

## REAÇÕES

A VIDA PRIVADA DOS ÁTOMOS



Digitalizado, Corrigido e Adaptado por  
Gullan Greyl  
<http://www.gullangreyl.pt>

1ª Edição, 2011

### Síntese

Peter Atkins capta o âmago da química neste livro, através de um desenho inovador e intimamente integrado entre imagens e texto, e da sua exposição characteristicamente clara, precisa e económica. Explicando os processos envolvidos nas reações químicas, começa por apresentar um “conjunto de ferramentas” de reações básicas, como precipitação, corrosão e catálise, concluindo depois com a demonstração de como esses elementos fundamentais se articulam em processos mais complexos, como a fotossíntese, oferecendo assim uma introdução concisa e intelectualmente gratificante à vida privada dos átomos.

04-01-2026

# Índice

PREFÁCIO .....	1
<b>PARTE 1.....</b>	<b>3</b>
AS FERRAMENTAS BÁSICAS .....	3
Uma Observação Preliminar .....	4
ÁGUA E AMIGOS.....	4
<b>REAÇÃO 1.....</b>	<b>12</b>
Matéria Que Se Desprende .....	12
PRECIPITAÇÃO .....	12
<b>REAÇÃO 2.....</b>	<b>16</b>
Dar e Receber .....	16
NEUTRALIZAÇÃO.....	16
Conheça o Protão.....	16
Um Pouco de Linguagem Simples .....	18
Uma Sugestão Vinda da Suécia.....	19
Outra Sugestão Vinda de Mais a Sul .....	22
A Captura Consequente de Peixes Estranhos .....	24
Finalmente, Por Fim, Vamos Ao Que Interessa.....	26
<b>REAÇÃO 3.....</b>	<b>29</b>
Noite de Burns .....	29
COMBUSTÃO .....	29
Metal em Chamas .....	31
Uma Chama Antiga.....	32
Incandescência Colorida .....	35
Tempestade e Ímpeto .....	36
<b>REAÇÃO 4.....</b>	<b>37</b>
De volta ao Básico .....	37
REDUÇÃO.....	37
O Coração da Luminosidade .....	39
<b>REAÇÃO 5.....</b>	<b>41</b>
Duas Mãos a Bater Palmas .....	41
REAÇÕES REDOX.....	41
Queima de um Metal .....	43
Agentes em Espera.....	44

Deslocações Subtis .....	45
Vida Quotidiana .....	48
<b>REAÇÃO 6.....</b>	<b>51</b>
Ocorrência Elétrica .....	51
ELETROLISE .....	51
Fundo de Cobre .....	52
Quebrar a Água .....	54
Minar Napoleão .....	57
<b>REAÇÃO 7.....</b>	<b>59</b>
O Jogo da Geração.....	59
ELETROQUÍMICA.....	59
Um Antepassado Precoce .....	59
Para Além dos Recipientes .....	61
Fornos Frios.....	64
<b>REAÇÃO 8.....</b>	<b>67</b>
A Morte do Metal .....	67
CORROSÃO.....	67
Vida no Limite .....	68
Morte nas Profundezas .....	70
Combater a Corrosão .....	71
<b>REAÇÃO 9.....</b>	<b>74</b>
Parcerias Civis .....	74
REACÇÕES ÁCIDO-BASE DE LEWIS .....	74
Complexos Simples.....	77
O País das Maravilhas de Lewis.....	79
O Veneno de um Homem.....	84
<b>REAÇÃO 10.....</b>	<b>86</b>
Mudar de Parceiros .....	86
SUBSTITUIÇÃO COMPLEXA .....	86
Casamento, Separação e Divórcio .....	88
Preconceito Cromático.....	90
<b>REAÇÃO 11.....</b>	<b>91</b>
Intermediação Matrimonial .....	91
CATÁLISE .....	91

Vida de Rua .....	92
Limpeza de Ruas.....	94
Combate Aéreo .....	97
<b>REAÇÃO 12.....</b>	<b>99</b>
Divórcio e Reconciliação.....	99
RECOMBINAÇÃO RADICAL.....	99
Produzir Água.....	102
Golpe por Golpe .....	105
<b>PARTE 2.....</b>	<b>107</b>
MONTAGEM DA OFICINA .....	107
<b>REAÇÃO 13.....</b>	<b>109</b>
Continuando .....	109
POLIMERIZAÇÃO RADICAL.....	109
Esparguete Peludo .....	111
Esparguete Careca.....	114
<b>REAÇÃO 14.....</b>	<b>116</b>
Encaixe Por Condensação.....	116
POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO.....	116
<b>REAÇÃO 15.....</b>	<b>120</b>
Implantação de Mísseis .....	120
SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA.....	120
Preparação do Alvo .....	121
Aquisição do Alvo .....	123
Tomar Abrigo.....	125
Treino de Alvos.....	126
<b>REAÇÃO 16.....</b>	<b>128</b>
Guerra Eletrónica.....	128
SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA.....	128
Preparação .....	130
Convulsões Moleculares .....	132
Variação Sobre Um Tema .....	133
Lobos Disfarçados de Cordeiros .....	135
Fita de Mascarar.....	136
<b>REAÇÃO 17.....</b>	<b>138</b>

Fixadores.....	138
CATÁLISE ÁCIDA.....	138
Ligação.....	139
Separação.....	142
Enfiar Pérolas .....	146
<b>REAÇÃO 18.....</b>	<b>149</b>
Fechos-Éclair.....	149
CATÁLISE BÁSICA .....	149
Desempacotar Ésteres .....	150
Desempacotar Proteínas.....	152
<b>REAÇÃO 19.....</b>	<b>155</b>
Somando.....	155
ADIÇÃO .....	155
<b>REAÇÃO 20.....</b>	<b>159</b>
Remover .....	159
ELIMINAÇÃO .....	159
<b>REAÇÃO 21.....</b>	<b>163</b>
Pegadas de Carbono.....	163
A REAÇÃO DE WITTIG .....	163
<b>REAÇÃO 22.....</b>	<b>167</b>
Oportunidades de Interligação.....	167
A REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS .....	167
<b>PARTE 3.....</b>	<b>172</b>
FAZER A LUZ TRABALHAR .....	172
<b>REAÇÃO 23.....</b>	<b>173</b>
Matéria Escura.....	173
FOTOCROMISMO.....	173
<b>REAÇÃO 24.....</b>	<b>176</b>
Atmosferas Irritantes.....	176
FOTOQUÍMICA ATMOSFÉRICA .....	176
<b>REAÇÃO 25.....</b>	<b>180</b>
Ver a Luz .....	180
VISÃO .....	180
<b>REAÇÃO 26.....</b>	<b>182</b>
Química Verde .....	182
FOTOSSÍNTESE .....	182

<b>PARTE 4.....</b>	<b>187</b>
CONSTRUIR POR DESÍGNIO .....	187
<b>REAÇÃO 27.....</b>	<b>188</b>
Alimento para Pensar .....	188
AÇÃO ENZIMÁTICA .....	188
Tesouras .....	190
Motosserras .....	191
Comer Água.....	195
Comida Rápida .....	195
<b>REAÇÃO 28.....</b>	<b>197</b>
Grandes Desígnios .....	197
SÍNTESE .....	197
<b>PARTE 5.....</b>	<b>202</b>
ECONOMIZAR .....	202
GLOSSÁRIO .....	205

# PREFÁCIO

---

No coração da química residem as reações. Quando os químicos agitam, misturam e fervem os seus diversos fluidos, estão na verdade a persuadir os átomos a formarem novas ligações, ligações que resultam em formas de matéria que talvez nunca tenham existido antes no universo. Mas o que está realmente a acontecer? Que forma assume essa persuasão? Como é que, usando os equivalentes laboratoriais de pás e baldes, átomos individuais, invisíveis e submicroscópicos são incitados a estabelecer novas parcerias?

Costuma pensar-se que a química é uma disciplina arcana, da qual populações inteiras parecem ter recuado, e que muitos acreditam só poder ser compreendida pelos iniciados de forma quase monástica. Considera-se abstrata porque todas as suas explicações assentam em átomos dificilmente imagináveis. Contudo, na verdade, basta aceitar que os átomos são reais e concebíveis na forma como vivem o seu quotidiano para que o teatro da transformação química se torne acessível à visualização.

Neste livro propus-me ajudar-lhe a compreender e a visualizar as vidas privadas dos átomos, para que, quando olhar para a transformação química — e a transformação química está à nossa volta e dentro de nós, desde a queda de uma folha à digestão dos alimentos, ao bater de um coração e até à formação de um pensamento, sem mencionar as grandes empresas industriais que constroem o mundo moderno — possa imaginar o que está a acontecer à escala molecular. Nas secções que se seguem, convido-lhe a imaginar a construção de uma caixa de ferramentas de processos fundamentais que lhe permitirão imaginar como afastar um átomo do seu parceiro e incentivá-lo a unir-se a outro. Depois, com essas ferramentas básicas em mente, ajudo-lhe a estabelecer uma oficina onde as poderá reunir e aplicar a uma variedade de projetos. Finalmente, apresento-lhe, em traços gerais, mas não em detalhe, a forma como essas oficinas são convocadas para engenheirar certos grandes projetos de construção.

A representação de átomos e moléculas é uma tarefa cheia de armadilhas, e a representação das transformações que sofrem é ainda mais arriscada. Utilizei desenhos de moléculas — verdadeiros cartoons — que os químicos tipicamente empregam para expressar as suas ideias, e tentei representar processos bastante complexos de modo simples e direto. O detalhe e a sofisticação, se os desejar, podem vir mais tarde de outras fontes: não quis que ficassem no caminho desta introdução e deste incentivo à compreensão. O meu objetivo não é tanto mostrar-lhe exatamente o que

ocorre durante uma reação, mas antes convidar-lhe para a possibilidade de pensar as vidas privadas dos átomos de forma visual, demonstrar que a química trata, de facto, de entidades tangíveis com características que equivalem a personalidades e que, tal como as personalidades humanas, as conduzem a uma variedade de combinações.

Escrevi e ilustrei o texto eu mesmo. Por razões relacionadas com a forma como as ilustrações deveriam assentar na página, também precisei de compor a paginação. Nesse processo, tive muita ajuda dos departamentos editorial e de design dos meus editores, que também pegaram nos meus esforços necessariamente algo amadores e os refinaram até à versão atual. Estou-lhes muito grato; tendo percorrido praticamente todo o processo de construção de um livro, excetuando a sua impressão efetiva, consigo apreciar ainda mais as suas aptidões.

**PWA**

Março de 2011;  
o Ano Internacional da Química

## PARTE 1

---

### AS FERRAMENTAS BÁSICAS

Nesta secção apresento-lhe os martelos, as chaves e os formões da química. Aqui vais encontrar os tipos básicos de reação química que sustentam todos os processos à nossa volta: os processos industriais, os processos da vida e da morte e os processos que os químicos procuram induzir nos seus frascos borbulhantes. São as ferramentas fundamentais usadas para fabricar diferentes tipos de matéria.

A diferença entre ferramentas reais e as ferramentas de um químico é que estas últimas são extremamente refinadas, pois precisam de deslocar átomos. Para criar uma nova forma de matéria — talvez uma que não exista em mais nenhum lugar do universo ou simplesmente para satisfazer uma necessidade existente — um químico tem de ser capaz de persuadir, induzir, tentar, forçar, impelir átomos individuais a abandonar os seus parceiros atuais numa substância e a unir-se aos de outra substância. As novas ligações devem ainda ser organizadas de formas específicas, por vezes em arranjos de grande complexidade. Assim, a partir da matéria-prima emerge matéria nova.

Claro que os químicos não fazem esta desmontagem e remontagem atómica, átomo a átomo: fazem-no misturando, aquecendo e agitando os seus líquidos, vapores e sólidos multicolores. Porém, por detrás destas atividades em grande escala, os inúmeros átomos das misturas respondem um a um. Saber o que acontece à escala atómica ajudar-lhe-á a compreender o que a mistura, a ebulação e a agitação estão a provocar. Por isso, em cada caso, mostrar-lhe-ei o que está a acontecer aos átomos quando uma técnica comum, uma ferramenta básica, é utilizada.

Nas partes seguintes reunirei todas estas ferramentas básicas individuais numa oficina química metafórica e, depois, levar-lhe-ei a descobrir estaleiros de construção de uma beleza extraordinária.

# Uma Observação Preliminar

## ÁGUA E AMIGOS

A água é o mais milagroso dos fluidos. Além de ser ubíqua na Terra e essencial para a vida tal como a conhecemos, possui propriedades notáveis que, à primeira vista, não parecem compatíveis com a sua composição química quase risivelmente simples. Cada molécula de água é constituída por um único átomo de oxigénio (O) e dois átomos de hidrogénio (H); a sua fórmula química é, portanto, como quase toda a gente sabe, H<sub>2</sub>O.

Eis uma propriedade estranha, mas de enorme importância. Uma molécula de água é apenas ligeiramente mais pesada do que uma molécula de metano (CH<sub>4</sub>; C designa um átomo de carbono) e uma molécula de amoníaco (NH<sub>3</sub>; N designa um átomo de azoto). Contudo, enquanto o metano e o amoníaco são gases, a água é um líquido à temperatura ambiente. A água é também quase única no facto de o seu estado sólido, o gelo, ser menos denso do que o seu estado líquido, razão pela qual o gelo flutua na água. Icebergs flutuam na água; metanoicebergs e amoníacoicebergs afundariam nos respetivos líquidos num mundo extraterrestre, tornando os seus Titanics, mas não os seus Nautiluses, mais seguros do que os nossos.

Outra propriedade muito importante é que a água é um excelente solvente, capaz de dissolver gases e muitos sólidos. Uma consequência dessa capacidade é que a água é um meio comum para reações químicas. Uma vez dissolvidas, as substâncias têm as suas moléculas suficientemente livres para se moverem, encontrarem outras substâncias dissolvidas e reagirem com elas. Como resultado, a água terá um papel de destaque neste livro, e este comentário preliminar é essencial para compreender o que virá a seguir.

### A Molécula de Água

É preciso conhecer intimamente a molécula de H<sub>2</sub>O, pois dela brotam todas as propriedades que tornam a água tão miraculosa e, mais prosaicamente, tão útil. A molécula surge também

frequentemente nas ilustrações, geralmente com o aspeto de (1), onde a esfera vermelha indica um átomo de O e as esferas cinzentas-claras representam átomos de H. As moléculas reais não têm cor e não são constituídas por esferas discretas; talvez (2) seja uma representação mais adequada, mas é menos informativa. Usarei esta última apenas quando quiser chamar a sua atenção para a forma como os eletrões se espalham pelos átomos e os mantêm ligados.



Cada átomo consiste num núcleo minúsculo, carregado positivamente, rodeado por uma nuvem de eletrões carregados negativamente. Estas nuvens eletrónicas atómicas fundem-se e estendem-se por toda a molécula, como em (2), sendo responsáveis por manter a molécula unida na sua forma característica. Um detalhe que se revelará enormemente significativo ao longo deste livro é que uma ligação entre um átomo de O e um átomo de H, designada O-H, consiste em apenas dois eletrões. Esse carácter de dois eletrões é uma característica comum a todas as ligações químicas.



A característica mais importante de uma molécula de  $H_2O$ , para o que se segue, é que, embora seja eletricamente neutra no seu conjunto, a carga elétrica não está distribuída de forma uniforme. Verifica-se que o átomo de O é ligeiramente negativo e que cada um dos átomos de H possui uma ligeira carga positiva, (3). Ao longo deste livro, sempre que for necessário representar carga elétrica, indicarei a carga positiva com azul e a carga negativa com vermelho. Deve distinguir estas representações cromáticas daquelas que uso para denotar átomos de diferentes

elementos, como vermelho para oxigénio e azul para azoto! A ligeira carga negativa do átomo de O, denominada “carga parcial”, resulta de uma acumulação da nuvem eletrónica sobre ele. Os eletrões são atraídos pela carga relativamente elevada do núcleo do oxigénio. Essa acumulação faz-se à custa dos átomos de hidrogénio, cujos núcleos possuem carga relativamente fraca. Nas suas posições, a nuvem encontra-se rarefeita e a carga positiva dos respetivos núcleos transparece através dessa nuvem adelgaçada, conferindo-lhes uma carga parcial positiva.



Como resultado da atração entre cargas parciais opostas, uma molécula de H<sub>2</sub>O pode aderir (de forma solta, não rígida) a moléculas vizinhas de H<sub>2</sub>O, que por sua vez podem aderir a outras vizinhas. O enxame móvel de moléculas assim formado constitui o fluido húmido e familiar que conhecemos como “água”. Este comportamento contrasta com o do metano. Não só uma molécula de CH<sub>4</sub>, (4), apresenta cargas parciais muito menores porque o núcleo de um átomo de C possui uma carga mais fraca do que o de um átomo de O, como a carga parcial do átomo de C fica escondida atrás dos quatro átomos de H que o rodeiam, (5). Como resultado, as moléculas de CH<sub>4</sub> aderem entre si apenas muito fracamente e, à temperatura ambiente, o metano é um gás composto por moléculas independentes, livremente móveis e amplamente separadas.



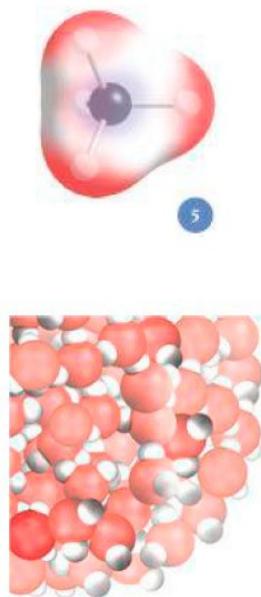


FIG. 1 Água Líquida

## Água Líquida e Sólida

Consideremos o enxame de moléculas que constitui a água líquida. Um olhar sobre a [\(Figura 1\)](#) mostra o tipo de arranjo molecular que deve ter em mente ao pensar no líquido puro. Imagine que a imagem é apenas um fotograma de um filme: as moléculas estão, na realidade, em movimento incessante, rolando continuamente e contorcendo-se ao passar pelas suas vizinhas.

Quando a água congela, esse movimento é interrompido e as moléculas estabilizam numa disposição altamente ordenada e maioritariamente estacionária [\(Figura 2\)](#). Cada molécula continua a ser atraída pelas suas vizinhas devido à atração entre cargas parciais opostas, mas agora adotam uma estrutura aberta, semelhante a um favo de mel, apenas oscilando suavemente no lugar, sem se moverem umas para além das outras. O derretimento corresponde ao colapso desta estrutura quando o movimento oscilatório se torna tão vigoroso, à medida que a temperatura aumenta, que as moléculas começam a deslocar-se para além das suas vizinhas e a estrutura aberta se desmorona. Como resultado da estrutura molecular relativamente aberta do gelo, em comparação com o amontoado molecular colapsado da água líquida, o gelo é menos denso do que a água e, por isso, consegue flutuar sobre o seu próprio líquido.

