

GEOMETRIA MOLECULAR

Carlos A. L. Filgueiras

Departamento de Química, ICEx – Universidade Federal de Minas Gerais
30.000 – Belo Horizonte – MG

Recebido em 26/08/85

INTRODUÇÃO

Raramente um tópico de Química é tão mal compreendido como o estudo da geometria das moléculas. Quantas vezes já deparei, surpreso, com a afirmação de que “o metano é uma molécula tetraédrica porque seu carbono apresenta hibridação sp^3 ”; ou então que “o íon triodeto tem uma geometria bipiramidal trigonal em que faltam os três vértices do plano equatorial”. A primeira afirmativa demonstra a inversão de raciocínio em que o modelo abstrato passa a ter primazia sobre o fato; já a segunda revela um conceito de geometria bastante arrevesado, o qual supõe a possibilidade de haver uma bipirâmide definida por três pontos.

Acredito que todo e qualquer tópico de Química só pode ser aprendido através da Mecânica Quântica, mesmo que seja por uma contrafação desta. Como a determinação das geometrias moleculares teve sua origem muito tempo antes da descoberta do elétron, acredito que é muito mais interessante (e honesto) desenvolver com os alunos, especialmente ao nível de Química Geral, idéias e raciocínios baseados em fatos e deduções lógicas, sem falar em elétrons ou em Mecânica Quântica. Mais tarde serão introduzidos os modelos teóricos, como a Teoria das Ligações de Valência e métodos experimentais mais elaborados, como espectroscopia molecular e eletrônica, difração de raios-X, etc. E mesmo nesta segunda fase deve-se sempre deixar claro que a elucidação de estruturas moleculares é um problema que muitas vezes requer mais de um instrumento de investigação. Existe, por exemplo, nos livros-textos, uma ênfase muito grande no uso da Teoria da Repulsão de Pares Eletrônicos no Nível de Valência (TRPENV), da qual fica uma idéia de quase infalibilidade. Raramente se comenta, porém, a respeito do fato de a molécula de trissililamina ($H_3Si)_3N$, ser plana (1), ao contrário do que preveria esta teoria. Nossa tendência em acreditar mais nas teorias do que nos fatos, leva-nos a um choque ao constatar que a recém-preparada molécula em sanduíche de decafenilstanoceno, $[\eta^5 - (C_6H_5)_5C_5]_2 Sn$ (II) (2), também não obedece à TRPENV, como talvez gostaríamos. Estes aspectos devem ser discutidos com os estudantes, sob pena de levá-los a sentir-se frustrados e lesados, quando mais tarde os descobrirem. Além disso é uma questão de integridade profissional para quem ensina.

Determinação das geometrias moleculares

A partir das considerações anteriores procurei desenvol-

ver um método para apresentar o tópico geometria molecular que possa ser assimilado facilmente por estudantes em nível elementar, sem qualquer necessidade de conhecer as teorias de ligação química correntes. Este método se baseia em geometria simples, contagem de isômeros, dados experimentais e estatística. De fato ele consiste numa extensão do processo introduzido a partir de 1874 por William Körner (3) para determinar as estruturas dos três tribomobenzenos. A nitração dos três isômeros resulta em:

1,2,3 - tribromobenzeno → 2 isômeros
1,2,4 - tribromobenzeno → 3 isômeros
1,3,5 - tribromobenzeno → 1 isômero

Dos produtos de reação Körner pode imediatamente determinar a fórmula estrutural correta do composto reagente. Este método foi mais tarde retomado por Alfred Werner, na virada do século, em sua bem conhecida determinação da estrutura mais provável de complexos metálicos hexacoordenados (4).

Meu propósito neste artigo é combinar este método com outros dados experimentais, especialmente a medição de momentos dipolares, para mostrar como se pode prever razoavelmente a geometria molecular mais provável, e usar o processo para moléculas com um número qualquer de átomos. A partir daí o conhecimento das teorias de ligação deverá expandir e refinar o tratamento do assunto. Por razões de brevidade, limitar-me-ei à análise de espécies com números de coordenação de 4 a 6, embora o método possa ser utilizado com outros números de coordenação. Com efeito, a Tabela 1 fornece alguns dados de momentos dipolares que poderão ser utilizados para espécies di- e tricoordenadas.

