-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| 3 | BeCl_2 | 0 | $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ |
| 4 | BF_3 | 0 | |
| 5 | P_4 | 3 | |
| 6 | $\text{P}_4\text{S}_3\text{I}_2$ | 2 | |
| 7 | NCO^- | 2 1/2 | $(^-)\text{N}=\text{C}=\text{O}$ |
| 8 | CO_3^{2-} | 2 | |
| 9 | NO_2^+ | 1 1/2 | $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ |
| 10 | ClO_2 | 1/2 | |
| 11 | O_3 | 1 | |
| 12 | HN_3 | 2 | $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ |
| 13 | HPO_3 | 1 | |
| 14 | POCl_3 | 0 | |

Tabela IV. Exemplos de aplicação da fórmula (1)

| Nº | FM | IDH | ESTRUTURA |
|----|---------------------------|------|---|
| 1 | NH_4Cl | -1 | |
| 2 | LiAlH_4 | -1 | Li^+ |
| 3 | AsCl_5 | -1 | |
| 4 | SF_6 | -2 | |
| 5 | Na_2SiF_6 | -2 | Na^+ |
| 6 | ClF_3 | -1 | $\text{F}-\text{Cl}-\text{F}$ $\text{F}^{(-)}$ |
| 7 | I_3^- | -1/2 | $\text{I}-\text{I}-\text{I}^-$ |

alguns átomos não apresentem suas valências usuais. No exemplo específico de POCl_3 , o P forma quatro ligações enquanto o O apenas uma. Neste caso, como também em 11 a 13, um cancelamento interno dos fatores de correção individuais resulta num valor correto do IDH calculado. Em ClO_2 , o Cl forma uma ligação a mais que o normal e cada O forma uma a menos, exigindo assim uma correção líquida de $-1/2$. Em resumo, podemos concluir que as espécies para as quais correções ao IDH devem ser aplicadas, ou são íons ou radicais livres.

Os exemplos 1 a 7 da Tabela IV apresentam valores negativos de IDH. Lembrando que $\text{IDH} = 0$ significa a presença, somente, de ligações simples (sem anel), e que cada unidade positiva de IDH equivale a uma ligação dupla (ou um anel), uma unidade negativa só pode indicar a ausência de uma ligação simples (σ). Em termos estruturais, existem duas possibilidades disso ocorrer: ou numa ligação iônica (A^+B^-) ou numa "no bond" (A^-B^-). As estruturas de Lewis sugeridas na Tabela IV estão de acordo com essa interpretação. Contudo, de um outro ponto de vista, pode ser escrita para SF_6 , uma outra estrutura, sem respeitar a regra do octeto:

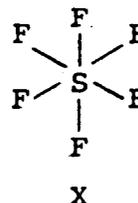
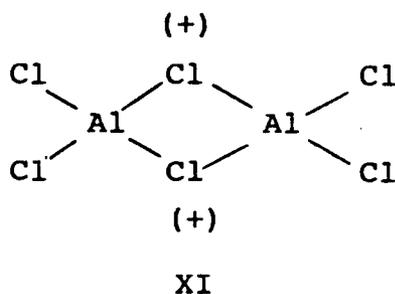


Tabela V. Fatores de correção ao IDH em algumas situações comuns

| Átomo (A) | Nº normal de ligações de A | Nº de ligações com carga formal ≠ 0 | | | | Fator de correção ao IDH obtido da fórmula (1) |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|--|
| | | A ²⁺ | A ⁺ | A ⁻ | A ²⁻ | |
| C (ou outro átomo do grupo 14) | 4 | - | 3 | - | - | -1/2 |
| | | - | - | 3 | - | -1/2 |
| N (ou outro do grupo 15) | 3 | - | 4 | - | - | +1/2 |
| | | - | - | 2 | - | -1/2 |
| O (ou outro do grupo 16) | 2 | 4 | - | - | - | +1 |
| | | - | 3 | - | - | +1/2 |
| | | - | - | 1 | - | -1/2 |
| | | - | - | - | 0 | -1 |
| X (Halogênio) | 1 | - | 2 | - | - | +1/2 |
| | | - | - | 0 | - | -1/2 |
| H | 1 | - | 0 | - | - | -1/2 |
| | | - | - | 0 | - | -1/2 |

Nota-se que, neste caso, o S forma quatro ligações extras, necessitando de uma correção de +2 ao IDH. Situações semelhantes ocorrem nos exemplos 3, 5, 6 e 7.

A obtenção de valores negativos ou fracionários de IDH representa uma vantagem da aplicação da fórmula (1), pois chama atenção do aluno para situações especiais de ligação. Se um valor fracionário for obtido, pode-se inferir que um número ímpar de átomos na estrutura forma um número de ligações diferentes do esperado, com base na segunda suposição. Da mesma forma, um valor negativo, além de ajudar a prever a existência de ligação iônica ou de "no bond" na estrutura, também aponta a ausência de insaturação. Em raras ocasiões, é necessário ter um certo cuidado! Por exemplo, o IDH calculado para Al₂Cl₆, utilizando a fórmula (1) é -1. Mesmo assim, ele não possui ligação iônica.



Como pode ser visto da estrutura XI, quatro átomos formam, cada um, uma ligação extra levando a uma correção de $(4 \times 1/2) = +2$. Então, o IDH corrigido é $-1 + 2 = +1$, consistente com o anel em XI.