## Dissolvendo

Já referi que a água é um solvente extraordinariamente eficaz. Substâncias tão distintas como o sal e o açúcar dissolvem-se nela com facilidade. Os oceanos são grandes reservatórios de matéria dissolvida, incluindo os gases que compõem a atmosfera. O poder da água para dissolver deve-se também à presença de pequenas cargas elétricas nas suas moléculas.

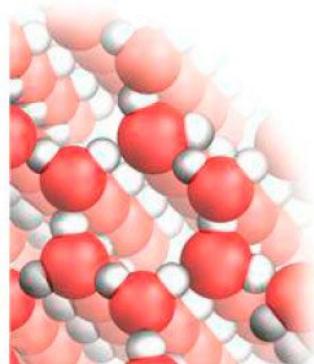


FIG. 2 Gelo

Para compreender o papel das cargas elétricas nesta questão, é preciso saber que uma substância como o sal comum, o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), é constituída por miríades de iões, ou átomos eletricamente carregados, empilhados numa vasta rede e mantidos unidos pela forte atração entre as suas cargas opostas (Figura 3). O sal comum é, portanto, um exemplo de um “composto iônico”. No seu caso, cada ião de sódio possui uma única carga positiva (azul) e é representado por  $\text{Na}^+$ ; cada ião de cloro possui uma única carga negativa (vermelho) e é representado por  $\text{Cl}^-$ . Um ião de sódio forma-se pela perda de um único eletrão por parte de um átomo de sódio, e um ião de cloro (mais formalmente, um ião “cloreto”) forma-se pela captação desse eletrão por parte de um átomo de cloro. Quando pega num grão de sal, está a pegar em mais iões do que estrelas existem no universo visível.

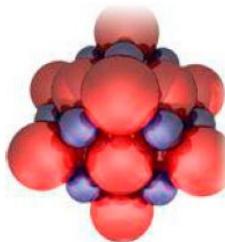


FIG. 3 Cloreto de sódio sólido

As moléculas de água podem formar uma espécie de “quintacoluna” de infiltradas subversivas entre os iões, provocando a queda de um sólido iônico ([Figura 4](#)). As cargas parciais positivas nos átomos de H podem simular a carga positiva total de um ião de sódio, sobretudo quando várias moléculas de água estão presentes; como consequência, um ião cloreto pode ser seduzido a abandonar os seus vizinhos de sódio. Do mesmo modo, a carga parcial negativa de cada átomo de O de várias moléculas de água pode simular a carga negativa total de um ião cloreto e seduzir um ião de sódio a abandonar os seus vizinhos cloreto. Assim, os iões de sódio e cloreto podem ser induzidos a dispersar-se pela água envolvente. A dissolução é sedução por dissimulação elétrica.

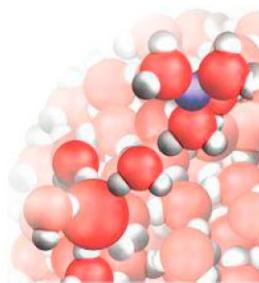


FIG. 4 Cloreto de sódio dissolvido

Nem todos os iões podem ser enganados pela água desta forma. Em alguns casos, a atração elétrica entre iões vizinhos é simplesmente demasiado forte para ser simulada pela interação relativamente fraca das cargas parciais de algumas moléculas de  $H_2O$ . Os iões mantêm-se fiéis uns aos outros, resistem à sedução das cargas parciais e a substância permanece insolúvel. É o caso do cloreto de prata ( $AgCl$ , [Figura 5](#); Ag é o símbolo de prata, *argentum*), um sólido branco e insolúvel. Grande parte da nossa paisagem subsiste porque a água é incapaz de dissolver as rochas.

Contudo, todas as rochas são ligeiramente solúveis, e a água pode erodi-las e, assim, moldar a paisagem em vales e desfiladeiros profundos.

Nem todos os compostos são iónicos. A água é um exemplo de um “composto covalente”, no qual os átomos se mantêm unidos graças à nuvem eletrônica que se estende por eles, como expliquei acima. Mais adiante no livro apresentar-lhe-ei mais detalhadamente as chamadas “moléculas orgânicas”, que são moléculas de compostos covalentes constituídos principalmente, mas não exclusivamente, por carbono. As moléculas orgânicas — assim chamadas porque se pensava, erroneamente, que eram produzidas apenas por organismos vivos — contêm tipicamente hidrogénio e, com frequência, oxigénio e azoto. Um exemplo é o etanol, o “álcool” comum,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , (6). A propósito, esta fórmula é um exemplo de como os químicos comunicam a composição de uma molécula não apenas indicando quantos átomos de cada elemento estão presentes, como em  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , mas também sugerindo de que modo estão agrupados. Deve comparar a fórmula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  com a estrutura para identificar o grupo  $\text{CH}_3$ , o grupo  $\text{CH}_2$  e o grupo  $\text{OH}$ .



6

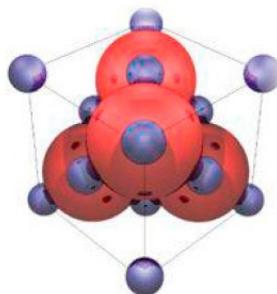


FIG. 5 Cloreto de prata sólido

Embora muitas moléculas orgânicas se dissolvam em água (pense no açúcar), muitas não se dissolvem (pense no óleo). A

diferença deve-se, em grande medida, ao facto de que, se estiverem presentes átomos para além de C e H, então as moléculas possuem cargas parciais que podem ser emuladas pela água. É o caso do açúcar. A glicose, por exemplo, é C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, (7). Se apenas C e H estiverem presentes, como acontece com os óleos hidrocarbonetos, (8), então as cargas parciais são tão fracas que a água não consegue seduzi-las.



FIG. 6 Álcool (etanol)

Além disso, a água é efetivamente quimicamente agressiva e pode reagir com os compostos que dissolve, destruindo-os. Os cozinheiros aproveitam essa característica para libertar sabores e romper paredes celulares. Contudo, muitos compostos orgânicos dissolvem-se noutros líquidos orgânicos menos agressivos, pelo que muitas das reações típicas da química orgânica são realizadas em solventes orgânicos, como o álcool (Figura 6). Nesta fase basta estar atento a esse aspeto, e desenvolverei o tema quando for necessário mais detalhe.

# REAÇÃO 1

---

## Matéria Que Se Desprende PRECIPITAÇÃO

Apresentar-lhe-ei agora um dos tipos mais simples de reação química: a precipitação, o aparecimento, por queda a partir de solução, de matéria sólida recém-formada e pulverulenta quando duas soluções são misturadas. O processo é realmente muito simples e, devo admitir, não muito interessante. Contudo, trato-o como o seu primeiro contato com a criação de uma forma diferente de matéria a partir de dois materiais de partida, por isso seja paciente, pois há processos muito mais interessantes a caminho. Gostaria que o considerasse um exercício de aquecimento para pensar e visualizar reações químicas ao nível molecular. Não se passa grande coisa, pelo que as etapas da reação são razoavelmente fáceis de seguir.

Não é preciso muito para desencadear uma reação de precipitação. Duas substâncias solúveis são dissolvidas em água, uma solução é vertida na outra e — desde que os materiais de partida sejam bem escolhidos — forma-se imediatamente um sólido pulverulento insolúvel, tornando a solução turva. Por exemplo, um precipitado branco de cloreto de prata insolúvel, com um aspetto vagamente semelhante a leite talhado, forma-se quando uma solução de cloreto de sódio (sal comum) é vertida numa solução de nitrato de prata.

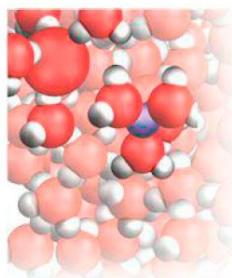


FIG. 1.1 Solução de cloreto de sódio

Agora, como faremos muitas vezes ao longo deste livro, imaginemos que encolhemos até ao tamanho de uma molécula e observemos o que acontece quando a solução de cloreto de sódio é vertida na solução de nitrato de prata. Como viu na minha Observação Preliminar, quando o cloreto de sódio sólido se dissolve em água, os iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  são seduzidos pelas moléculas de água a abandonar os cristais do sólido original e a espalhar-se pela solução ([Figura 1.1](#)). O nitrato de prata é  $\text{AgNO}_3$ ; Ag designa um átomo de prata, presente sob a forma de ião positivo  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{NO}_3^-$  é um ião “nitrato” carregado negativamente, ([1](#)). O nitrato de prata é solúvel porque a carga negativa do ião nitrato está distribuída pelos seus quatro átomos, em vez de concentrada num só, ([2](#)), como acontece com o ião cloreto, e, como resultado, estabelece interações bastante fracas com os iões  $\text{Ag}^+$  vizinhos no sólido. Pela mesma razão — a carga difusa do ião nitrato e a consequente fraca atração por iões positivos vizinhos — a maioria dos nitratos é solúvel, independentemente dos seus iões positivos acompanhantes. Na segunda solução, os iões  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  estão dispersos entre as moléculas de água, tal como numa solução de cloreto de sódio ([Figura 1.2](#)).



**FIG. 1.2** Solução de nitrato de prata

Logo que as soluções se misturam e os iões podem entrelaçar-se ([Figura 1.3](#)), a forte atração elétrica entre os iões  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , de cargas opostas, fá-los aproximar-se e formar pequenos aglomerados sólidos localizados, um pó. Para nós, observadores ao tamanho de uma molécula, as minúsculas partículas de pó são como enormes rochedos a desabar à nossa volta, despenhando-se estrondosamente desde a solução acima de nós ([Figura 1.4](#)). As interações fracas entre os iões  $\text{Na}^+$  e a carga difusa dos iões  $\text{NO}_3^-$  não são suficientemente fortes para os levar a formar aglomerados: permanecem em solução como uma solução de nitrato de sódio solúvel.

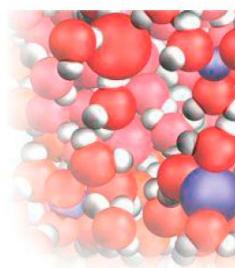
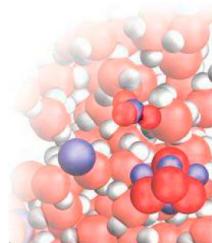


FIG. 1.3 As soluções misturam-se

As reações de precipitação são das coisas mais simples que se podem encontrar em química, o equivalente químico de troca de parceiros conjugais, mas sem a hesitação moral. Ainda assim, podem ser úteis. Exemplos comerciais de reações de precipitação são a preparação de cloreto de prata e dos seus parentes brometo de prata e iodeto de prata para emulsões fotográficas. O pigmento amarelo vivo chamado "amarelo de crómio" forma-se por uma reação de precipitação em que uma solução de nitrato de chumbo (um sólido branco solúvel) é misturada com uma solução de cromato de sódio, formando-se então cromato de chumbo insolúvel, de cor amarela, enquanto o nitrato de sódio permanece em solução. Na penúltima página deste livro verá como uma reação de precipitação pode ser usada na síntese de um medicamento de enorme importância.



**FIG. 1.4** Precipitação de cloreto de prata

## REAÇÃO 2

---

### Dar e Receber NEUTRALIZAÇÃO

O quase infinito pode brotar do quase infinitesimal. Duas partículas fundamentais quase infinitesimais são de grande interesse para os químicos: o protão e o eletrão. Quanto ao quase infinito que delas emerge, praticamente todos os processos que constituem aquilo a que chamamos “vida” podem ser rastreados até à transferência de uma ou de outra destas partículas de uma molécula para outra, numa vasta rede de reações que decorrem dentro das nossas células. Acho bastante notável, e até maravilhoso, que uma rede extremamente complexa de processos extremamente simples, nos quais protões e eletrões saltam de uma molécula para outra, por vezes arrastando consigo grupos de átomos, outras vezes não, resulte na nossa formação, no nosso crescimento e em toda a nossa atividade. Até pensar sobre a transferência de protões e eletrões, como está a fazer agora, envolve esses mesmos processos. Aqui abordo a transferência de um protão em algumas reações simples, como preparação para ver mais adiante, na segunda parte do livro, como os mesmos processos dão origem ao ato de comer, crescer, reproduzir-se e pensar. Para reações que envolvem transferência de eletrões, ver a Reação 5.

### Conheça o Protão

O que é um protão? Para os físicos, um protão é um minúsculo aglomerado de três quarks, positivamente carregado e muito estável; designam-no por  $p$ . Para os químicos, menos preocupados com a estrutura última da matéria, um protão é o núcleo de um átomo de hidrogénio; designam-no normalmente por  $H^+$  para indicar que se trata de um átomo de hidrogénio despojado do seu único eletrão, um ião hidrogénio. Vou alternar entre chamar a esta partícula fundamental protão ou ião hidrogénio conforme me

aprouver: são sinónimos, e a escolha do nome depende da convenção e do contexto.

Um átomo é extraordinariamente pequeno, mas um protão é cerca de 100.000 vezes mais pequeno do que um átomo. Se imaginasse um átomo do tamanho de um estádio de futebol, então o seu núcleo — nesse caso constituído por um único protão — teria o tamanho de uma mosca no centro do relvado. É quase 2000 vezes mais pesado do que um eletrão. Apesar disso, quando um átomo de hidrogénio inserido em certas moléculas perde o seu eletrão, o núcleo que sobra — esse minúsculo protão — pode deslocar-se para junto de outras moléculas. Aí, pode aderir às suas nuvens eletrónicas, envolver-se num par partilhado dos seus eletrões e tornar-se assim num átomo de hidrogénio ligado a essa outra molécula. Eis aí, em poucas palavras, o tema desta secção: a transferência de protões, a deslocação do núcleo de hidrogénio de uma molécula e a sua captura por outra. A razão pela qual utilizei o termo “neutralização” no título tornar-se-á clara muito em breve.

Os físicos descobriram o protão em 1919, embora o conceito pairasse já no seu horizonte mental desde que Ernest Rutherford (1871–1937) demonstrara, em 1911, que um átomo era constituído sobretudo por espaço vazio com um núcleo central. A estrutura de um núcleo atómico ficou rapidamente esclarecida: descobriu-se que consistia num certo número de protões e do primo eletricamente neutro do protão, o neutrão. Em 1913, Henry Moseley (1887–1915, abatido em Gallipoli por protões reunidos sob a forma de núcleos de ferro) determinara os números de protões nos núcleos dos átomos de muitos elementos. Assim, o núcleo do hidrogénio é um único protão, o do hélio contém dois protões, o do lítio três, o do ferro 26, e por aí adiante.

Os químicos incorporaram plenamente os protões no seu vocabulário em 1923, mas tinham-nos já, sem o saber, andado a transportar entre moléculas de vários tipos — pensando neles como “iões hidrogénio” — desde o século XIX. Artesãos e cozinheiros faziam esse transporte, ainda mais inadvertidamente, havia séculos.

## Um Pouco de Linguagem Simples

Preciso de recuar alguns anos para colocar o protão num contexto químico para si. Como referi no prefácio, os químicos estão sempre à procura de padrões, tanto nos comportamentos dos elementos como nas reações que as substâncias sofrem. Era já bem conhecido por eles, e antes deles pelos alquimistas, que certos compostos reagem entre si de forma semelhante. Dois desses grupos de compostos que reagiam segundo um certo padrão passaram a ser conhecidos como “ácidos” e “álcalis”. Como esta reação parecia extinguir a acidez ou a alcalinidade dos participantes, veio a ser conhecida como ‘neutralização’.

Os químicos notaram também que o produto de uma reação de neutralização entre um ácido e um álcali é um sal e água. Um “sal” recebe o seu nome do sal comum (cloreto de sódio), mas pode ser composto por outros elementos. Os químicos usam muitas vezes o nome de um único exemplar para se referirem a uma classe inteira de entidades semelhantes. Um sal é um composto iônico, como o cloreto de sódio (recorda a [Figura 3](#) da minha Observação preliminar), que não é nem ácido nem álcali.

Vamos concentrar-nos inicialmente em ácidos e álcalis. O nome “ácido” deriva do latim para “sabor azedo, penetrante”, como no vinagre e no sumo de limão, ambos contendo ácidos. O paladar é um teste extraordinariamente perigoso para identificar um ácido: para algumas pessoas e para alguns ácidos, funcionaria apenas uma vez! O nome “álcali” deriva das palavras árabes para “cinza”, porque uma fonte comum de um álcali era a cinza de madeira, uma mistura complexa e impura de óxidos, hidróxidos, carbonatos e nitratos de potássio. A cinza de madeira era aquecida com gorduras animais para produzir sabão numa reação que exploraremos mais adiante (Reação 18). De facto, esta era a base de um teste antigo e particularmente perigoso para identificar álcalis: tinham um toque escorregadio, semelhante ao sabão. O facto de parecerem ensaboar devia-se à formação de substâncias semelhantes ao sabão a partir das gorduras nos dedos de quem os manipulava com demasiada ousadia.

O termo “álcali” foi amplamente substituído, nas conversas químicas, pelo termo mais geral “base”, e avançarei gradualmente

para o uso desse nome. Um álcali é simplesmente uma base solúvel em água; existem bases que não se dissolvem em água, por isso “base” é um termo mais geral do que “álcali”. O nome surge da ideia de que um único composto, a base, pode servir de fundamento para construir uma série de sais diferentes pela reação com diversas escolhas de ácidos. Assim, se utilizar a base hidróxido de sódio, obterá o sal cloreto de sódio se a neutralizar com ácido clorídrico, o sal sulfato de sódio se usar ácido sulfúrico, e assim sucessivamente.

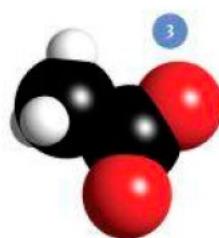
Neste ponto, apresentei-lhe os termos “ácido”, “base” e “álcali” quando a base é solúvel em água. A reação entre eles é “neutralização” e o produto é um “sal” e água. Mas, afinal, o que é um ácido e o que é uma base? E como podemos identificá-los sem nos matarmos no processo?

## Uma Sugestão Vinda da Suécia

O químico sueco Svante Arrhenius (1859–1927) deu um dos primeiros passos frutuosos ao sugerir que um ácido é qualquer composto contendo hidrogénio que, ao dissolver-se em água, liberta iões hidrogénio. Assim, quando o gás cloreto de hidrogénio, constituído por moléculas de HCl, (1), se dissolve em água, cada molécula liberta um protão do interior do átomo de hidrogénio. Uma vez perdido o protão, a nuvem eletrónica que se estendia sobre ele como uma verruga encostada ao átomo de cloro, Cl, retrai-se por completo para o átomo de Cl, formando um ião cloreto,  $\text{Cl}^-$ . A solução resultante de iões  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  é “ácido clorídrico”.