Espécies tetracoordenadas

Começando com a molécula de metano, examinemos as possibilidades para a geometria de seu derivado dissustituído, o diclorometano, CH_2Cl_2 . Várias das geometrias possíveis são o quadrado, o retângulo, o losango, o paralelogramo e o tetraedro. Estas geometrias estão mostradas na Fig. 1. É claro que o leitor poderá imaginar outras, como trapézios (osósceles ou não), etc.

Os isômeros geométricos podem, em geral, ser separados a partir da sua diferença de polaridade. No caso do CH_2Cl_2 , todavia, observa-se apenas um isômero. O mesmo ocorre com todos os outros derivados dissustituídos do metano.

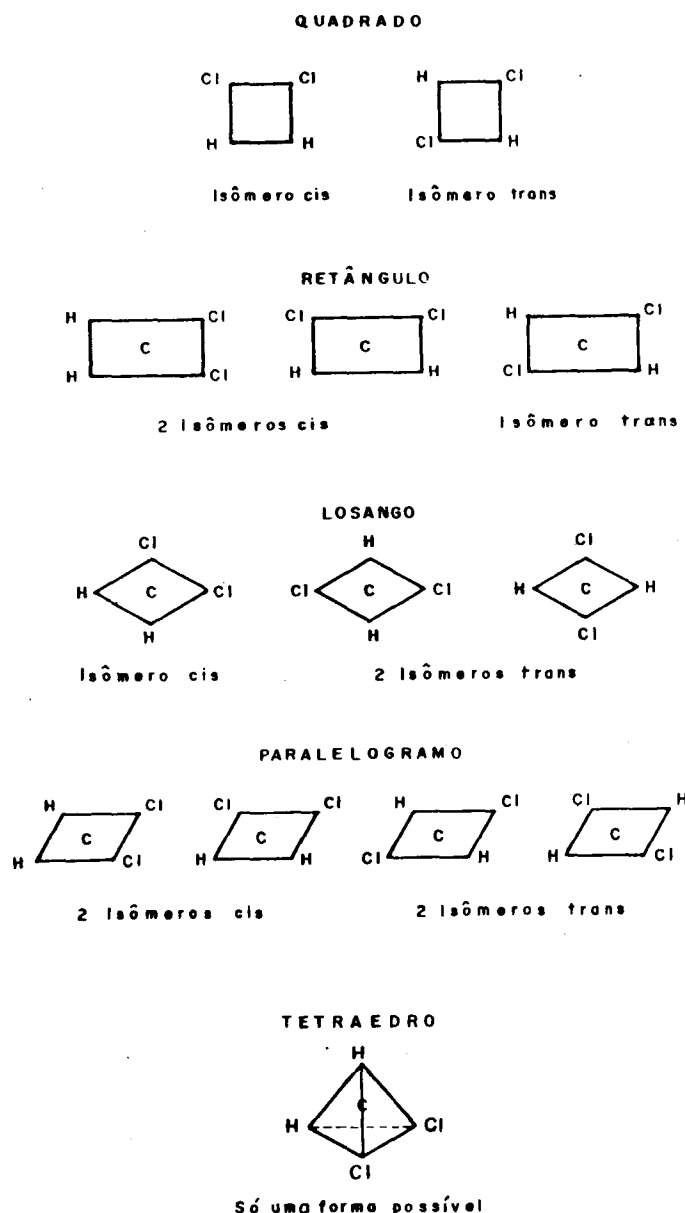


Fig. 1 Possibilidades geométricas para o diclorometano

Deste modo o tetraedro é a geometria favorecida, como mostra a Fig. 1. Naturalmente, de um ponto de vista estritamente lógico esta conclusão não é totalmente satisfatória. Uma prova negativa é sempre suspeita. Poderia muito bem ocorrer que o segundo isômero tivesse escapado à detecção de seus possíveis descobridores por ser muito instável ou pela falta de um caminho preparativo adequado para obtê-lo. O acúmulo de dados mostrou, porém, cada vez mais exemplos de compostos contendo carbono tetracoordenado em situação semelhante à do diclorometano, isto é, com a fórmula geral CA_2B_2 , em que A e B podem ser átomos ou grupos de átomos. Deste modo obtemos um reforço estatístico à hipótese de que a escolha da geometria como tetraédrica seja acertada. Vários outros exemplos de recurso a argumentos estatísticos existem na ciência: talvez o mais notável seja a aceitação da segunda lei da termodinâmica precisamente calcada em argumentos estatísticos. Uma confirmação experimental de nossa escolha para a geometria do diclorometano poderia ser dada por um método

físico tal como a espectroscopia molecular. Neste ponto podemos ainda refinar mais o raciocínio: já que os átomos de elementos diferentes têm, em geral, tamanhos diferentes, é razoável concluir que enquanto o metano deve ser um tetraedro regular (uma espécie T_d na gíria da teoria de grupos), o diclorometano será um tetraedro distorcido (uma espécie C_{2v}), porque o átomo de cloro é maior que o átomo de hidrogênio.