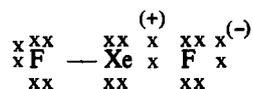
Um aspecto adicional da fórmula (1) é que ela pode ser estendida até a compostos de gases nobres. No átomo de gás nobre, todos os elétrons de valência são originalmente emparelhados, enquanto no composto cada elétron de um destes pares é utilizado para formar ligação com um elétron de um átomo vizinho. Assim sendo, a contribuição de um átomo de gás nobre para o IDH do composto é -1. Então a fórmula (1) modificada torna-se:

$$\text{IDH} = -n - \frac{a}{2} + \frac{c}{2} + d + 1 \quad (2)$$

onde 'n' é o número de átomos de gás nobre. Por exemplo, para XeF₂

$$\text{IDH} = -1 - 1 + 1 = -1,$$

que indica a presença de uma ligação iônica. Sua estrutura pode ser escrita:



XII

Finalmente, existe uma classe de moléculas que são comumente designadas como "moléculas deficientes em elétrons". Exemplos típicos são B₂H₆ e outros hidretos de boro, Al₂(CH₃)₆, etc. Como essas moléculas não possuem o número mínimo de elétrons necessário para formar uma ligação entre cada par de átomos adjacentes, não é possível

escrever para elas estruturas convencionais de Lewis. Na linguagem da Teoria de Orbital Molecular, elas contém ligações do tipo $3c - 2e$ (três centros e dois elétrons). Desde que a 1ª suposição não é válida para esses casos, a fórmula (1) também não pode ser aplicada.

CONCLUSÃO

Sem dúvida, a informação sobre o IDH simplifica a tarefa de escrever a estrutura de Lewis. O valor de IDH para uma dada FM pode ser calculado, em poucos segundos, utilizando as fórmulas (1) ou (2). Um pouco de prática, com alguns exemplos, é suficiente para familiarizar o aluno com o uso dessas fórmulas. Elas são aplicáveis a, praticamente, todas as espécies orgânicas e inorgânicas, com exceção de moléculas que contém elementos de blocos "d" e "f" e moléculas deficientes em elétrons. A única correção do IDH calculado que o aluno precisa memorizar é acrescentar $1/2$ para cada ligação a menos. Essa situação, geralmente, é encontrada em espécies iônicas e radicais livres. Um valor negativo corresponde a uma ligação iônica ou uma "no bond" na estrutura. Considerando a simplicidade e a versatilidade da fórmula (1), bem como suas diversas vanta-

gens, concluímos que a mesma merece ser popularizada pelos professores e amplamente utilizada pelos alunos.

REFERÊNCIAS

- ¹ Russel, J.B.; "Química Geral", McGrawHill, São Paulo, 1982, p. 207-208.
- ² Lever, A.B.P.; *J. Chem. Educ.*, (1972) 49, 819.
- ³ Clark, T.J.; *J. Chem. Educ.*, (1984) 61, 100.
- ⁴ Zandler, M.E.; Talaty, E.R.; *J. Chem. Educ.* (1984), 61, 124.
- ⁵ Gillespie, R.J., "Molecular Geometry", Van Nostrand, Reinhold, London, 1972.
- ⁶ Gillespie, R.J., *J. Chem. Educ.* *ibid.*, (1963) 40, 295 *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1965) 6, 819.
- ⁷ Carrol, J.A.; *J. Chem. Educ.* (1986) 63, 28.
- ⁸ Luder, W.F.; *J. Chem. Educ.* (1967) 44, 271.
- ⁹ McLafferty, F.W.; "Interpretation of Mass Spectra", 2nd Ed., W.A. Benjamin, Inc., 1973, p. 27.
- ¹⁰ Silverstein, R.M. e outros, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- ¹¹ Hendrickson, J.B. e outros, "Organic Chemistry", 3rd Ed. McGraw-Hill, 1970, p. 156-7.

EDUCAÇÃO

UMA METODOLOGIA PARA LEVANTAMENTO E ANÁLISE DE DISCIPLINAS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA III. ANÁLISE DOS CONTEÚDOS DE DISCIPLINAS DAS ÁREAS DE QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E QUÍMICA GERAL.

Roberto Ribeiro da Silva, Romeu C. Rocha-Filho, Alberto N. Senapeschi e Mário Tolentino

Departamento de Química - UFSCar; C. Postal 676; 13560 - São Carlos (SP).

(Recebido em 11/5/88; cópia revisada em 29/9/88)

ABSTRACT

A METHODOLOGY FOR SURVEY AND ANALYSIS OF EXPERIMENTAL CHEMISTRY COURSES. III. ANALYSIS OF COURSE CONTENTS IN THE AREAS OF ANALYTICAL, PHYSICAL, AND GENERAL CHEMISTRY. Using a methodology developed for the analysis of the teaching conditions of experimental chemistry, aiming at its evaluation and improvement at the university level, tables of content of each course of the areas of Analytical, Physical, and General Chemistry are reported. These tables, having a specific pattern of organization for each of these three areas, permitted the characterization of what is done, how it is done and in what context; in this way, the educational objectives of each of the courses analyzed could be clearly identified.

INTRODUÇÃO

Visando a melhoria do ensino de Química no 3º Grau, foi desenvolvida uma metodologia de levantamento e análise de disciplinas experimentais. Esta metodologia compreende dois procedimentos. O primeiro deles se refere à análise de habilidades experimentais¹ e o segundo a um estudo aprofundado dos conteúdos das disciplinas experimentais. Em trabalho anterior foram relatados os resultados obtidos da análise do conteúdo das disciplinas das áreas de Química Inorgânica e Orgânica².

Relata-se, agora, os resultados obtidos da aplicação do segundo procedimento metodológico para as disciplinas das áreas de Química Analítica, Físico-Química e Química Geral, pertencentes ao elenco de disciplinas dos cursos de Li-