Algo muito semelhante acontece quando o composto orgânico ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (2), o componente azedo do vinagre, se dissolve em água. Uma vez rodeada por moléculas de água, um protão no centro do átomo de H ligado a um átomo de O escapa da sua nuvem eletrônica sob a forma de um ião  $\text{H}^+$ . Essa nuvem, já sem o protão que a mantinha no lugar, retrai-se para o átomo de O, formando um ião acetato,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , (3).



Pormenor de pedante. Embora praticamente todas as moléculas de  $\text{HCl}$  cedam o seu protão, apenas cerca de 1 em cada 10.000 moléculas de ácido acético o faz desta maneira.

E quanto às bases? Arrhenius sugeriu também que uma base é um composto que, ao dissolver-se em água, origina iões hidróxido,  $\text{OH}^-$ , (4). Assim, segundo esta visão, o hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ , é uma base porque, ao dissolver-se, os iões de sódio e de hidróxido que já estavam presentes no sólido se separam e formam uma solução de iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ .



Estas propostas explicam o padrão de neutralização. Quando o ácido clorídrico, que segundo Arrhenius consiste em iões  $H^+$  e  $Cl^-$  dissolvidos, é vertido numa solução de hidróxido de sódio, que consiste em iões  $Na^+$  e  $OH^-$  dissolvidos, os iões  $H^+$  e  $OH^-$  agrupam-se imediatamente aos pares e estabelecem uma ligação para formar água,  $H-OH$ , que reconhecemos como  $H_2O$ . A remoção dos iões  $H^+$  e  $OH^-$  da solução deixa uma solução de iões  $Na^+$  e  $Cl^-$ , que em conjunto constituem o sal cloreto de sódio,  $NaCl$ . Algo muito semelhante acontece quando se verte ácido acético numa solução de hidróxido de sódio: os iões  $H^+$  presentes no ácido agrupam-se com os iões  $OH^-$  presentes no álcali, formam água e deixam iões de sódio e iões acetato em solução, correspondendo ao sal acetato de sódio.



Mesmo compostos que não possuem inicialmente iões  $OH^-$  podem originá-los ao dissolver-se em água. Por exemplo, quando a amónia,  $NH_3$ , (5), se dissolve em água, algumas moléculas extraem um protão de uma molécula de  $H_2O$  vizinha, transformam-se em “iões amónio”,  $NH_4^+$ , (6), e, ao fazê-lo, convertem a molécula de água num ião  $OH^-$ . A solução passa então a comportar-se como um álcali devido aos iões  $OH^-$  que contém. Quando lhe é adicionado ácido clorídrico, os iões  $H^+$  e  $OH^-$  unem-se para formar água, como é habitual, sobrando iões  $NH_4^+$  e  $Cl^-$ . Estes iões formam em conjunto o sal cloreto de amónio,  $NH_4Cl$ . Arrhenius parece, sem dúvida, ter captado o essencial do padrão de neutralização.



## Outra Sugestão Vinda de Mais a Sul

Apesar do êxito considerável de Arrhenius, a sua rede conceptual de caça-borboletas não conseguiu capturar tudo o que parecia ser uma reação de neutralização. Isso tornou-se evidente quando os químicos passaram a prestar atenção a reações que ocorrem em líquidos diferentes da água e mesmo na ausência total de qualquer solvente. Descobriram que muitos compostos atuam como ácidos e bases mesmo sem água presente, ainda que as definições de Arrhenius envolvam explicitamente a água.

É aqui que o protão,  $H^+$ , assume o seu papel próprio e avança para o centro do palco, surgindo em numerosas ocasiões ao longo deste livro. Quase simultaneamente, em 1923, Thomas Lowry (1874–1936), em Inglaterra, e Johannes Brønsted (1879–1947), na Dinamarca, sugeriram que todas as reações de neutralização podem ser abrangidas por uma ideia muito simples. Sugeriram que um ácido é tudo aquilo que pode doar um protão a outra molécula. Uma base, sugeriram, é tudo aquilo que pode aceitar esse protão doado. Por outras palavras, um ácido é um dador de protões e uma base é uma aceitadora de protões. Os ácidos são, portanto, compostos que possuem um protão suficientemente solto num dos seus átomos de hidrogénio, permitindo-lhe escapar e migrar para outra molécula ou ião. As bases são substâncias que apresentam regiões suficientemente densas de nuvem eletrónica às quais um protão que chega pode aderir. De acordo com esta perspetiva, numa reação de neutralização um protão abandona o seu fornecedor, um ácido, e acaba ligado a uma aceitadora de protões, uma base. Em suma, a neutralização é transferência de protões. Esta é a partilha molecular, o doar e o aceitar, do título.

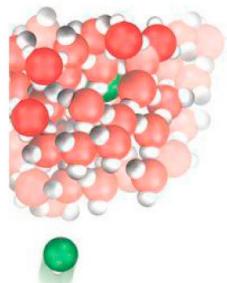


FIG. 2.1 A formação de ácido clorídrico

Vamos ver como isto funciona. Como já viu, e como ilustrei na [\(Figura 2.1\)](#), se observarmos uma molécula de cloreto de hidrogénio, HCl, a mergulhar a partir do estado gasoso e a precipitar na água, veremos que ela liberta um protão. O protão libertado não fica simplesmente à deriva sem se ligar a nada: é doado a uma molécula vizinha de  $\text{H}_2\text{O}$ , que se transforma num “ião hidrónio”,  $\text{H}_3\text{O}^+$  [\(7\)](#), e depois esse ião serpenteia para fora do nosso campo de visão através da solução.



De modo semelhante, se encolhermos até nos imaginarmos imersos na água e observarmos ácido acético puro a ser misturado com a água, vemos que algumas moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  doam um protão às moléculas de água vizinhas. Concluímos que o ácido acético, visto como um dador de protões, é de facto um ácido. Os três átomos de H ligados ao átomo de C no ácido acético estão demasiado firmemente presos para conseguirem escapar ao controlo exercido pelos seus eletrões envolventes, pelo que o carácter ácido de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nasce do único átomo de hidrogénio O-H, e não dos três átomos de hidrogénio C-H.

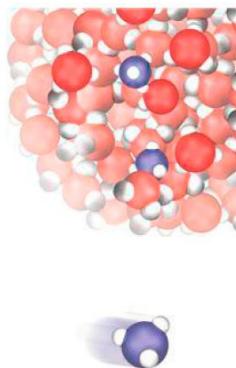


FIG. 2.2 Dissolução de amoníaco

O ião hidróxido, OH<sup>-</sup>, fornecido quando o NaOH se dissolve na água e os seus iões Na<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> se separam, pode aceitar um protão, passando a H<sub>2</sub>O, pelo que OH<sup>-</sup> é classificado como uma base. Note que, ao contrário do que Arrhenius afirmaria, o NaOH não é a base, mas sim o fornecedor da base: a base é o ião OH<sup>-</sup> aceitador de protões que o NaOH disponibiliza.

A ([Figura 2.2](#)) mostra o que veríamos quando nos encolhêssemos e observássemos a amónia a dissolver-se na água. Após o mergulho, vemos uma molécula de NH<sub>3</sub> aceitar um protão de uma molécula vizinha de água e transformar-se no ião amónio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Esse ião serpenteia depois através das moléculas de água circundantes e afasta-se do OH<sup>-</sup> que fica como resultado da transferência de protão a partir do H<sub>2</sub>O. Concluímos que, por aceitar um protão, o NH<sub>3</sub> é uma base.

## A Captura Consequente de Peixes Estranhos

Quando as definições são ampliadas, como passar da pesca em águas costeiras para o oceano profundo, espécies peculiares são por vezes apanhadas. Antes de prosseguirmos para ver que a nova definição captura tudo aquilo que Arrhenius consideraria um ácido (e ainda mais), há um peixe muito importante e completamente inesperado que surge na rede conjunta de Lowry e Brønsted.

Uma das moléculas com regiões onde a nuvem eletrónica é densa e existe carga negativa parcial suficiente para que um protão se consiga ligar é o próprio H<sub>2</sub>O. Já deixei escapar esta propriedade

na discussão, sem tecer comentários, quando observei que a transferência de protões para  $\text{H}_2\text{O}$  resulta na formação do ião hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Agora, porém, temos de enfrentar o facto e aceitar que, se acompanharmos tudo o que foi dito até agora, então, por o  $\text{H}_2\text{O}$  aceitar um protão, a água é, ela própria, uma base.

A água é um peixe molecular com ainda mais um truque escondido dentro das suas notáveis mangas. Vimos também que, quando a amônia se dissolve na água, uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  cede um protão a uma molécula de  $\text{NH}_3$  e transforma-se em  $\text{OH}^-$ . Aqui está um segundo facto a enfrentar: porque o  $\text{H}_2\text{O}$  pode atuar como dador de protões, tem agora de aceitar que é também um ácido!

Mas há ainda algo mais curioso. Porque a água, de dupla face, não é apenas um ácido, mas também uma base, então mesmo antes de um ácido ou base convencionais serem adicionados a um bêquer de água, as moléculas já presentes são simultaneamente ácidos e bases. Tem agora de aceitar que, quando bebe um copo de água, está a beber um ácido. Esta não é uma conclusão trivial que possa ser descartada dizendo que, de algum modo, provavelmente não haverá muito ácido presente. Cada molécula é um ácido, portanto está a beber ácido puro e altamente concentrado. Se essa ideia não lhe agrada, talvez lhe agrade ainda menos perceber que também está a beber uma base. Mais uma vez, não pode descartar a ideia dizendo que a água é provavelmente apenas uma solução muito diluída de uma base. Cada molécula é uma base, por isso, a cada trago, está a beber base pura e altamente concentrada. Tais são as consequências de expandir e generalizar definições: concebidas para apanhar sardinhas, acabam por capturar tubarões.

Com esta percepção da natureza de Jano da água em mente, encolhemo-nos até à escala molecular e observamos conjuntamente o que está a acontecer num copo de água pura e perigosa. Vemos uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  a atuar como dadora de protões, um ácido, e vislumbramos outra molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  no ato de aceitar um protão e, assim, atuar como uma base ([Figura 2.3](#)). A molécula aceitadora torna-se um ião hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que vemos afastar-se, quase de certeza para doar o seu protão extra a outra molécula de água algures no líquido. Quando isso acontece,

regressa a  $\text{H}_2\text{O}$  e a molécula aceitadora assume a carga e afasta-se como  $\text{H}_3\text{O}^+$ . De modo semelhante, vemos o ião  $\text{OH}^-$  deixado após a primeira doação aceitar um protão de outra molécula de água, transformando-se de novo em  $\text{H}_2\text{O}$ , com a segunda molécula de água a assumir o bastão como  $\text{OH}^-$ , e assim sucessivamente.

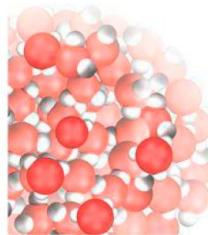


FIG. 2.3 Água que se doa a si própria

O ponto importante desta discussão é que a água pura está longe de ser apenas  $\text{H}_2\text{O}$ . É esmagadoramente composta por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , mas, imersos nela, existe um conjunto disperso de iões  $\text{OH}^-$  formados pela perda de protões e um número correspondente de iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  formados pela captação de protões. Enquanto ali estamos a observar, vemos protões incessantemente a serem passados de molécula para molécula como batatas quentes, com iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  a cintilar brevemente na existência e a regressarem muito rapidamente a  $\text{H}_2\text{O}$ . A concentração destes iões na água pura é muito baixa, mas eles estão presentes. Para ter uma ideia da sua abundância, se cada letra de um livro de 1000 páginas representasse uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , teria de folhear 10 desses livros para encontrar um único ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou um único ião  $\text{OH}^-$ . Ainda assim, a “flexibilidade” da água — a sua natureza dinâmica, no sentido de que existem iões presentes mesmo no líquido puro, embora em quantidade muito reduzida, com protões a saltar de molécula para molécula — é uma característica crucial deste líquido extraordinário. Ela enriquece a imagem mental que deverá formar quando olha para um copo de água e pensa na sua natureza e, a seu tempo, nas reações que aí têm lugar.

## Finalmente, Por Fim, Vamos Ao Que Interessa

Agora posso conduzi-lo ao ponto de visualizar o que acontece, ao nível molecular, numa reação de neutralização. Imaginemo-nos

encolhidos, como de costume, e de pé dentro de uma solução de hidróxido de sódio. Vemos uma floresta densa de moléculas de água e, dispersos aqui e ali, iões de sódio e iões hidróxido. Depois, o ácido clorídrico precipita-se sobre nós, trazendo um caudal de moléculas de água e, entre elas, iões hidrônio e iões cloreto. Os iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  nesse caudal movem-se através da solução e, em breve, quase instantaneamente, encontram um dos iões  $\text{OH}^-$  fornecidos pelo hidróxido de sódio. Assim que se encontram, um protão salta do ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  para o ião  $\text{OH}^-$ , formando duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Os iões cloreto e sódio, também presentes na solução, permanecem inalterados ([Figura 2.4](#)).

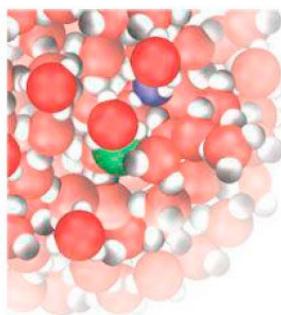


FIG. 2.4 Neutralização

Temos estado a observar o evento comum a todas as reações de neutralização em água: um protão transfere-se de um ião hidrônio para um ião hidróxido para formar água. O sal, tão característico das primeiras descrições das reações de neutralização, está lá, como nós, apenas como espectador: o verdadeiro cerne da reação é a transferência de protões.

Comentei anteriormente que a visão de Arrhenius era demasiado limitada, porque a sua conceção de ácidos, bases e reações de neutralização dependia da presença de água. Essa restrição é eliminada na visão da neutralização como transferência de protões, já que um protão pode saltar diretamente de um ácido para uma base sem necessidade de existir um solvente.

Para compreender bem este último ponto, imaginemo-nos agora a flutuar num gás de amónia, rodeados por moléculas de  $\text{NH}_3$  a ziguezaguear e a colidir umas com as outras. De repente, alguém injeta um jato de gás cloreto de hidrogénio, com moléculas de  $\text{HCl}$  também a ziguezaguear e a colidir entre si. Quando os gases

se misturam, ocorrem colisões entre HCl e NH<sub>3</sub> (Figura 2.5). A nuvem eletrónica de uma molécula de NH<sub>3</sub> está concentrada no átomo de N e atua ali como uma zona pegajosa à qual um protão se pode ligar. Ao observarmos, vemos que, numa colisão, o protão do HCl se fixa nessa zona do NH<sub>3</sub>, formando assim NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Quando o ião Cl<sup>-</sup> ricocheteia para longe, deixa o protão para trás. Deste modo, por colisões diretas, o gás original de moléculas de HCl e NH<sub>3</sub> transforma-se rapidamente num enxame de iões NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>. Estes iões, atraídos pelas cargas opostas, aglomeram-se de imediato formando uma névoa branca e fina de cloreto de amónio sólido, NH<sub>4</sub>Cl. A neutralização — transferência de protões — ocorreu na ausência de água, na verdade sem qualquer solvente.

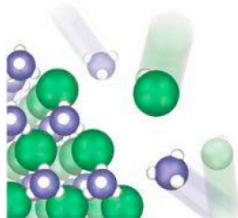


FIG. 2.5 Transferência de protões num gás

As reações de neutralização são usadas para formar sais quando não existem fontes mais económicas: os químicos escolhem simplesmente soluções do ácido e da base adequados e misturam-nas nas proporções certas. São também usadas para tarefas mais técnicas, como analisar soluções para determinar o seu teor. Contudo, como indiquei na introdução a esta reação, a transferência de protões revela toda a sua importância quando passamos às reações da vida. Retomarei esse tema nas Partes 2 e 3.

## REAÇÃO 3

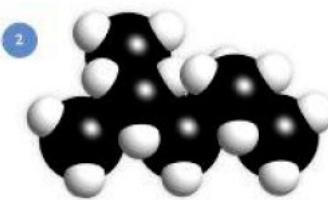
---

### Noite de Burns COMBUSTÃO

A combustão, mais formalmente designada combustão, refere-se ao ato de queimar em oxigénio e, mais comumente, no ar (que contém 20 por cento de oxigénio). A combustão é um caso particular de um termo mais geral, “oxidação”, que originalmente significava reação com oxigénio, não necessariamente acompanhada de chama. A ferrugem do ferro também é uma oxidação, mas normalmente não a consideramos uma combustão porque não envolve chama. Hoje, oxidação tem um significado muito mais amplo do que simplesmente reação com oxigénio, como explicarei na Reação 5. Por agora, manter-me-ei apenas na combustão.

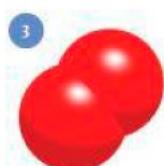
Para que ocorra combustão, pegamos num combustível — que pode ser o metano,  $\text{CH}_4$ , (1), do gás natural, ou um dos hidrocarbonetos mais pesados, como o octano,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , (2), usado nos motores de combustão interna —, misturamo-lo com ar e inflamamo-lo. O resultado da combustão completa de qualquer hidrocarboneto é dióxido de carbono e água, mas a combustão incompleta pode originar monóxido de carbono e vários fragmentos da molécula original do hidrocarboneto. Todas as combustões são “exotérmicas”, o que significa que libertam uma grande quantidade de energia sob a forma de calor para o ambiente. Usamos essa energia para aquecimento ou para acionar máquinas.





Outro exemplo de uma combustão exotérmica é o fornecido pelo magnésio metálico, que produz uma luz branca intensa, além de calor, quando arde no ar. Parte do vigor desta reação deve-se ao facto de o magnésio reagir não só com oxigénio, mas também com azoto, o principal componente do ar. Deverá começar a entrever o significado mais amplo do termo “oxidação”, no sentido de que a reação não precisa de envolver oxigénio; no caso do magnésio, o azoto pode substituir o oxigénio na reação. A folha de magnésio era usada nos antigos flashes fotográficos e em fogo de artifício. Este último utiliza agora, sobretudo, alumínio finamente pulverizado, que é muito mais barato do que o magnésio e reage de modo bastante semelhante. No que se segue, pode facilmente substituir alumínio por magnésio se quiser pensar em fogo de artifício.