Vejam agora uma outra espécie tetracoordenada, como o íon $PtCl_4^{2-}$, encontrado no sólido vermelho K_2PtCl_4 . Novamente podemos supor as cinco geometrias consideradas para o diclorometano. Aplicando um pouco de intuição química, uma vez que a energia de ligação Pt-Cl é a mesma para todas as quatro ligações deste tipo, chegamos à conclusão de que tanto o losango como o paralelogramo são formas improváveis, já que ambas dariam dois comprimentos de ligação Pt-Cl diferentes, e presumivelmente também duas energias de ligação desiguais. Da mesma maneira não há qualquer razão para esperar ângulos de ligação diferentes, de sorte que o retângulo também é descartado. Desta forma, restam-nos o quadrado e o tetraedro. Examinando a fórmula $PtCl_2(NH_3)_2$, que pode ser encarada como derivada de $PtCl_4^{2-}$ (*), vemos que ela corresponde a duas substâncias distintas, um composto *cis* e seu isômero *trans*. Como consequência a forma tetraédrica se torna inaceitável e resta-nos o quadrado. Naturalmente, um quadrado perfeito só pode ocorrer para $PtCl_4^{2-}$, porque o *cis*- $PtCl_2(NH_3)_2$ deve ser um trapézio, ao passo que o *trans*- $PtCl_2(NH_3)_2$ provavelmente formará um losango, como os estudantes podem deduzir.

Espécies pentacoordenadas

Suponhamos que queremos determinar a geometria mais provável do pentacloreto de fósforo, PCl_5 , sabendo que o composto é apolar e apresenta um derivado de fórmula PCl_3F_2 , com momento dipolar nulo, como mostra a Tabela 1. Os formatos mais simples que podemos desenhar para uma espécie pentacoordenada estão dados na Fig. 2.

Vê-se da Fig. 2 que se o pentágono regular e a bipirâmide trigonal corresponderiam a uma molécula de PCl_5 apolar. No entanto, o pentágono não poderia explicar a apolaridade do derivado PCl_3F_2 . Então a geometria provável é a bipirâmide trigonal e, no caso do PCl_3F_2 , os dois átomos de flúor devem estar nas posições axiais, para que o momento dipolar resultante seja nulo. A propósito, a geometria do PCl_3F_2 exemplifica bem a Regra de Bent (5), a qual deverá ser abordada após o estudo das teorias de ligação.

A molécula de PF_5 ($\mu = 0$ D) deverá ter a mesma geometria do PCl_5 . Ao contrário, o IF_5 ($\mu = 2,18$ D) não pode, obviamente, ter esta geometria, devendo ser uma pirâmide de base quadrada.

(*) Na verdade, as duas formas isômeras são obtidas assim:

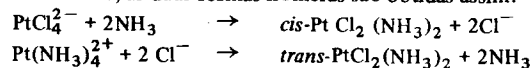


TABELA 1

Momentos dipolares de algumas moléculas*

Nº de coordenação do átomo central	Molécula	μ (D)
2	O ₃	0,13
	H ₂ O	1,85 – 1,87
	CO ₂	0
	SO ₂	1,63
	N ₂ O	0,167
	NO ₂	0,316
	HgI ₂	0
3	BF ₃	0
	NH ₃	1,47
	PCl ₃	0,78
4	CH ₄	0
	SF ₄	0,632
	CH ₂ Cl ₂	1,60
5	PF ₅	0
	PCl ₅	0
	PCl ₃ F ₂	0
	PCl ₂ F ₃	0,68
	IF ₅	2,18
6	SF ₆	0
	SeF ₆	0
	TeF ₆	0

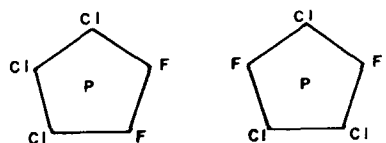
* Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed., CRC Press, 1981 – 1982.