Para toda a discussão que se segue, precisa de estar familiarizado com o oxigénio, O<sub>2</sub>, (3), uma molécula peculiar em vários aspetos. Os dois átomos de O em O<sub>2</sub> estão unidos por uma ligação razoavelmente forte. Contudo, os eletrões responsáveis pela ligação encontram-se dispostos de tal forma — imagine haver fendas vaporosas numa nuvem que, de outro modo, seria lisa — que se torna bastante fácil a outros eletrões inserirem-se ali. Quando eletrões entram e preenchem essas fendas, obrigam a molécula a desfazer-se, formando talvez dois iões O<sup>2-</sup>. Uma dessas fendas pode também aceitar um eletrão ainda ligado a um protão, isto é, um átomo de hidrogénio, H, resultando na formação de OOH, (4). Estas espécies invulgares irão, em breve, subir ao palco e desempenhar os seus papéis na combustão.



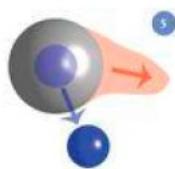


## Metal em Chamas

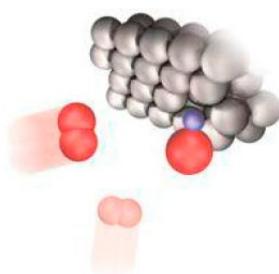
A combustão do magnésio é um pouco mais fácil de descrever do que a combustão de um combustível hidrocarbonetado, por isso começarei pelo magnésio e depois avançarei para a reação mais familiar da combustão dos hidrocarbonetos. Vou fingir que, na sua combustão, o magnésio se combina apenas com oxigénio: a sua reação adicional com azoto quando arde no ar não acrescenta muito de novo e complica a discussão.

Tenho de admitir, além dessa simplificação, que a minha descrição da sequência de acontecimentos que ocorre na superfície tumultuosa e em rápida transformação do magnésio em combustão é largamente especulativa. Estou certo de que comprehende como é difícil aventurar-se no olho incandescente da tempestade e fazer ali observações cuidadosas. Na verdade, “sequência de acontecimentos” também dá a impressão errada de uma série ordeira de mudanças. A superfície ardente situa-se no centro de uma tempestade térmica, com átomos a serem arrancados do metal num turbilhão de processos que ocorrem sem qualquer ordem particular. Farei o possível para transmitir os aspetos essenciais do que está a acontecer, mas pense no meu relato como uma série de instantâneos captados mais ou menos ao acaso durante uma batalha total.

Para além de conhecer o oxigénio, para esta parte da discussão precisa também de estar familiarizado com uma característica do magnésio. Um átomo de magnésio tem um núcleo com uma carga positiva bastante fraca, pelo que os eletrões externos do átomo não são mantidos com grande firmeza. Acontece que um átomo de magnésio, Mg, pode perder até dois eletrões com relativa facilidade e, como resultado, transformar-se num ião de magnésio duplamente carregado,  $Mg^{2+}$ , (5).



A combinação de uma molécula de oxigénio ter a capacidade de absorver eletrões e de um átomo de magnésio exercer um controlo parental frágil sobre os seus próprios eletrões significa que as moléculas de oxigénio conseguem aceitar eletrões dos átomos próximos da superfície de uma tira de magnésio. A ilustração na [Figura 3.1](#) é a minha tentativa de transmitir a essência do que está a acontecer. Vemos que átomos estão a ser arrancados do sólido sob a forma de iões, quando uma molécula de  $O_2$  embate na superfície. O sólido derrete com o calor da reação. Ou seja, os átomos agitam-se com tal vigor que conseguem mover-se uns para os outros e comportar-se como uma pequena poça de líquido. Esta mobilidade permite que os átomos sejam arrancados mais facilmente. À medida que observamos, os iões  $Mg^{2+}$  e  $O^{2-}$  formados no tumulto empilham-se como — à escala molecular — grandes rochas do composto iónico óxido de magnésio,  $MgO$ , que voam pelo ar e são projetadas pelas correntes das moléculas do ar. Para um observador externo, esse empilhamento resulta na formação de minúsculas partículas de óxido de magnésio, que são arrastadas como “fumo”.



**FIG. 3.1** Queima de magnésio

## Uma Chama Antiga

Bem mais calmamente, e avançando por um mecanismo totalmente diferente, decorre a combustão do metano, como

acontece quando o gás natural arde. Esta combustão ocorre através de uma sequência de etapas que envolve radicais.

Preciso de lhe apresentar os radicais. Um “radical” (o nome antigo, “radicais livres”, ainda é amplamente usado) é um átomo ou grupo de átomos que pode ser considerado como tendo sido arrancado de uma molécula. Um exemplo é o radical metilo,  $\cdot\text{CH}_3$ , formado quando o par de eletrões que constitui a ligação carbono-carbono no etano,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ , (6), é separado. Neste caso, os dois eletrões da ligação C-C separam-se, e cada radical  $\cdot\text{CH}_3$  resultante, (7), leva consigo um deles, como indicado pelo ponto. Esta descrição está na base de uma definição mais formal de radical como uma espécie com um único eletrão desemparelhado. Outros exemplos são o radical hidroxilo,  $\cdot\text{OH}$ , formado quando uma ligação H-OH na água é quebrada, e um radical cloro,  $\cdot\text{Cl}$ , neste caso um átomo isolado, formado quando uma molécula de cloro,  $\text{Cl}_2$ , é dividida. Por terem um eletrão desemparelhado — com a sua fome de emparelhar com outro eletrão desemparelhado e formar uma ligação —, a maioria dos radicais é altamente reativa e não sobrevive por muito tempo. Ver a Reação 12 para uma discussão mais completa dos radicais e das suas reações.



Agora que já sabe o que é um radical, estou pronto para lhe mostrar o que acontece quando o metano,  $\text{CH}_4$ , é inflamado. O mesmo ocorre quando se inflama gás engarrafado, propano,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ , e até os hidrocarbonetos mais pesados da gasolina e do gasóleo, mas manterei a simplicidade concentrando-me no metano, com o seu único átomo de carbono.

Vamos imaginar-nos encolhidos e de pé num jato de gás natural, rodeados por moléculas de metano e de ar a ziguezaguear velozmente à nossa volta. Vemos uma faísca ou a chama de um fósforo (ambientes muito interessantes por si mesmos, ricos em radicais!) aproximar-se do lugar onde estamos. Ela fornece energia suficiente para quebrar uma das ligações C-H numa molécula de metano: um átomo de hidrogénio liberta-se num salto e forma-se um radical metilo,  $\cdot\text{CH}_3$ . Neste contexto, um átomo de hidrogénio é tratado como radical e escrito  $\cdot\text{H}$ . Agora vemos estes radicais a entrar no ataque. Tal como acontece numa reação de combustão, não há uma verdadeira sequência ordeira de acontecimentos, por isso considere as observações seguintes como uma tentativa de captar o tumulto geral no campo de batalha da chama, não uma progressão organizada de disparos.

Ali perto, vemos um átomo de hidrogénio colidir com uma molécula de  $\text{CH}_4$  e arrancar-lhe um dos seus átomos de H, formando assim  $\text{H}_2$  e deixando  $\cdot\text{CH}_3$  ([Figura 3.2](#)). Noutro ponto, vemos um átomo de hidrogénio aderir a uma molécula de  $\text{O}_2$  para formar  $\text{HO}_2\cdot$ . Lembre-se de que as fendas vaporosas na nuvem eletrónica da molécula de  $\text{O}_2$  podem acomodar um eletrão e, em particular, o eletrão desemparelhado transportado por um radical. Ao observar, vemos esse radical colidir com e atacar outra molécula de  $\text{CH}_4$ , arrancar-lhe um átomo de H, tornar-se  $\text{HOOH}$  e desintegrar-se imediatamente em dois radicais  $\cdot\text{OH}$ . Estes pequenos e virulentos radicais juntam-se agora ao combate, e vemos um deles arrancar um átomo de H de um radical  $\cdot\text{CH}_3$  para formar  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\cdot\text{CH}_2\cdot$ , um “birradical” de duas pontas ([Figura 3.3](#)). Enquanto observamos, vemos o  $\text{CH}_4$  a ser reduzido até ficar em carbono nu, à medida que os seus átomos de H são retirados por ataques radicais. Mas, se olharmos noutro ponto, vemos um radical  $\cdot\text{CH}_3$  colidir com uma molécula de  $\text{O}_2$ , ligar-se a ela e depois libertar uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esse pequeno confronto deixa  $\cdot\text{CHO}$ , e percebemos que o carbono está no caminho para se tornar dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ . Embora tenha desaparecido da nossa vista, o  $\text{H}_2$  formado anteriormente na tempestade de reações está destinado a uma vida curta, pois também ele é atacado, talvez por  $\text{O}_2$  para formar  $\text{HOOH}$ , que é hidrogénio a caminho de se transformar em  $\text{H}_2\text{O}$ .



FIG. 3.2 Queima de metano

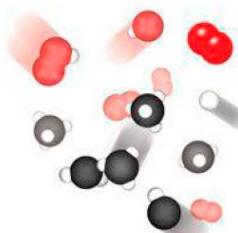


FIG. 3.3 Metano em chamas

## Incandescência Colorida

A batalha dos radicais gera tanto calor como luz. Uma pergunta que talvez já lhe tenha ocorrido é por que motivo o gás natural e o propano ardem com uma chama azul quando há bastante ar disponível, mas com uma chama amarela e fumacenta quando o fornecimento de ar é limitado.

No tumulto de uma chama, com moléculas de metano a serem despedaçadas e átomos de H arrancados dos átomos de C, há uma boa probabilidade de que átomos de C colidam ou que fragmentos de moléculas de metano se encontrem, se liguem partilhando os seus eletrões desemparelhados e, depois, tenham os seus átomos de H arrancados pelos agressivos átomos  $\cdot\text{O}\cdot$  ou pelos radicais  $\cdot\text{OH}$ , deixando moléculas diatómicas de  $\text{C}_2$ . Mas estas não serão moléculas de  $\text{C}_2$  comuns; terão as suas distribuições eletrónicas distorcidas pelo vigor da sua formação, (8). Essas distribuições distorcidas colapsam imediatamente para a forma característica de uma molécula normal de  $\text{C}_2$ . O choque desse colapso gera um fotão, tipicamente de luz azul, que transporta o excesso de energia. Assim, vemos a chama brilhar a azul.



FIG. 3.4 Formação de fuligem

Com um fornecimento de ar limitado, os átomos de carbono têm tempo para se agrregar como  $C_3$ ,  $C_4$  e até centenas ou milhares de átomos de C. Por outras palavras, na ausência do inimigo oxigénio, formar-se-ão pequenas partículas de carbono sólido ([Figura 3.4](#)), e não moléculas individuais. Tal como os sólidos em geral, estas partículas tornam-se incandescentes às elevadas temperaturas características das chamas, e brilham primeiro em vermelho e depois em amarelo. Assim, vemos uma chama azul dar lugar a uma chama amarela à medida que o oxigénio se esgota, e forma-se algum fumo — neste caso, um fluxo de partículas de carbono que conhecemos como fuligem.

## Tempestade e Ímpeto

Em certas circunstâncias, uma mistura de combustível e ar não arde suavemente, mas explode. As explosões são, fundamentalmente, reações muito rápidas que geram uma grande quantidade de produto gasoso que se expande imediatamente sob a forma de uma onda de choque destrutiva. Para compreender como uma combustão dócil pode transformar-se numa explosão violenta, precisa de saber mais sobre reações por radicais, e desenvolvo a história na Reação 12, para onde pode agora dirigir-se com alguma cautela.

# REAÇÃO 4

---

## De volta ao Básico REDUÇÃO

No seu significado original, redução era o que se fazia a um minério metálico para obter o próprio metal: o minério pedregoso arrancado da terra era reduzido ao metal maleável, dúctil, lustroso e útil. Os minérios são normalmente óxidos ou sulfuretos, pelo que o processo de redução envolve tipicamente a remoção de oxigénio ou de enxofre. Nesse sentido, redução é o oposto de oxidação, que referi na Reação 3. Neste capítulo manter-me-ei no contexto metalúrgico e examinarei esse processo industrial de enorme importância: a redução do minério de ferro a ferro, que pode ser considerada o início da cadeia do aço. Contudo, tal como a oxidação, o conceito de redução adquiriu um significado muito mais amplo, que abordarei brevemente nesta secção e revelarei plenamente na Reação 5.

Um minério de ferro típico é a hematite, um óxido de ferro de composição  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e constituído por uma pilha de iões  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  ([Figura 4.1](#), na página seguinte; Fe é o símbolo do ferro, do latim ferrum). No processo industrial de produção de ferro, o “agente redutor”, a substância que provoca a redução, é essencialmente carbono sob a forma de coque. Os primeiros fornos usavam carvão vegetal, mas o coque é muito mais rígido e permite colunas muito mais altas de minério, carbono e calcário (este último para recolher impurezas sob a forma de escória; ver Reação 9). A redução nesta escala colossal é realizada nos grandes altos-fornos que simbolizam a indústria pesada e a revolução industrial, mas esses fornos são pouco mais do que versões aperfeiçoadas das fogueiras que conduziram a humanidade da Idade do Bronze à Idade do Ferro há cerca de 3000 anos.

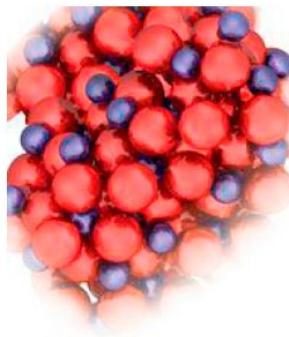


FIG. 4.1 Hematita (um minério de ferro)

Ponto de pedante. Escrevi a expressão evasiva “essencialmente carbono” porque o carbono não é o agente real: ele é usado para produzir monóxido de carbono, CO, que é geralmente considerado o agente redutor efetivo.

O *blast* que dá nome ao *blast furnace* (alto-forno) é uma rajada de ar. Pode parecer estranho usar ar rico em oxigénio num processo destinado a remover oxigénio de um minério, mas esse ar é usado para oxidar o carbono a monóxido de carbono e também para ajudar a garantir que o conteúdo do forno não assente no fundo. Deve ter-se cuidado, claro, para assegurar que a rajada não seja tão forte que o conteúdo seja expulso pelo topo! Um gás como o monóxido de carbono é muito mais veloz em “péss moleculares” do que pedaços de coque e consegue penetrar e atacar o minério fundido onde quer que se encontre. A combustão parcial do coque — pois é isso que a formação de CO representa — também serve para elevar a temperatura dentro do forno e tornar o minério fundido.

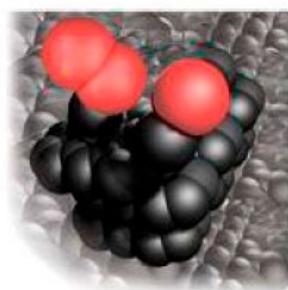


FIG. 4.2 Queima de coque

## O Coração da Luminosidade

Levo-o agora, pela imaginação, ao coração e ao calor da fornalha. Aí vemos o coque sólido ao rubro, com os seus átomos de carbono a vibrar vigorosamente, a comprimir, a esticar e a forçar as suas ligações. Folhas inteiras de átomos de carbono, na superfície dos pedaços de coque, ondulam em vagas e fragmentam-se sob a tensão do movimento. Moléculas de oxigénio chocam com os fragmentos de superfície à nossa volta, arrancando átomos de C, voando como moléculas de CO e libertando energia à medida que se formam fortes ligações carbono-oxigénio ([Figura 4.2](#)).

Lutamos para subir até outra parte da fornalha ardente e flamejante, onde vemos a reação do CO gasoso recém-formado com o minério agora fundido. Como referi, esse minério,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , é composto por iões de ferro,  $\text{Fe}^{3+}$ , e por iões óxido,  $\text{O}^{2-}$ , mas o calor venceu a forte atração entre os iões pequenos e altamente carregados, e ele é agora um líquido fundido, móvel, mas viscoso, deixando de ser uma rocha rígida. Temos de ver interiormente, pela imaginação, porque o fluido incandescente e denso é impossível de penetrar visualmente. Mas, nessa imaginação, vemos uma molécula de CO a vibrar vigorosamente, a dirigir-se para um ião  $\text{O}^{2-}$  no minério fundido, a atacá-lo e a extraír-lhe o átomo de O, tornando-se  $\text{CO}_2$  ([Figura 4.3](#)). Essa pequena molécula estável afasta-se rapidamente através da mistura e, em devido tempo, acrescenta-se à carga de dióxido de carbono na atmosfera. Este último passo, o ato de arrancar um átomo de O por parte do CO, é um exemplo de um tipo de reação que analiso com mais detalhe mais adiante (Reação 9).

A remoção do átomo de O do ião  $\text{O}^{2-}$  deixa para trás dois eletrões que precisam de um novo lar. Podemos imaginá-los a inundar os iões  $\text{Fe}^{3+}$ , que continuam agrupados em torno dos iões  $\text{O}^{2-}$ , mesmo no fluido ([Figura 4.4](#)). É fácil fazer as contas: por cada três átomos de O extraídos pelos CO das moléculas dos iões  $\text{O}^{2-}$  no minério fundido, seis eletrões são descartados e imediatamente captados por dois iões  $\text{Fe}^{3+}$ , convertendo-os em dois átomos neutros de ferro, Fe. À medida que observamos, vemos os átomos de Fe produzidos desta forma a congregarem-se, a formar um

líquido móvel e a escorrer até à base da fornalha. Aí, o ferro líquido é retirado e mais tarde refinado e ligado a vários outros metais para formar os aços do mundo.

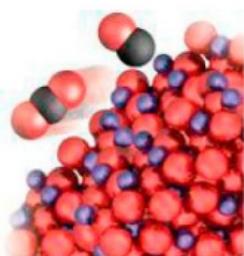


FIG. 4.3 Monóxido de carbono extraíndo oxigénio

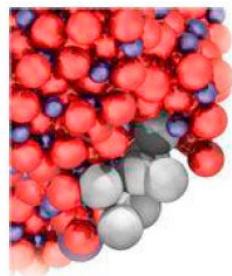


FIG. 4.4 Formação de ferro

Um dos destinos do ferro recuperado com um investimento energético tão imensamente elevado, além da sua nobilitação e emprego como aço, é a sua triste reversão a um estado semelhante ao do minério original. Descrevo a morte do metal na secção sobre corrosão, Reação 8.

# REAÇÃO 5

---

## Duas Mãos a Bater Palmas REAÇÕES REDOX

Prometi, em Reações 3 e 4, conduzir-lhe até à terra prometida da compreensão moderna das reações de oxidação e redução. Esta é a secção em que estes dois grandes rios da química confluem e adquirem um enorme poder explicativo e uma ampla aplicabilidade. Já mostrei que uma grande classe de reações, as reações entre ácidos e bases (Reação 2), ocorre por transferência de uma partícula fundamental: o protão. Vou agora mostrar-lhe que todas as reações de oxidação e redução ocorrem por transferência de outra partícula fundamental, neste caso a prima do protão: o eletrão.

Não se deixe afastar pela ideia de que, nesta unificação de dois grandes rios, estou a enveredar por um relato altamente abstrato e distante da realidade. Tudo o que faço é procurar e apresentar o passo essencial envolvido nestas reações. É um pouco como procurar a ideia nuclear de muitos desportos, que consiste em fazer com que um projétil se desloque para um determinado local, seja no futebol, no basebol, no tiro ao alvo, nos dardos, no tiro com arco ou no bilhar. Espero que, ao longo deste capítulo, comece a apreciar que, quando os químicos realizam as suas reações por agitação, ebullição e mistura, tudo o que estão a fazer é encorajar partículas fundamentais — neste caso eletrões, mas em Reação 2 protões — a migrar de onde se encontram para onde o químico quer que vão. A indústria faz exatamente o mesmo tipo de persuasão, mas à escala maciça.

O meu objetivo aqui é mostrar-lhe que tudo o que discuti em Reações 3 e 4 se reduz às consequências da transferência de eletrões de uma espécie para outra. Já teve um vislumbre desse processo quando estivemos juntos, perigosamente fundo no interior do alto-forno em Reação 4, e vimos iões  $O^{2-}$  transferirem eletrões para iões  $Fe^{3+}$ , provocando a redução do minério ao metal.

Aperte o cinto intelectual. Tenciono desenvolver a visão muito depurada de que oxidação é perda de eletrões e redução é ganho de eletrões. Essa é a mensagem austera a retirar deste capítulo, embora a vá revestir de veludo. Em cada caso, os átomos também podem ser arrastados no encalço do eletrão à medida que este migra entre espécies. No entanto, em todos os casos, o ato fundamental é a transferência de eletrões daquilo que está a ser oxidado para aquilo que está a ser reduzido. Posso expressar isto de forma ainda mais direta: oxidação é perda de eletrões, redução é ganho de eletrões. Agarre bem esta mensagem ao longo de toda esta secção.

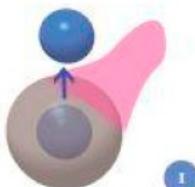
Para percebermos a verdade desta visão dos “eletrões em trânsito”, precisamos de recuar um pouco. Talvez já tenha reparado na primeira pista: a oxidação nunca ocorre sem redução, e vice-versa. Oxidação e redução são os Tweedledum e Tweedledee, os Castor e Pólux, da química. Nunca existe uma sem a outra. Por exemplo, quando o minério de ferro é reduzido por monóxido de carbono num alto-forno, o monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono. Como a oxidação é sempre acompanhada por redução, os químicos consideram inadequado falar de uma reação de oxidação isoladamente ou de uma reação de redução isoladamente. Em vez disso, pensam nelas em conjunto como uma reação de redução-oxidação e referem-se a elas como uma «reação redox». Uma reação de oxidação é como uma mão a bater palmas; uma reação de redução também; juntas, duas mãos batem palmas como uma reação redox.

Este ponto — o de que são necessárias duas mãos para bater palmas — deve ser fácil de compreender assim que aceita que as reações redox são reações de transferência de eletrões, pois não pode haver doação de eletrões sem aceitação de eletrões. Viu exatamente a mesma reciprocidade, a mesma necessidade de duas mãos a bater palmas, na discussão da neutralização e da transferência de protões em Reação 2: um ácido, um dador de protões, não pode doar para o vazio; precisa de uma base, um aceitador de protões, para participar na transferência.

## Queima de um Metal

Observemos novamente as reações de oxidação e redução que já foram encontradas, mas agora com a expectativa de fazer emergir o facto de todas ocorrerem através da transferência de eletrões. Um bom ponto de partida é a combustão do magnésio (Reação 3).

Quando o magnésio arde, produz iões de magnésio que acabam por formar óxido de magnésio,  $[MgO]$ : isto é, à medida que o metal arde, os átomos de Mg transformam-se em iões  $Mg^{2+}$  (1). Claramente, este passo envolve a perda de eletrões e, de acordo com a nova definição baseada na perda de eletrões, trata-se de uma oxidação. À medida que o metal arde, o oxigénio do ar é convertido em iões óxido,  $O^{2-}$  (2). Este passo tem necessariamente de envolver a transferência de eletrões para a molécula, de modo a criar a carga negativa dos iões (além de quebrar a molécula  $O_2$  em átomos). Assim, a reação de uma molécula  $O_2$  tem de envolver a transferência de eletrões para ela: de acordo com a nova definição, o oxigénio foi reduzido.



Deverá agora também ser possível compreender que a “oxidação”, apesar do nome, não tem necessariamente de envolver oxigénio: qualquer aceitador de eletrões pode desempenhar o papel do oxigénio. Foi referido na Reação 3 que, quando o magnésio arde no ar, também se combina com o azoto atmosférico, o que é uma das razões pelas quais a reação é tão vigorosa (normalmente o azoto dilui o oxigénio; aqui, é um parceiro plenamente colaborante). O produto é o nitreto de

magnésio, constituído por iões  $Mg^{2+}$  e iões nitreto,  $N^{3-}$ . Como o Mg perdeu eletrões para se tornar  $Mg^{2+}$ , de acordo com a nova definição o processo é uma oxidação do magnésio, mesmo não envolvendo oxigénio. Do mesmo modo, segundo a nova definição de redução como ganho de eletrões, o azoto, na forma de moléculas  $N_2$ , ganhou eletrões na formação de iões  $N^{3-}$ , pelo que foi reduzido.

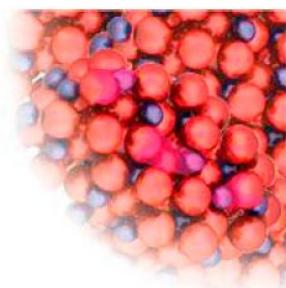
Resumamos o ponto a que chegámos. Sempre que uma espécie perde eletrões, independentemente do seu destino, dizemos que foi oxidada. Sempre que uma espécie ganha eletrões, independentemente da sua origem, dizemos que foi reduzida. A migração de eletrões de uma espécie para outra é uma reação de redução-oxidação, ou reação redox. Como se verá, estas reações são de enorme importância na química, na vida e no universo.

## Agentes em Espera

Vejamos como esta interpretação se aplica às outras reações que mencionei. Provavelmente já consegue perceber que a redução do óxido de ferro se enquadra bem neste quadro: os iões  $Fe^{3+}$  da hematite (recorda a [Figura 4.1](#)) aceitam eletrões e transformam-se em átomos de Fe; são reduzidos. Os iões óxido do minério cedem os seus eletrões (dois de cada ião  $O^{2-}$ ) e, assim, de acordo com a nova definição, são oxidados a átomos de O. O facto de estes átomos de O se ligarem a moléculas de CO é interessante, e dentro de pouco o convidarei a pensar mais profundamente sobre isso; mas, por agora, há uma redução (de  $Fe^{3+}$  a Fe) acompanhada por uma oxidação (de  $O^{2-}$  a O).

Deverá agora conseguir apreciar mais plenamente a descrição que fiz do alto-forno na Reação 4, com os nossos olhos atentos à migração dos eletrões. De facto, é ironicamente sugestivo que seja necessário um dispositivo tão gigantesco como um alto-forno para incentivar a migração de uma das mais pequenas partículas fundamentais de todas: o eletrão. Os eletrões que convertem os iões  $Fe^{3+}$  em átomos de Fe estavam originalmente nos iões óxido,  $O^{2-}$ . Temos de concluir que o verdadeiro agente redutor — o agente que converteu os iões de ferro do minério em ferro metálico — consiste nos iões óxido que rodeiam os iões de ferro. Pode agora

perceber que os iões  $O^{2-}$  são inimigos omnipresentes em estado latente, uma espécie de quinta coluna adormecida. Podem permanecer durante milénios, até mesmo éones, lado a lado com iões  $Fe^{3+}$ , mas o monóxido de carbono e a elevada temperatura despertam em conjunto a sua potência. Ao fugir com o átomo de O que transportava os eletrões extra, o monóxido de carbono liberta eletrões dos iões  $O^{2-}$ . Estes saltam então para os iões  $Fe^{3+}$  e formam assim o ferro que o forno foi concebido para produzir ([Figura 5.1](#)).



**FIG. 5.1** Ião de ferro a ser reduzido

Uma consequência de pensar desta forma e de reconhecer que o CO está apenas a desempenhar um papel de “varredor” de átomos de O é que poderá ser possível utilizar outros varredores. O processo atual tem uma pegada de carbono pesada, porque, mesmo em condições perfeitamente eficientes e mesmo ignorando o  $CO_2$  produzido quando o calcário usado para remover a escória é aquecido e se decompõe, produzem-se 1,2 toneladas de  $CO_2$  por cada tonelada de ferro. E as condições estão longe de ser perfeitas. Se o CO pudesse ser substituído por outro agente varredor, e se este se revelasse suficientemente barato, então a pegada de carbono da indústria poderia ser dramaticamente reduzida. Talvez consiga imaginar um — e fazer uma fortuna ambientalmente benigna.

## Deslocações Subtis

Há ainda uma outra nuance interessante nesta discussão. A conversão de CO em  $CO_2$  parece, sem dúvida, uma oxidação no sentido antigo de “reação com oxigénio”, mas o que está realmente

a acontecer em termos de eletrões? Em que sentido, na nova linguagem da transferência eletrónica, é que a ligação de O ao CO constitui uma oxidação?

Para responder a esta questão, preciso de o ajudar a observar de perto a formação da ligação entre os átomos de C e O. Este é um ponto importante, porque a transferência de eletrões característica das reações redox é muitas vezes difícil de identificar, especialmente quando os átomos mudaram também de parceiros e, com isso, tornaram o quadro menos claro. É necessário mostrar-lhe como a detetar — ou, pelo menos, como os químicos a identificam quando analisam as suas equações.

O ponto essencial a compreender é que, para que se forme uma ligação quando um átomo de O se liga ao átomo de C do CO, no processo de formação de  $\text{CO}_2$ , o átomo de O que chega precisa de partilhar eletrões fornecidos pelo átomo de C. Isto é, ao ligar-se, o átomo de O adquire uma parte dos eletrões à custa do átomo de C. Quando ocorre partilha, há transferência de eletrões, pelo menos parcial, do átomo de C do CO para o átomo de O (3). Por outras palavras, o átomo de O é reduzido e o átomo de C é oxidado. A ligação de O ao CO é, portanto, efetivamente mais um processo redox.



Esta discussão ajuda também a explicar por que razão a combustão do metano, que descrevi na Reação 3, é igualmente uma reação redox no sentido de envolver transferência eletrónica. É obviamente uma reação de oxidação no sentido antigo de ser uma reação com oxigénio, mas é necessário mostrar que ela também se enquadra na definição moderna, em termos de transferência de eletrões.

A explicação assenta no facto de que decidir se houve transferência de eletrões se reduz a avaliar alterações na forma

como os eletrões são partilhados entre os átomos. Obter uma parcela maior dos eletrões disponíveis conta como ganho de eletrões e, portanto, como redução. Perder uma parcela, mesmo que apenas parcialmente, conta como perda de eletrões e, portanto, como oxidação. Há sempre duas mãos a bater palmas, mas em alguns casos a palmada é apenas a meio-gás.

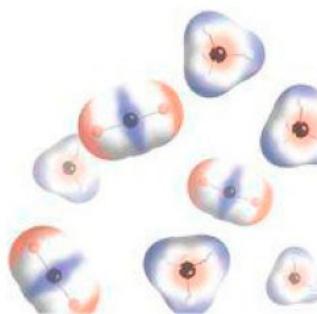
Apliquemos este ponto à combustão do metano, tratada na Reação 3. Quando o metano arde, os quatro átomos de H ligados ao átomo de C em  $\text{CH}_4$  são substituídos pelos dois átomos de O em  $\text{CO}_2$ . O nosso problema é, então, compreender por que razão a substituição de átomos de H por átomos de O é, em certo sentido, um processo de transferência eletrónica.

No olhar mental de um químico, o argumento desenvolve-se assim. Em  $\text{CH}_4$ , o átomo de C tem uma parcela maior do par de eletrões usado para formar cada ligação C-H do que o átomo de H; o átomo de C é, portanto, ligeiramente rico em eletrões à custa do seu parceiro H. O oposto é verdadeiro no dióxido de carbono. Em  $\text{CO}_2$ , em grande medida devido à maior carga nuclear de um átomo de O em comparação com a de um átomo de H, os átomos de O detêm uma parcela maior dos pares de eletrões usados para formar as ligações C-O. Ou seja, o átomo de C é ligeiramente pobre em eletrões e os átomos de O são ricos em eletrões. Deve agora conseguir perceber que, como na reação de combustão o C rico em eletrões se torna C pobre em eletrões quando  $\text{CH}_4$  se transforma em  $\text{CO}_2$  ([Figura 5.2](#)), o carbono em  $\text{CH}_4$  foi oxidado (perdeu eletrões).

O que foi reduzido? Que outra mão está a bater palmas? Deve suspeitar que, não havendo outro candidato, seja o oxigénio. Mas, para confirmar que a generalização da definição é adequada, deve verificar examinando as alterações nos padrões de partilha eletrónica. Os átomos de O nas moléculas originais de  $\text{O}_2$  partilham os eletrões de ligação de forma igual. Em  $\text{CO}_2$ , ganharam posse parcial dos eletrões do carbono. Como os átomos de O são agora ligeiramente mais ricos na sua parcela de eletrões, foram de facto reduzidos.

Não se esqueça do outro produto da reação de combustão, a água. Um camelo não se esquece: utiliza este produto de oxidação

como fonte interna de refrescamento. Em  $\text{H}_2\text{O}$ , os eletrões são ligeiramente puxados dos átomos de H em direção ao átomo de O, faminto de eletrões, e o átomo de O torna-se, consequentemente, ligeiramente rico em eletrões. Assim, os átomos de O das moléculas originais de  $\text{O}_2$  foram reduzidos. Os átomos de H originalmente em  $\text{CH}_4$  perdem parcialmente a sua parcela de eletrões de ligação quando o C é substituído por O e foram, portanto, oxidados.



**FIG. 5.2** Carbono a ser oxidado

O resultado global da reação de combustão é a perda parcial de eletrões por parte do carbono e do hidrogénio (a sua oxidação) em  $\text{CH}_4$  e o ganho parcial desses eletrões pelo oxigénio (a sua redução) em  $\text{O}_2$ . Assim, a combustão do metano — e, por extensão, de qualquer hidrocarboneto — é uma reação redox em que o hidrocarboneto é oxidado e o oxigénio é reduzido.

## Vida Quotidiana

Esta discussão está na base não só da unificação de muitos tipos de reações aparentemente díspares numa única família, mas também da importância das reações redox para a vida quotidiana e para a vida comercial.

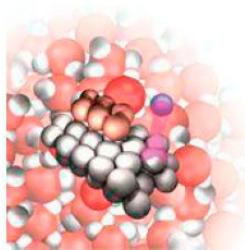


FIG. 5.3 Iões de cobre redutores de zinco

Viu que a indústria química pesada depende de reações redox para a produção de ferro (Reação 4). As reações de eletrólise (Reação 6) são reações redox; por exemplo, na produção de alumínio, eletrões são transferidos para os iões  $\text{Al}^{3+}$  da bauxite, convertendo-os em átomos de Al. As reações de combustão (Reação 3) são reações redox, pelo que os nossos transportes e grande parte da produção de energia nas centrais elétricas são impulsionados por elas. Quando faz uma viagem, o seu progresso deve-se ao funcionamento de reações redox à medida que o combustível arde, com eletrões a transferirem-se de uma espécie para outra e, nesse processo, a fazer girar as rodas do seu veículo. As reações nas baterias que alimentam todos os nossos dispositivos electrónicos portáteis são reações redox (Reação 7); a corrosão é o resultado de reações redox (Reação 8).

O seu metabolismo é impulsionado por reações redox, porque o consumo de alimentos é a sua oxidação; assim, no fundo, comer é mastigar seguido de incorporação por reação redox. (Verá na Reação 27 que a transferência de protões é uma aliada da transferência de eletrões quando se trata da digestão, com os protões a ajudarem os eletrões no seu percurso.) Os alimentos são basicamente gorduras, proteínas e hidratos de carbono, em proporções que dependem da sua escolha no menu. As gorduras são, em grande parte, hidrocarbonetos e são o análogo digestível da gasolina e do gasóleo, (4). Tal como o combustível nos veículos, são facilmente armazenadas, com o intestino ou a corcova a ocupar o lugar do depósito. As proteínas são algo especiais e demasiado preciosas para serem simplesmente queimadas, e trato delas na Reação 27. Pode pensar nos hidratos de carbono como hidrocarbonetos que já foram parcialmente oxidados pela adição

de átomos de O, originando moléculas como a glucose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, (5). A sua oxidação parcial e a consequente presença de átomos de O nas suas estruturas significam que são facilmente solúveis em água; assim, são móveis e, por isso, fontes prontamente acessíveis de energia imediata. Em cada caso — seja gasóleo, hambúrguer ou chateaubriand — a reação que transforma a entrada na saída de dióxido de carbono e água é uma reação redox. Assim, a sua vida diária, os seus atos e todos os seus pensamentos são impulsionados pela migração de eletrões daquilo que ingere para o oxigénio que inala.



# REAÇÃO 6

---

## Ocorrência Elétrica ELETROLISE

A eletrólise faz uso de correntes elétricas — um fluxo de eletrões — para provocar transformação química. Põe a eletricidade a trabalhar ao utilizá-la para quebrar ou formar ligações, forçando eletrões a entrar em moléculas ou retirando-os delas. A eletrólise é uma aplicação dos processos redox que descrevi na Reação 5, onde mostrei que redução é o ganho de eletrões e oxidação é a sua perda. Tudo o que acontece na eletrólise é a utilização de uma fonte externa de eletrões, proveniente de uma bateria ou de outra fonte de corrente contínua (CC), para os empurrar para uma espécie química e assim provocar a sua redução, ou a utilização do poder extrator de eletrões de uma bateria para os remover de uma espécie e provocar a sua oxidação. A eletrólise é, por outras palavras, redução e oxidação acionadas eletricamente.