Espécies hexacoordenadas

Uma das moléculas hexacoordenadas mais simples é o hexafluoreto de enxofre, SF₆, de momento dipolar nulo. Apenas dois isômeros podem ser apontados para cada uma das fórmulas SF₄Cl₂ e SF₃Cl₃. Analisemos as possibilidades derivadas das quatro geometrias simples relacionadas na Fig. 3.

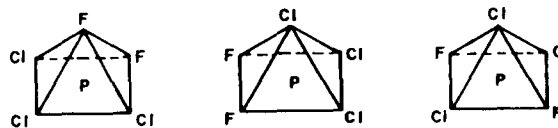
Comparando as possibilidades mostradas na Fig. 3 com os dados experimentais, concluímos que o SF₆ deve ser provavelmente octaédrico. Da mesma forma como foi observado antes, deve-se chamar a atenção para as distorções devidas a efeitos puramente químicos. Naturalmente as distorções de Jahn-Teller dos complexos de metais de transição devem esperar uma oportunidade futura para serem discutidas. Não obstante, os estudantes podem aprender facilmente a diferença entre uma molécula perfeitamente octaédrica, como o SF₆, e espécies com distorção tetragonal, como *trans*-SCl₄F₂ ou *trans*-SF₄Cl₂. Além disso eles podem perfeitamente prever que a molécula *trans*-SCl₄F₂ deve apresentar uma compressão, ao passo que o composto *trans*-SF₄Cl₂ deve mostrar um alongamento. Igualmente podem eles perceber que os isômeros *cis* destes dois últimos compostos terão também formas peculiares e

PENTÁGONO



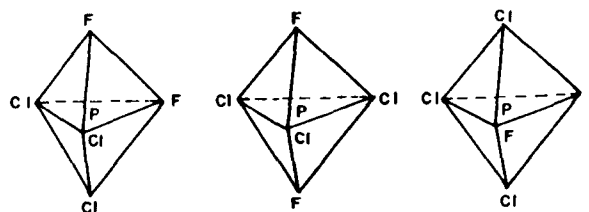
2 isômeros polares

PIRÂMIDE QUADRADA



3 isômeros polares

BIPIRÂMIDE TRIGONAL



3 isômeros, dos quais só o segundo é apolar

Fig. 2 Possibilidades geométricas para o PCl₃F₂

diferentes entre si, as quais eles poderão descrever.

Creio firmemente que uma discussão de geometria molecular conduzida desta forma poderá ajudar a remover bastante do mistério e dogmatismo associado a este assunto. Além de proporcionar um exercício interessante de dedução lógica, ele poderá demonstrar que o formato das moléculas é uma realidade da natureza, ao passo que as teorias de ligação química são construções mentais humanas, ou seja, que as moléculas e suas geometrias existem independentemente dos nossos modelos para explicá-las. Não estou com isto querendo diminuir de forma alguma a importância das teorias de ligação química para a explicação dos fatos, mas apenas pondo as coisas nos seus devidos lugares. É óbvio que o método descrito aqui é apenas introdutório, e não responde a todas as questões. Por exemplo, podemos mostrar que a molécula de tetrafluoreto de enxofre, SF₄ ($\mu = 0,632$ D) não se enquadra em nenhuma das geometrias da Fig. 1, mas não podemos dizer qual é a sua geometria real. Para isto precisamos usar outras abordagens. Analogamente, precisamos lançar mão da Regra de Bent para entender a geometria da molécula PCl₂F₃. Isto porém, será mais fácil após o estudante ter uma noção de como se podem combinar vários tipos de conhecimento para a elucidação dos problemas.