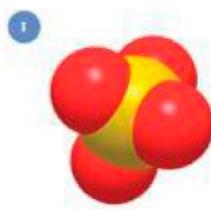
Na verdade, o processo é um pouco mais amplo do que simplesmente forçar espécies a aceitar ou a ceder eletrões, porque, como já foi sugerido, as moléculas podem responder à alteração do seu número de eletrões descartando ou reorganizando átomos. Por exemplo, quando a água é eletrolisada, as ligações H–O das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são quebradas e formam-se os gases hidrogénio e oxigénio. Quando uma corrente elétrica é feita passar através de sal comum fundido (cloreto de sódio, NaCl), formam-se sódio metálico e cloro gasoso,  $\text{Cl}_2$ . A eletrólise é uma tecnologia de grande importância na indústria química, sendo usada, entre muitas outras aplicações, para produzir cloro, purificar cobre e extraír alumínio.

Para realizar a eletrólise, duas barras de metal ou de grafite — os «elétrodos» — são inseridas na substância fundida ou na solução e ligadas a uma fonte elétrica de corrente contínua. Os eletrões que constituem a corrente elétrica entram na substância através de um elétrodo (o «cátodo») e saem através do outro

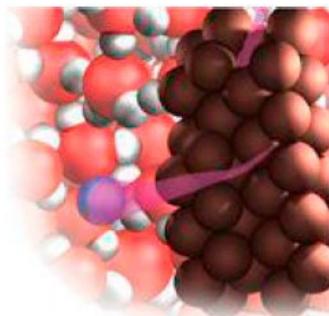
elétrodo (o «ânodo»). Uma molécula ou ião próximo do cátodo é forçado a recolher um ou mais eletrões desse elétrodo e é reduzido. Uma molécula ou ião próximo do ânodo é forçado a libertar eletrões para esse elétrodo e, desse modo, é oxidado.

## Fundo de Cobre

Um primeiro exemplo razoavelmente simples é a purificação do cobre. A sua purificação é de enorme importância para aplicações elétricas porque a sua condutividade fica severamente comprometida se estiverem presentes impurezas que, tal como rochedos num curso de água, inibem o fluxo de eletrões. Para visualizar o processo, considere um elétrodo, o ânodo, como cobre metálico impuro e o outro elétrodo, o cátodo, como cobre puro. Ambos os elétrodos estão imersos numa solução aquosa azul de sulfato de cobre. A solução de sulfato de cobre é constituída por iões de cobre com carga positiva,  $\text{Cu}^{2+}$  (*Cu* designa o cobre, *cuprum*), e por iões sulfato com carga negativa,  $\text{SO}_4^{2-}$  (1), todos eles livres para migrar através da água. Os iões sulfato são robustos e permanecem essencialmente inertes, espectadores desinteressados de tudo o que se segue.



Como de costume, encolhamos até à escala de uma molécula, coloquemo-nos juntos junto à superfície do cátodo e observemos o que ali acontece ([Figura 6.1](#)).

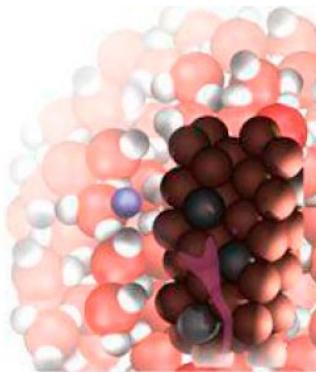


**FIG. 6.1** Ação no cátodo

Os eletrões são empurrados para o cátodo pela fonte externa e ondulam através do metal. Vemo-los infiltrar-se do cobre puro do elétrodo para um ião  $\text{Cu}^{2+}$  que, por acaso, se aproximou da superfície e se encontra nas proximidades na solução. Essa transferência neutraliza a carga do ião e gera um átomo de Cu que se fixa ao elétrodo. Na linguagem das reações redox (Reação 5), os iões  $\text{Cu}^{2+}$  são reduzidos a átomos de Cu pelo fluxo entrante de eletrões. À medida que a eletrólise prossegue, vemos que cada vez mais átomos de cobre são gerados desta forma em toda a superfície do elétrodo, que cresce à medida que cobre puro é depositado.

Atravessemos agora juntos a solução azul até ao ânodo e inspecionemos o que ali está a acontecer ([Figura 6.2](#)). O ânodo é o local onde os eletrões estão a ser sugados pela bateria externa. Observamos que os eletrões são arrancados aos átomos de cobre que constituem o elétrodo de cobre impuro e fogem ao longo do circuito externo. Isto é, em linguagem redox menos pitoresca, os átomos de Cu estão a ser oxidados a iões  $\text{Cu}^{2+}$  para satisfazer a “fome” de eletrões da bateria externa. Os iões  $\text{Cu}^{2+}$  recém-formados, já não mantidos junto aos seus vizinhos de cobre pelos eletrões, desprendem-se e entram na solução, compensando a perda de iões  $\text{Cu}^{2+}$  que ocorre no cátodo. À medida que o processo continua, vemos o ânodo a desagregar-se à medida que os seus átomos são perdidos, e as impurezas aprisionadas são libertadas e depositadas por baixo sob a forma de uma lama. Na realidade, essa lama pode ser valiosa, pois pode conter metais preciosos em

quantidade suficiente para compensar parte do custo da eletricidade, mas essa é outra história.



**FIG. 6.2** Ação no ânodo

Escrevi «entram na solução». Isso não é totalmente correto: é mais parecido com um sequestro pela água. Se observarmos com atenção, vemos que, à medida que os eletrões são removidos de um átomo de Cu na superfície do elétrodo, as moléculas de H<sub>2</sub>O se agrupam em seu redor. A carga parcialmente negativa no átomo de O (recorda a observação preliminar sobre a água) das moléculas de água próximas deteta a carga positiva emergente do ião; as moléculas respondem a isso, rodeiam-no e transportam-no para a solução sob a forma de um ião hidratado (rodeado por água).

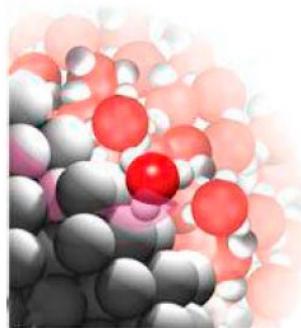
## Quebrar a Água

Passemos agora à eletrólise da própria água. Este processo é um pouco mais complicado porque a transferência de eletrões resulta na rutura das ligações oxigénio-hidrogénio, pelo que está em jogo mais do que apenas um átomo ou ião ganhar ou perder carga. Suponha que os elétrodos são feitos de platina, um metal nobre (quimicamente indiferente) que não sofre alteração química no decurso da eletrólise, mas que, como verá, ao contrário de alguns nobres, não é totalmente inativo. Um outro ponto é que a própria água é um condutor muito pobre de eletricidade, e muito pouca corrente flui através dela a menos que estejam presentes iões para transportar carga de um elétrodo para o outro. Vamos esquecer estas complicações e pensar na água da forma descrita na Reação 2, como sendo constituída maioritariamente por

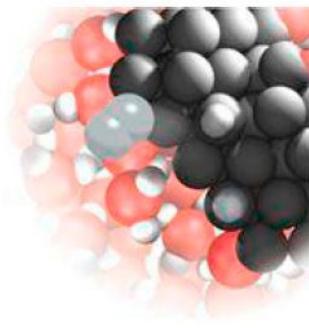
moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , com uma pequena fração de iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  (como na [Figura 2.3](#)). Estes iões estão sempre presentes como resultado dos incessantes processos de transferência de protões que ocorrem entre as moléculas.

Os eletrões da corrente elétrica proveniente da fonte externa de corrente contínua afluem ao cátodo. À medida que observamos, vemos o elétrodo a ficar saturado de eletrões e, por isso, carregado negativamente ([Figura 6.3](#)). Vemos também um cardume de iões  $\text{H}_3\text{O}^+$ , carregados positivamente, a deslocar-se através da água em direção à carga atrativa do elétrodo. Assim que um ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  entra em contato com o elétrodo metálico, vemos um eletrão saltar, envolver o ião e transformá-lo numa molécula neutra instável de  $\text{H}_3\text{O}$ .

É aqui que a platina desempenha um papel. Quase imediatamente após se formar, vemos a molécula de  $\text{H}_3\text{O}$  libertar um único átomo de hidrogénio, tornando-se numa molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  muito mais estável. Essa molécula junta-se às inúmeras outras que a rodeiam e perde-se na multidão. O átomo de hidrogénio libertado liga-se frouxamente a um átomo de platina e fica relativamente livre para deslizar pela superfície do metal. Ao fazê-lo, vemos que colide com outro átomo de hidrogénio que foi formado num acontecimento semelhante noutro ponto da superfície ([Figura 6.4](#)). Os dois átomos unem-se para formar uma molécula de hidrogénio,  $\text{H}_2$ , que é libertada da superfície. Embora estejamos a observar apenas um caso, estão a ocorrer enormes quantidades de eventos deste tipo em toda a superfície do elétrodo, e as moléculas assim formadas agregam-se numa bolha de gás hidrogénio, que sobe até à superfície.



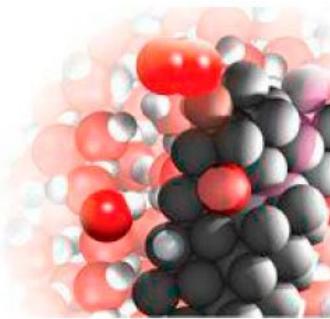
**FIG. 6.3** Redução no cátodo



**FIG. 6.4** Formação de hidrogénio

Atravessamos agora a água até ao outro elétrodo, o ânodo. Aí, vemos os eletrões a serem sugados do elétrodo pela fonte externa, que deles necessita para continuar a fornecer corrente ao cátodo ([Figura 6.5](#)). Como resultado da perda de eletrões, o ânodo fica ligeiramente carregado positivamente. Vemos um cardume de iões OH<sup>-</sup> na água a deslocar-se para a superfície do elétrodo, atraído pela sua carga positiva. À medida que continuamos a observar, desenrola-se uma dança complexa: os iões OH<sup>-</sup> descarregam o seu eletrão extra no elétrodo de platina. Os eletrões ondulam através do metal no seu caminho para o circuito externo e desaparecem da nossa vista. Alguns dos átomos de O e H separam-se e migram pela superfície. Ao deslocarem-se, colidem com outros átomos produzidos em eventos semelhantes noutras locais. Vemos dois átomos de O combinarem-se para formar uma molécula de O<sub>2</sub>. Outros dois átomos de O capturam quatro átomos de H, numa série de etapas, para formar duas moléculas de H<sub>2</sub>O, que simplesmente se afastam e passam a integrar a água

circundante. Noutro ponto, apanhamos um átomo de H a colidir com um grupo OH intacto para formar uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , que também se junta ao conjunto. Inúmeros acontecimentos deste tipo decorrem por toda a superfície, e as moléculas de  $\text{O}_2$  agregam-se e libertam-se sob a forma de gás oxigénio.



**FIG. 6.5** Formação de oxigénio

## Minar Napoleão

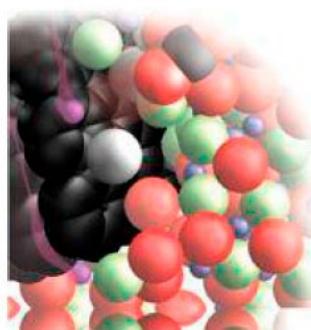
Por fim, consideremos a extração do alumínio, Al. O alumínio foi, quando inicialmente identificado, um elemento muito raro e caro, mas é hoje de enorme importância na construção e na tecnologia. Era originalmente tão raro que se diz que Napoleão usava pratos de alumínio para os seus convidados preferidos, ficando os restantes obrigados a contentar-se com ouro.

Depois surgiu o processo eletrolítico para extrair alumínio a partir do seu principal minério, a bauxite, um óxido de alumínio de fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e o mundo mudou. Este procedimento foi desenvolvido pelo jovem Charles Hall (1863–1914), nos Estados Unidos, e por Paul Hérault (também 1863–1914), em França, sensivelmente na mesma altura (1888), e transformou quase de um dia para o outro o alumínio de curiosidade em necessidade.

A eletrólise da bauxite é um pouco mais complicada do que os processos que já descrevi, porque o oxigénio que ela contém tem de ser eliminado e não pode ser autorizado a reagir com o alumínio metálico recém-formado. Por esta razão, utilizam-se elétrodos de carbono (grafite), de modo que o oxigénio libertado na eletrólise seja convertido em dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , e possa

escapar para a atmosfera — afastado de um perigo imediato, mas introduzido noutro de natureza ecológica. O carbono desempenha aqui um papel muito semelhante ao que tem num alto-forno (Reação 4), onde a sua função principal é remover o oxigénio do minério de ferro e afastá-lo do alcance do ferro. Para além desta consideração, a essência do processo Hall–Héroult consiste em dissolver a bauxite em criolite fundida, um fluoreto de alumínio,  $\text{AlF}_3$ . Em seguida, eletrões são empurrados a partir de um cátodo para os iões  $\text{Al}^{3+}$  presentes no banho fundido, reduzindo-os a átomos de Al ([Figura 6.6](#)).

Como são necessários três eletrões para converter cada ião  $\text{Al}^{3+}$  num átomo de Al, o processo é um grande consumidor de eletricidade. Além disso, como são geradas três moléculas de  $\text{CO}_2$  na eletrólise por cada quatro átomos de Al produzidos — o que corresponde à libertação de cerca de 1,2 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de alumínio produzida —, o processo apresenta uma pesada pegada de carbono. Existem, por isso, considerações económicas importantes quanto à localização das unidades de produção de alumínio, que idealmente deveriam situar-se perto tanto das fontes de bauxite (a Jamaica, por exemplo) como de fontes de eletricidade baratas e com baixo teor de carbono, tipicamente hidroelétricas. Estes dois requisitos entram frequentemente em conflito. Torna-se assim claro que a reciclagem do alumínio, que não exige a injeção de tantos eletrões porque os átomos neutros de Al já estão presentes, é extremamente atrativa tanto do ponto de vista económico como ambiental.



**FIG. 6.6** Formação de alumínio

## REAÇÃO 7

---

### O Jogo da Geração ELETROQUÍMICA

Já sabe, se leu a Reação 6, que uma corrente elétrica é um fluxo de eletrões. Se leu também a secção sobre reações de oxidação-redução (Reação 5), o que deveria ter feito como preparação para esta exposição, então sabe igualmente que, numa reação redox, os eletrões são transferidos de uma espécie para outra. Embora agora seja claramente tarde demais, se tivesse tido essa informação há cerca de 150 anos, poderia ter percebido que, se essas espécies estivessem colocadas em extremidades opostas de um fio metálico, a transferência de eletrões ocorreria sob a forma de uma corrente elétrica a deslocar-se ao longo do fio, e teria inventado a pilha elétrica. Todas as pilhas e baterias utilizadas para gerar eletricidade e alimentar equipamentos elétricos e eletrónicos portáteis — desde lanternas, berbequins, telemóveis, leitores de música e computadores portáteis, até veículos elétricos — funcionam com base neste tipo de fluxo de eletrões produzido quimicamente.

### Um Antepassado Precoce

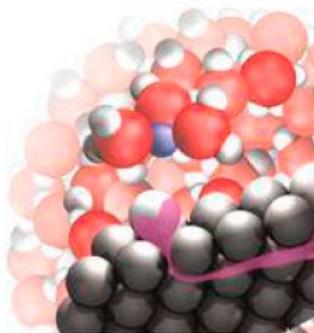
Um dos primeiros dispositivos para produzir uma corrente elétrica contínua foi a pilha de Daniell, inventada em 1836 por John Daniell (1790–1845), do King's College, em Londres, em resposta à procura, no século XIX, da então emergente tecnologia das telecomunicações por uma fonte de eletricidade estável e barata. Já toquei na reação subjacente quando expliquei o que acontece quando um pedaço de zinco, Zn, é mergulhado numa solução de sulfato de cobre, CuSO<sub>4</sub> (Reação 5), e esta secção desenvolve essa explicação.

Nessa reação, o cobre é depositado sobre o zinco e a solução de sulfato de cobre perde gradualmente a sua cor, à

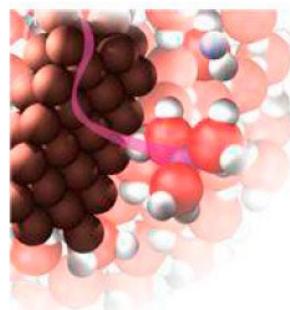
medida que os iões  $\text{Cu}^{2+}$  azuis são substituídos por iões  $\text{Zn}^{2+}$  incolores. À medida que a reação decorre, os eletrões passam do metal zinco para os iões  $\text{Cu}^{2+}$  próximos na solução. Se estivéssemos a observar, veríamos eletrões a saltar do zinco para os iões  $\text{Cu}^{2+}$  sempre que estes se aproximassem suficientemente da superfície do zinco. Haveria transferência de eletrões, mas não uma corrente elétrica líquida.

Daniell fez exatamente o que foi delineado no parágrafo inicial: separou o metal zinco dos iões cobre, de modo que os eletrões libertados pelo zinco tivessem de viajar através de um fio externo para chegar aos iões  $\text{Cu}^{2+}$ . Para alcançar esta separação, mergulhou um recipiente de barro poroso contendo uma solução de sulfato de zinco,  $\text{ZnSO}_4$ , e uma haste de zinco, numa solução de sulfato de cobre,  $\text{CuSO}_4$ , que continha também uma haste de cobre. Um recipiente de barro não vidrado é poroso, pelo que a água pode penetrar no seu interior e os iões dissolvidos na água podem migrar através dele, assegurando que a reação não estagna à medida que as cargas elétricas se acumulam.

Como de costume, imaginemos que encolhemos até ao tamanho de uma molécula e mergulhamos na solução do recipiente interior, avançando até à extremidade do elétrodo de zinco ([Figura 7.1](#)). Vemos átomos de Zn a libertarem eletrões para o resto do metal e a afastarem-se para a solução sob a forma de iões  $\text{Zn}^{2+}$ , cada um rodeado por um aglomerado de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se seguirmos até à parede do recipiente, vemos iões  $\text{Zn}^{2+}$  libertados em eventos anteriores a contorcerem-se através dos poros tortuosos do barro e a entrarem no recipiente exterior. Ocasionalmente, até um grande ião sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ , surge na solução do nosso lado da barreira, mas estes são iões volumosos e poucos conseguem completar a travessia a partir do outro lado. Se conseguirmos nós próprios atravessar os poros, emergimos na solução azul do recipiente exterior, que está cheia de iões  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Entretanto, os eletrões libertados viajam pelo circuito externo, acionando o que quer que esteja ligado a esse circuito, e entram no elétrodo de cobre do recipiente exterior. Aproximamo-nos para ver o que ali acontece.



**FIG. 7.1** Oxidação do zinco no elétrodo de zinco



**FIG. 7.2** Redução de iões de cobre no elétrodo de cobre

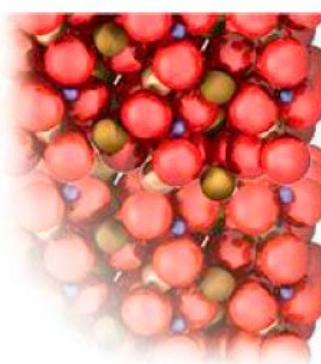
Nesse elétrodo, vemos eletrões a sair da haste de cobre e, se houver um íão  $\text{Cu}^{2+}$  ao alcance, a ligarem-se a ele, reduzindo-o a um átomo de Cu ([Figura 7.2](#)). Observamos que estes átomos ou aderem ao elétrodo ou se agrupam na superfície e acabam por se desprender sob a forma de um depósito.

No conjunto, ocorreu a mesma reação que acontece quando o zinco é simplesmente mergulhado numa solução de sulfato de cobre. Contudo, como os locais de oxidação ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ) e de redução ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ ) estão agora separados espacialmente, nesta configuração a reação gera efetivamente uma corrente elétrica.

## Para Além dos Recipientes

A tecnologia eletrónica portátil moderna já ultrapassou os recipientes de barro (embora os seus descendentes, as

cerâmicas, estejam muito em voga). Ainda assim, os princípios mantêm-se os mesmos. Na atualmente muito utilizada bateria de iões de lítio, os eletrões são libertados por átomos de lítio, Li, à medida que estes se transformam em iões  $\text{Li}^+$ , e esses iões afastam-se do elétrodo. O lítio metálico puro não é utilizado como elétrodo devido a várias dificuldades, incluindo o risco de incêndio. Em vez disso, recorre-se a uma gama de compostos nos quais os átomos de Li ficam alojados de forma segura, mas acessível, no interior de uma matriz sólida.



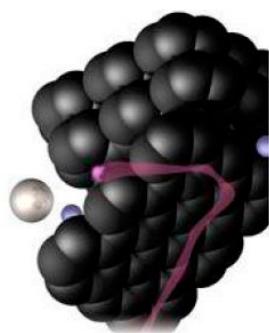
**FIG. 7.3 Olivina**

Se conseguirmos entrar numa dessas baterias, verificamos que um dos elétrodos se baseia na estrutura do mineral olivina, que recebe o seu nome da cor verde-azeitona do material de origem, tal como na sua forma gemológica, o peridoto ([Figura 7.3](#)). Pela sua estrutura, vemos que, na olivina, os átomos de Li estão aprisionados no interior de um arcabouço construído a partir de iões  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e iões silicato,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , [\(1\)](#). Tal como prisioneiros em cadeias reais, os átomos de Li aprisionados são menos perigosos do que quando presentes como lítio metálico bruto. Enquanto observamos, vemos um átomo de Li a libertar um eletrão para o circuito externo e a transformar-se num ião  $\text{Li}^+$ .



Chegar ao outro elétrodo através do meio orgânico turvo entre os elétrodos é mais difícil do que atravessar a água da pilha de Daniell, mas acabamos por lá chegar e descobrimos que esse elétrodo é essencialmente grafite. A grafite é uma forma de carbono puro em que os átomos de carbono estão ligados entre si em hexágonos, formando uma rede plana semelhante a um arame de galinheiro, com milhares de camadas empilhadas umas sobre as outras ([Figura 7.4](#)). As camadas estão ligadas entre si apenas de forma fraca, e é fácil para os iões  $\text{Li}^+$  insinuarem-se entre elas e ficarem aí retidos. As camadas são bons condutores de eletricidade e, enquanto observamos, sentimos um ligeiro tremor nas folhas, seguido de uma convulsão local súbita quando um eletrão chega pelo circuito externo e se liga a um ião  $\text{Li}^+$ , formando assim um átomo de Li.

Quando a célula está a ser carregada, uma corrente elétrica é forçada a viajar do elétrodo de grafite para o elétrodo de olivina ao ligar a bateria a uma fonte externa potente. No elétrodo de grafite, um átomo de Li é forçado a ceder um eletrão ao circuito externo, é convertido num ião  $\text{Li}^+$  e é expelido para o meio entre os elétrodos. Migra então para o elétrodo de olivina. Na vizinhança do elétrodo de olivina, os iões  $\text{Li}^+$  são convertidos em átomos de Li por eletrões empurrados sobre eles pela fonte externa e entram na estrutura sólida.



**FIG. 7.4** Lítio no elétrodo de grafite

Quando a célula está a ser descarregada e a alimentar o equipamento ligado ao seu circuito externo, estes processos invertem-se. Um átomo de Li na olivina liberta um eletrão para o circuito externo. Um ião  $\text{Li}^+$  próximo da grafite aceita um

eletrão, é convertido num átomo de Li e insinua-se entre as folhas de átomos de carbono.

Foram desenvolvidas numerosas variações sobre este tema, porque a geração de correntes elétricas a partir de sistemas leves é crucial para o mundo moderno, mas todas elas se baseiam no incentivo à transferência de eletrões e na sua captura, separando a fonte de eletrões do reservatório para onde estes fluem.

## Fornos Frios

Uma variação deste tema é a célula de combustível, um dispositivo construído pela primeira vez por Sir William Grove (1811–1896) em 1840, com base em ideias propostas pouco antes pelo químico alemão Christian Schönbein (1799–1868). Uma célula de combustível funciona de forma muito semelhante às células que já descrevi, usando reações de oxidação-redução para gerar um fluxo de eletrões. No entanto, em vez de os reagentes serem selados no momento do fabrico, são fornecidos continuamente a partir de uma fonte externa, tal como o combustível num forno, à medida que a reação prossegue.

Numa célula de combustível primitiva, a única que aqui considerarei, o combustível é o hidrogénio e o agente oxidante é o oxigénio do ar. O gás hidrogénio,  $H_2$ , flui sobre um elétrodo, que é tipicamente de platina. Ao observarmos a superfície do elétrodo, que se assemelha a uma rua empedrada de átomos de platina, Pt, vemos uma molécula de  $H_2$  a fixar-se à superfície e a fragmentar-se em átomos de H ([Figura 7.5](#)). Estes átomos ficam apenas fracamente ligados à superfície, e vemo-los a deslizar sobre ela. Se observarmos um deles com atenção, vemos que pode permanecer algum tempo junto de um átomo de Pt, e verificamos que o seu eletrão se desprendeu e passou para o metal platina, seguindo depois para o circuito externo. Cada átomo é capaz de libertar o seu único eletrão para o metal e enviá-lo através do circuito externo. A perda do eletrão transforma o átomo de H num ião  $H^+$ , que fica livre para abandonar o elétrodo e migrar através do meio intermédio para encontrar o seu destino no outro elétrodo.

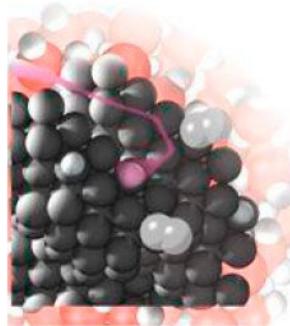


FIG. 7.5 Oxidação do hidrogénio em platina

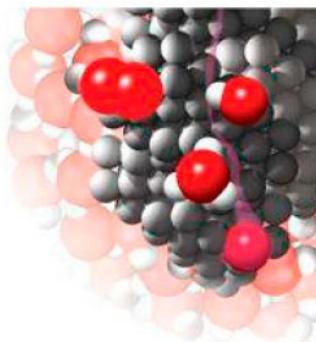


FIG. 7.6 Redução de oxigénio no níquel

O outro elétrodo, que é tipicamente de níquel, Ni, é o local onde ocorre a redução do oxigénio. Deslocamo-nos até lá para observar o que se passa (Figura 7.6). Vemos moléculas de O<sub>2</sub> a fixarem-se à superfície do níquel, a fragmentarem-se e a formarem átomos de O. Em seguida, um protão, transportado por uma molécula de H<sub>2</sub>O sob a forma de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, irrompe na superfície e aceita um eletrão desta. Esse protão transforma-se num átomo de H, desprende-se do seu transportador e fixa-se à superfície. Uma vez aí, fracamente ligado, desliza pela superfície, encontra um átomo de O e forma OH. Pouco depois, outro átomo de H, formado de modo semelhante noutro ponto da superfície, desliza até colidir com o grupo OH ancorado à superfície. Observamos a formação de uma ligação oxigénio-hidrogénio e a produção de H<sub>2</sub>O. Essa molécula afasta-se e, a seu tempo, é drenada da célula. Se a célula estiver a bordo de uma nave espacial, então, tal como a bossa adiposa de um camelo (Reação

3), o produto constitui uma contribuição “camelar” para o abastecimento de água a bordo.

No conjunto, o hidrogénio combinou-se com o oxigénio para formar água, mas, na configuração de célula de combustível, este processo foi aproveitado para fazer circular eletrões através de um circuito. Em vez da combustão e da libertação violenta de energia sob a forma de calor (Reação 3), ocorre uma libertação controlada, quase fria, de energia sob a forma de electricidade.

Foram desenvolvidas — e continuam a ser desenvolvidas — inúmeras configurações diferentes de células de combustível, algumas utilizando combustíveis hidrocarbonados, como o metano do gás natural, em vez de hidrogénio, e recorrendo a materiais de elétrodos e meios inter-elétrodos de sofisticação crescente. O mecanismo subjacente é o mesmo em todos os casos, e é o mesmo de uma bateria comum. A oxidação ocorre num elétrodo e a redução ocorre num elétrodo espacialmente separado, numa reação redox global. Os eletrões libertados no primeiro têm de viajar através de um circuito externo, onde a sua passagem é aproveitada para realizar trabalho, antes de chegarem ao outro elétrodo e completarem a reação redox que sustenta todo o sistema.

# REAÇÃO 8

---

## A Morte do Metal CORROSÃO

Tal como na vida, também nas reações redox há as boas e as más. A corrosão é uma das más entre as reações redox. Trata-se da oxidação indesejada de um metal, que encurta a vida útil de produtos de aço como pontes e veículos. A substituição de peças metálicas corroídas custa todos os anos enormes quantias à indústria e à sociedade. Compreender o fenómeno ajuda-nos a encontrar formas de o prevenir. Nem toda a corrosão, contudo, é indesejada: a pátina verde dos telhados de cobre é muitas vezes procurada e pode ser bela; a oxidação induzida do alumínio na presença de corantes também pode ser intencional e conferir cor elegante a um edifício.

Vou concentrar-me na corrosão do ferro, Fe (do latim *ferrum*), a sua ferrugem, pois é uma forma tão comum de morte dos artefactos do quotidiano. O ferro enferraiza quando é exposto a ar húmido, na presença simultânea de oxigénio e água. No processo, os átomos de Fe do metal são oxidados — perdem alguns eletrões — e tornam-se iões  $\text{Fe}^{3+}$ . Estes iões captam alguns iões óxido,  $\text{O}^{2-}$ , e são depositados como o óxido vermelho-acastanhado  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Nota do pedante. Mais precisamente, o óxido é “hidratado”, no sentido em que moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são incorporadas na estrutura, com cerca de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada unidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A corrosão do ferro é muito semelhante ao seu regresso ao minério, que também é tipicamente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , do qual foi originalmente obtido com enorme esforço e com toda a fúria dispendiosa, energeticamente intensiva e ambientalmente invasiva de um alto-forno. No processo de formação de  $\text{Fe}^{3+}$ , o oxigénio do ar, o agente oxidante, é convertido em água. Os átomos de hidrogénio necessários para a formação de moléculas

de H<sub>2</sub>O a partir de moléculas de O<sub>2</sub> são retirados da solução envolvente, sobretudo se esta for ácida e rica em iões hidrogénio.

## Vida no Limite

Vou agora mostrar-lhe a reação com mais detalhe e tentar conduzi-lo a apreciar visualmente o que está a acontecer no interior de uma pequena gota de água sobre a superfície de uma chapa de ferro a enferrujar. Embora a ferrugem raramente seja considerada bela, há beleza e subtileza na coreografia dos acontecimentos atómicos que estão na base da sua formação. Como de costume, tente imaginar-se a encolher até ao tamanho de uma molécula, a mergulhar abaixo da superfície da gota e a descer, como um mergulhador, através das moléculas de H<sub>2</sub>O, densamente agitadas, atarefadas e em constante colisão. Desce até se encontrar ao meu lado, sobre a superfície dura do metal virgem, entre os afloramentos rochosos de átomos de ferro e os redemoinhos giratórios de moléculas de água.

Do ponto onde “caímos” sobre o metal, avançamos juntos em direção à periferia da gota, abrindo caminho entre as moléculas de H<sub>2</sub>O ([Figura 8.1](#)). Perto do bordo, vemos moléculas de O<sub>2</sub> a salpicar desde o ar exterior e a insinuarem-se nas profundezas entre as moléculas de água. Depois, assistimos a uma ação eletrónica violenta. Quando uma molécula de O<sub>2</sub>, semelhante a um tubarão, alcança a superfície do ferro, arranca dois eletrões a um átomo de Fe de um afloramento desprevenido. Privado de dois eletrões, o Fe transformou-se em Fe<sup>2+</sup>. Começa então a desprender-se do afloramento e passa a ser rodeado por uma concha de moléculas de H<sub>2</sub>O que se agrupam à sua volta.

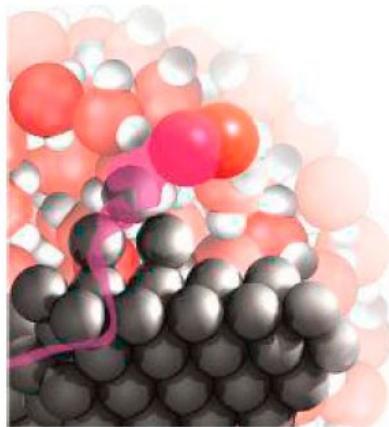


FIG. 8.1 Reação na orla

O ião  $\text{Fe}^{2+}$  recém-formado não vive muito tempo, pois os átomos situados na periferia da gota levam uma vida privilegiada. Assim que o ião se forma — mesmo enquanto ainda está a formar-se — sentimos um estremecimento de corrente elétrica sob os nossos pés, à medida que os eletrões se precipitam através do metal. Eles vêm de átomos de Fe localizados sob a região central da gota, mais pobre em oxigénio. Esses átomos cedem eletrões e transformam-se em  $\text{Fe}^{2+}$ . Os eletrões libertados migram para a periferia, aderem aos iões  $\text{Fe}^{2+}$  aí presentes e reconvertem-nos em átomos de Fe. Assim, são os átomos de Fe dessa região central, atrás de nós, na zona pobre em oxigénio no centro da gota, que são convertidos em  $\text{Fe}^{2+}$ . É aí que a corrosão realmente ataca.

Voltemos por um momento ao instante em que uma molécula de  $\text{O}_2$ , semelhante a um tubarão, arrancou eletrões aos átomos de Fe na periferia da gota. Esses eletrões convertem as moléculas invasoras de  $\text{O}_2$  em dois iões  $\text{O}^{2-}$ . Mas, assim que um pequeno e agressivo ião  $\text{O}^{2-}$  se forma, ele arrebata de imediato protões a iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  que por acaso se encontram nas proximidades. Ele e eles transformam-se em moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e afastam-se, perdidos e anónimos na multidão de moléculas de água já presente.

## Morte nas Profundezas

Já viu a ação na periferia da gota; regressamos agora, salpicando através das moléculas de H<sub>2</sub>O, para observar o que acontece na região mais interna da gota, onde o metal está a ser efetivamente devorado. Recorde que os átomos de Fe aí presentes tinham cedido eletrões aos átomos da periferia, e que átomos de Fe em afloramentos próximos do centro da gota se transformaram em iões Fe<sup>2+</sup>. À medida que estes iões se formam, desprendem-se da superfície e ficam rodeados por moléculas de H<sub>2</sub>O. Estes iões ainda terão aventuras pela frente, pois existem processos secundários que conduzem à formação da própria ferrugem.

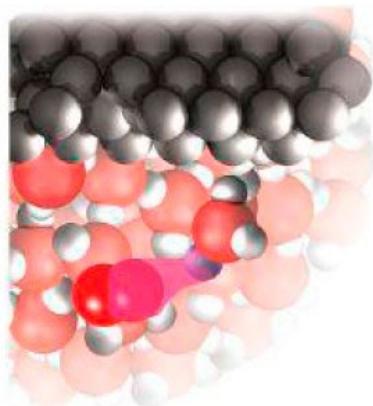


FIG. 8.2 Reação no centro

Chegamos novamente ao centro a tempo de ver os iões Fe<sup>2+</sup> recém-formados a afastarem-se lentamente para a água circundante, deixando pequenas cavidades na superfície do ferro ([Figura 8.2](#)). Contudo, tal como nadadores reais em águas reais infestadas de tubarões, estes iões Fe<sup>2+</sup> não vivem muito tempo. Mesmo nesta região da gota pobre em oxigénio, há moléculas de O<sub>2</sub> a patrulhar. Essas moléculas de O<sub>2</sub> são, como sempre, ávidas de eletrões e conseguem arrancar eletrões até mesmo a estes iões, convertendo um ião Fe<sup>2+</sup> num ião Fe<sup>3+</sup>.

Enquanto observamos, vemos cada ião Fe<sup>2+</sup> transformar-se num ião Fe<sup>3+</sup> e a molécula de O<sub>2</sub>, agora enriquecida em eletrões, fragmentar-se em dois iões O<sup>2-</sup>. Há, porém, uma grande diferença relativamente ao que aconteceu na periferia da gota.

Aqui, formam-se iões  $\text{Fe}^{3+}$  de carga muito elevada imediatamente ao lado de iões  $\text{O}^{2-}$ , e vemo-nos a aglomerar, atraídos pela forte atração entre cargas opostas ([Figura 8.3](#)). À medida que os iões convergem para formar um aglomerado de óxido, aprisionam moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e várias impurezas na massa sólida em crescimento. Estas partículas sujas de óxido de ferro hidratado caem à nossa volta como uma chuva acastanhada sobre a superfície já picada: é a ferrugem.

Temos de lutar para regressar à superfície da gota o melhor que conseguimos, para não nos tornarmos apenas mais uma entre milhares de milhões de impurezas enterradas na ferrugem que se vai acumulando.

## Combater a Corrosão

De regresso à superfície, podemos relatar o que aprendemos e procurar combater a corrosão usando a nossa compreensão do que se passa nas profundezas. A forma mais simples de prevenir a corrosão é proteger a superfície do metal da exposição ao oxigénio, revestindo-a com uma blindagem. Uma forma simples dessa blindagem é a tinta. A pintura sela a superfície e a corrosão é impedida. Subsiste, porém, um perigo: a tinta pode riscar-se, as suas moléculas e pigmentos podem ser removidos por abrasão, e o metal subjacente fica exposto e aberto ao ataque. Uma abordagem mais sofisticada, que ultrapassa este problema, consiste em blindar o ferro com zinco, Zn. Este é o processo de “galvanização” do metal.