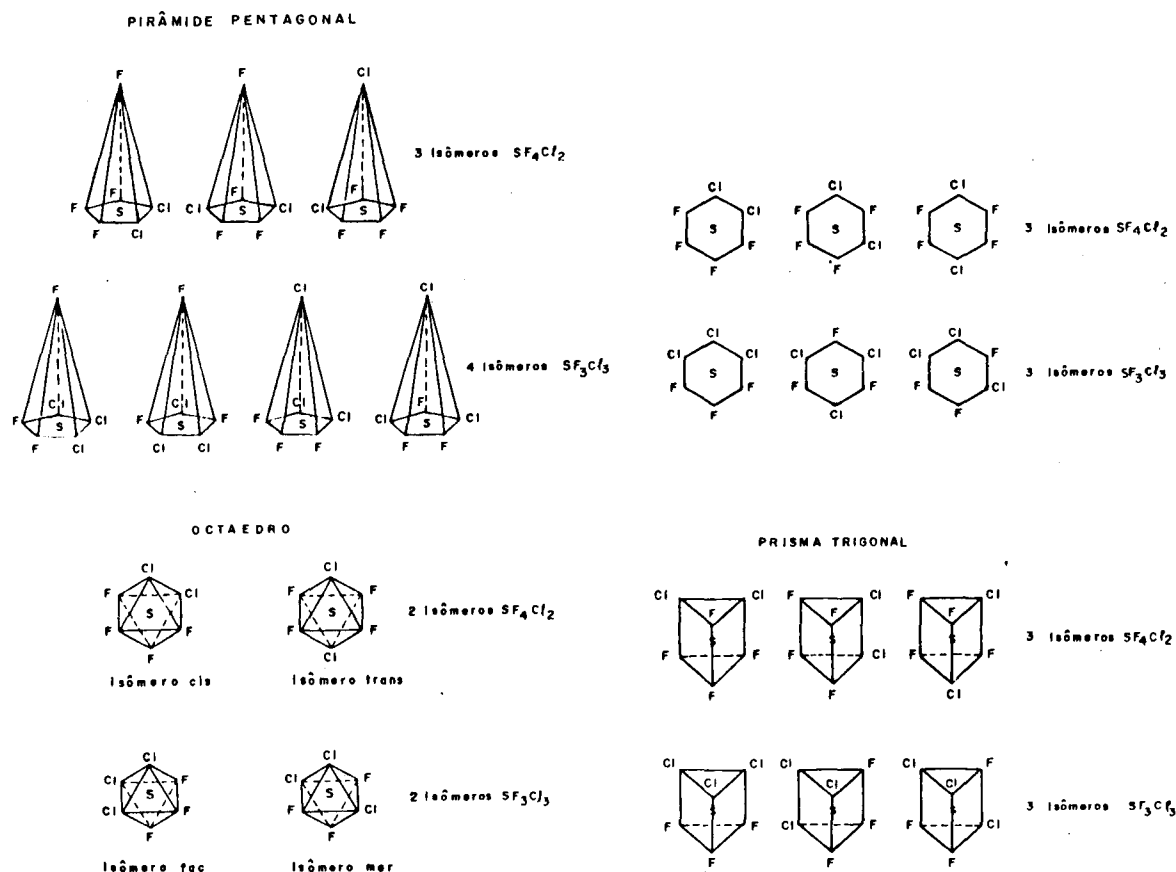


Fig. 3 Possibilidades geométricas para SF_4Cl_2 e SF_3Cl_3

REFERÊNCIAS

- ¹ K. Hedberg, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6491 (1955);
- ² J.J. Zuckerman, Chem. Eng. News, **63**, 20 (1984);

- ³ W. Korner, Gazz. Chim. Ital., **4**, 305 (1874);
- ⁴ G.B. Kauffman, ed., "Classics in Coordination Theory, The Selected Papers of Alfred Werner", Dover Publications, Part 1, 1968, Part 2, 1976, Part 3, 1978;
- ⁵ H.A. Bent, Chem. Rev., **61**, 275 (1961).

EDUCAÇÃO

MÉTODO DE REPRESENTAÇÃO GRÁFICA PARA CURVAS DE GRAN LINEARIZAÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO

M. Filomena G.F.C. Camões, Carlos G.P. Ferreira

Centro de Electroquímica e Cinética – Departamento de Química – Faculdade de Ciências
Universidade de Lisboa – Portugal

Recebido em 16/08/85

RESUMO

As curvas de Gran representam um meio de detecção rigorosa do ponto final duma titulação, através da intersecção de duas linhas retas. Tais retas são a representação gráfi-

ca duma função antilogarítmica do potencial de Nernst (E), ou de pH (titulações ácido-base), em função do volume (V) de solução padrão titulante adicionada.

Apesar do método ter sido desenvolvido em 1952 e ser largamente referido em livros de texto, como conse-