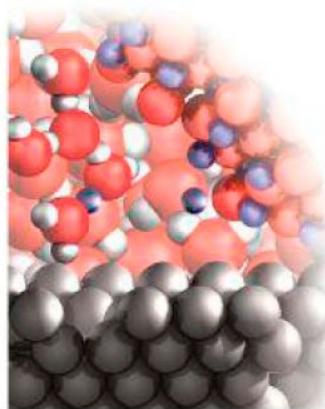


FIG. 8.3 Formação de ferrugem

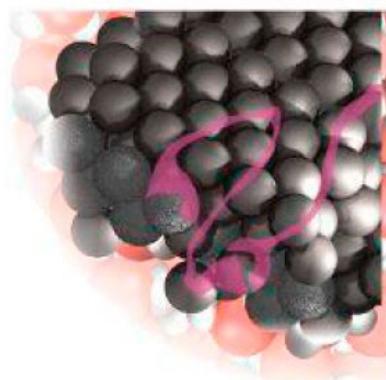


FIG. 8.4 Proteção galvanizada

Desçamos novamente juntos às profundezas para observar o que acontece quando um risco remove a camada de átomos de Zn da superfície de um ferro galvanizado e expõe os átomos de Fe por baixo (Figure 8.4). Tal como antes, sentimos o tremor da superfície à medida que os eletrões ondulam através dela e viajam até à periferia da gota. Mas repare! Em vez de um átomo de Fe se transformar num ião  $\text{Fe}^{2+}$ , vemos um átomo de Zn próximo libertar dois eletrões e reconverter o ião  $\text{Fe}^{2+}$  incipiente num átomo de Fe antes que este tenha tempo de se afastar e deixar uma cavidade. Assim, é o zinco, e não o ferro, que é oxidado, e o artefacto metálico sobrevive.

Quando não é possível galvanizar grandes estruturas metálicas, como navios, condutas subterrâneas, grandes tanques de armazenamento e pontes, pode recorrer-se à

“proteção catódica”. Por exemplo, um bloco de metal mais disposto a libertar eletrões do que o ferro, tipicamente zinco ou magnésio, pode ser enterrado em solo húmido e ligado por um cabo condutor a uma conduta subterrânea. O bloco fornece eletrões ao ferro à medida que libera os seus eletrões para o oxigénio. Estes eletrões que chegam reconvertem os iões  $\text{Fe}^{2+}$  que começam a formar-se em átomos de Fe, preservando assim a integridade da estrutura de ferro, mas à custa da oxidação do bloco. O bloco, que apropriadamente é chamado de “ânodo sacrificial”, protege a conduta e é relativamente barato de substituir. Por razões semelhantes, os veículos possuem geralmente sistemas de “massa negativa” como parte do seu circuito elétrico. Isto é, a carroçaria do automóvel está ligada ao ânodo da bateria, que é construído a partir de um metal libertador de eletrões. A degradação do ânodo na bateria é o sacrifício que ajuda a preservar o próprio veículo.

# REAÇÃO 9

---

## Parcerias Civis

### REACÇÕES ÁCIDO-BASE DE LEWIS

Um dos químicos mais notáveis do século XX, Gilbert Lewis (1875–1946), que morreu num episódio algo peculiar envolvendo cianeto (que voltará a surgir mais adiante neste relato), pegou na história dos ácidos e das bases que descrevi na Reação 2, alargou-lhe o alcance e, com isso, conquistou uma vasta nova extensão da paisagem química. Como referi nessa secção, os químicos procuram padrões de comportamento, em parte porque isso sistematiza a disciplina, mas também porque fornece pistas sobre os acontecimentos moleculares que acompanham uma reação. Lewis contribuiu decisivamente para este alargamento da visão da química, como irei desenvolver nesta secção.

Expliquei na Reação 2 como Lowry e Brønsted tinham estendido a visão de Arrhenius sobre ácidos e bases ao propor que todas as reações entre ácidos e bases envolvem a transferência de um protão (um ião hidrogénio,  $H^+$ ) do ácido, o dador de protões, para a base, o aceitador de protões. Por exemplo, o ácido clorídrico, HCl, pode fornecer um protão que se fixa a uma molécula de amoníaco, NH<sub>3</sub>, (1), convertendo-a em NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (2). A descrição de Lowry–Brønsted de uma reação ácido-base envolve o protão como parte essencial da definição: se não houver protões presentes, então Lowry e Brønsted nada dizem sobre se uma substância é um ácido ou uma base.





Existem, contudo, muitas reações que se assemelham a reações ácido-base, mas nas quais não ocorre qualquer transferência de protões. Vou dar um exemplo que poderá parecer algo esotérico, mas que ilustra o ponto de forma simples e direta, pelo que lhe peço alguma paciência; em breve verá a relevância desta apresentação para a vida quotidiana. O exemplo esotérico que tenho em mente é uma reação em que uma molécula de trifluoreto de boro,  $\text{BF}_3$ , (3), se liga a uma molécula de amoníaco para formar  $\text{NH}_3\text{BF}_3$ , (4). Esta reação assemelha-se claramente à reação de transferência de protão em que  $\text{H}^+$  se liga a  $\text{NH}_3$  para formar  $\text{NH}_4^+$ , mas com o  $\text{BF}_3$  a desempenhar o papel de  $\text{H}^+$ .



Lewis reuniu estes aspectos numa ideia muito simples em 1923, sensivelmente na mesma altura em que Lowry e Brønsted apresentaram as suas propostas. Uma base, propôs ele, é qualquer espécie que consiga usar dois dos seus eletrões para se ligar a uma espécie que se aproxima. Essa espécie que chega pode ser  $\text{H}^+$  ou  $\text{BF}_3$ , por exemplo. Uma característica fundamental de uma base, tal como Lewis a concebeu, é a posse de uma região onde dois eletrões estão concentrados, mas não estão a ser usados em ligações; constituem uma espécie de

ponto quente eletrónico, (5) (a região vermelha, rica em eletrões). Os químicos chamam a uma região rica em dois eletrões deste tipo um «par solitário». A molécula de amoníaco tem um desses pares solitários concentrado no átomo de N, (5), e pode usar esse par para formar uma ligação com uma espécie que se aproxime e seja adequadamente receptiva, como H<sup>+</sup> ou BF<sub>3</sub>. A proposta de Lewis é, portanto, que uma base é uma espécie que possui um par solitário de eletrões que pode ser partilhado com outra espécie para formar uma ligação entre ambas. Repare que esta definição não usa a palavra «protão»: qualquer espécie com um par solitário adequadamente disponível pode ser uma base.



A definição de ácido de Lewis é igualmente direta. Claramente, tem de ser uma entidade que consiga ligar-se a uma base partilhando o par solitário desta. Lewis propôs que essa capacidade, por si só, é suficiente para que uma espécie seja considerada um ácido. Ou seja, segundo Lewis, um ácido é qualquer espécie que se consiga ligar a um par solitário de eletrões. Note que o protão não é mencionado: qualquer espécie adequadamente aceitadora pode ser chamada um ácido; o protão é apenas uma entre inúmeras possibilidades.

Vemos de imediato que o BF<sub>3</sub>, que possui apenas uma nuvem eletrônica muito ténue em torno do seu átomo de B, (6), e que consegue acomodar um par solitário que se aproxima, pode ser considerado um ácido, e que uma reação ácido-base não é mais do que a partilha de um par de eletrões fornecido pela base. Para funcionar como ácido neste novo sentido, a espécie precisa de ter uma região vazia na sua nuvem eletrônica onde a carga positiva do núcleo se manifeste e que possa acomodar o par solitário da base que chega. O protão está rodeado de vazio (isto é, não tem nuvem eletrônica), pode ligar-

se a um par solitário fornecido por qualquer dador e, assim, funciona como um ácido.



Permita-me resumir. Segundo Lewis, uma base (que passarei agora a designar por base de Lewis) é uma espécie que pode doar um par solitário para a formação de uma ligação. Um ácido (que passarei agora a designar por ácido de Lewis) é uma espécie que pode aceitar um par solitário e, desse modo, formar uma ligação.

## Complexos Simples

A visão de Lewis permite-nos ver o protão sob uma luz diferente. O próprio protão é a espécie destinada a partilhar o par isolado fornecido pela base; logo, é ele próprio, o protão, que é o ácido. Isto contrasta de forma clara com a abordagem que expliquei na Reação 2, em que o ácido, como o HCl, é a fonte do protão. Segundo a abordagem de Lewis, o protão, tal como qualquer outro aceitador de pares de eletrões, é o ácido.

Preciso de levar esta discussão um pouco mais longe antes de demonstrar a riqueza e a amplitude considerável da abordagem de Lewis. Quando um ácido de Lewis se liga a uma base de Lewis, o resultado é a unidade “ácido–base”, com o ácido ligado à base por uma ligação constituída por um par de eletrões partilhado fornecido pela base. Esta combinação chama-se um “complexo”. Assim, o  $\text{NH}_4^+$ , que poderíamos escrever de forma explícita como  $\text{H}_3\text{N}-\text{H}^+$ , é um complexo do ácido de Lewis  $\text{H}^+$  com a base de Lewis  $\text{NH}_3$ . Do mesmo modo,  $\text{NH}_3\text{BF}_3$ , que poderíamos escrever de forma mais reveladora como  $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ , é um complexo do ácido de Lewis  $\text{BF}_3$  com a base de Lewis  $\text{NH}_3$ .

Esta terminologia significa que aquilo a que, na Reação 2, chamei um ácido — como o cloreto de hidrogénio, HCl, ou o ácido

acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (7) — são, nesta nova terminologia, complexos do ácido de Lewis  $\text{H}^+$  com as bases de Lewis  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , (8), respectivamente. Esta interpretação fornece uma nova perspectiva sobre a natureza de uma reação de transferência de protão. Pode agora ver-se que se trata da transferência de um ácido de Lewis  $\text{H}^+$  de um complexo (como  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) para outra base (como  $\text{NH}_3$ ), formando assim um novo complexo (neste caso,  $\text{NH}_4^+$ ) e deixando para trás uma base “nua” ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ).



Já se sabe (pela Reação 2) que uma molécula de água é quase tudo para quase todas as moléculas. Pode atuar como dadora de protões; pode atuar como aceitadora de protões. Não mencionei este ponto na Reação 5, mas pode também atuar como agente oxidante e como agente redutor. Não deve, portanto, surpreender que possa atuar tanto como ácido de Lewis como como base de Lewis. Uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , (9), possui uma região rica em dois eletrões de cada lado do seu átomo de O e pode usar qualquer um desses pares isolados para atuar como base de Lewis. Na verdade, pode ser perturbador perceber que, quando bebe um copo de água, está a engolir uma base de Lewis pura! Mas não fica por aqui. As regiões da molécula ocupadas pelos átomos de H são pobres em eletrões.

Isso significa que a carga positiva do núcleo de cada átomo pode “brilhar” através da nuvem eletrônica e ser atraída por uma região de elevada densidade eletrônica, em particular por um par isolado. Por outras palavras, uma molécula de H<sub>2</sub>O pode atuar como ácido de Lewis. Se não lhe agrada a ideia de beber habitualmente uma base de Lewis pura, talvez lhe agrade ainda menos a constatação de que um copo de água é também um ácido de Lewis puro!



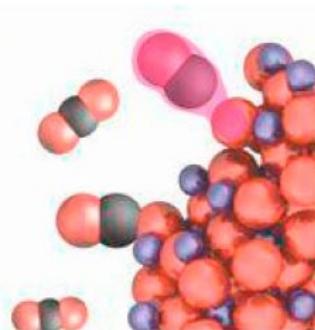
Aqui fica uma última percepção desconcertante. Uma molécula de água é simultaneamente um ácido de Lewis e uma base de Lewis. Quando moléculas de ácido e de base estão juntas, formam um complexo. Os biliões de moléculas de água num copo de água estão muito próximas entre si (recorda a Figura 1 na minha observação preliminar sobre a água), pelo que a própria água é um único complexo gigante. O facto de as moléculas estarem “presas” umas às outras é a razão pela qual a água é normalmente um líquido e não um gás. Assim, quando bebe a água, está a beber um complexo gigante que serpenteia pelo seu esófago abaixo.

## O País das Maravilhas de Lewis

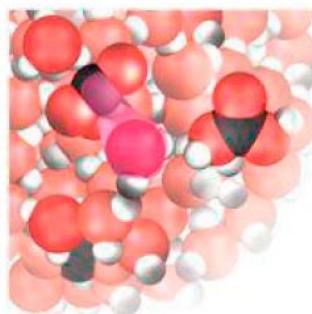
Posso agora revelar toda a glória da abordagem de Lewis e mostrar como a sua enorme rede captura uma gama extraordinariamente vasta de diferentes tipos de reações e revela que, apesar das aparências superficiais, todas elas têm uma característica comum. Algumas destas reações já lhe são familiares noutras categorias, como nas reações de oxidação-redução (Reação 6) ou nas reações de precipitação (Reação 1). Isso não significa que essas classificações estejam

ultrapassadas; significa que lhe estou a fornecer uma visão alargada do que realmente acontece quando uma substância se transforma noutra. Com esta perspetiva mais ampla, pode pensar sobre as reações de diferentes maneiras.

Considere, por exemplo, a reação num alto-forno (Reação 4), à qual prometi regressar. Deve recordar que, numa parte do processo de redução do minério a ferro, uma molécula de monóxido de carbono, CO, arranca um átomo de O do interior de um ião óxido,  $O^{2-}$ , sendo convertida em dióxido de carbono,  $CO_2$  ([Figura 9.1](#)). Isto não é apenas uma oxidação do CO; é também uma reação ácido-base de Lewis. Se observarmos a reação através dos “olhos” de Lewis, vemos que um átomo de O tem uma lacuna para dois eletrões na sua camada eletrónica externa e é, portanto, um ácido de Lewis. Vemos também que o CO possui um par isolado de eletrões no átomo de C, que pode usar para formar uma ligação com o átomo de O. Assim, o  $CO_2$  é, de facto, um complexo ácido-base de Lewis formado a partir do ácido de Lewis O e da base de Lewis CO.



**FIG. 9.1** Monóxido de carbono que extrai um átomo de oxigénio



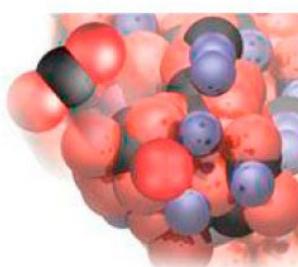
**FIG. 9.2** Formação de ácido carbónico

Uma molécula pode mudar de “pele”. Assim, embora o CO<sub>2</sub> seja um complexo ácido-base, pode comportar-se como um ácido de Lewis se surgir a oportunidade. Observemos o que acontece quando o CO<sub>2</sub> se dissolve em água, dando origem, num contexto, à chuva ácida e, noutro, à água gaseificada ([Figura 9.2](#)).

Inicialmente, uma molécula de CO<sub>2</sub> é simplesmente rodeada por moléculas de H<sub>2</sub>O, sendo empurrada de um lado para o outro como alguém no meio de uma multidão densa. Contudo, após um momento, vemos o par isolado de uma molécula de H<sub>2</sub>O lançar-se sobre o átomo de C e formar uma ligação com ele, forçando os dois átomos de oxigénio já presentes a recuar em ângulo face ao recém-chegado. O resultado, depois de algum “salto” de um átomo de hidrogénio, é uma molécula de ácido carbónico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ([10](#)). Vimos o CO<sub>2</sub> a atuar como ácido de Lewis, a H<sub>2</sub>O a atuar como base de Lewis, e o ácido carbónico, o produto final, a ser um complexo ácido-base de Lewis.



O ácido carbónico é o progenitor dos carbonatos, compostos iónicos baseados no ião carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , (11). Pode pensar no ião carbonato quer como o complexo ácido-base de Lewis ácido carbónico que atuou como dador de protões e descartou dois protões numa reação de neutralização, quer, de forma mais direta, como um complexo do ácido de Lewis  $\text{CO}_2$  com a base de Lewis  $\text{O}^{2-}$ . O calcário é uma forma impura de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , uma pilha de iões  $\text{Ca}^{2+}$  e iões  $\text{CO}_3^{2-}$ , e é interessante observar o que acontece quando o calcário é aquecido. Este processo é usado comercialmente para a produção de cal viva, que é óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , um composto utilizado no fabrico de cimento e de vidro soda-cal. O calcário é também usado como “varredor” de impurezas no alto-forno, como referi na Reação 4. Os iões  $\text{Ca}^{2+}$  são meros espectadores do que se segue e não precisamos de os considerar mais.

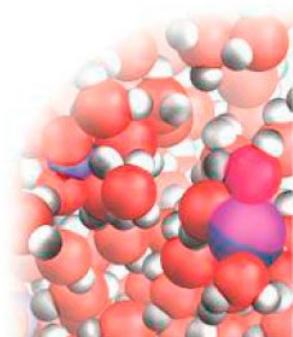


**FIG. 9.3** Decomposição do carbonato de cálcio

Observemos o que acontece quando o calcário é aquecido até cerca de 800 °C. Vemos todo o sólido de iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  a vibrar cada vez mais rapidamente ([Figura 9.3](#)). Vemos também que os iões  $\text{CO}_3^{2-}$  estão a agitar-se internamente. Em breve, a agitação torna-se tão violenta que um ião  $\text{CO}_3^{2-}$  lança fora uma molécula de  $\text{CO}_2$ , que escapa pela margem esfarelada do sólido, deixando no seu lugar um ião  $\text{O}^{2-}$ . Quando essa decomposição ocorre em todo o sólido, ficamos com a cal viva. Note-se, contudo, que aquilo a que assistimos foi a decomposição de um complexo ácido-base de Lewis, com o ácido  $\text{CO}_2$  a ser expulso da base  $\text{O}^{2-}$  pela violência do movimento térmico.

Todas as reações ácido-base que descrevi na Reação 2 são também reações ácido-base de Lewis. Já referi que, numa reação de transferência de protão, um ácido de Lewis (o protão,  $\text{H}^+$ ) migra de um complexo (como  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) para uma base de Lewis (como  $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ), formando assim um novo complexo ( $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ , respetivamente).

Todas as reações de precipitação que descrevi na Reação 1 são também reações ácido-base de Lewis, mas este carácter está um pouco mais profundamente oculto. Para o trazer à superfície, consideremos a reação em que o cloreto de prata precipita quando se misturam soluções de nitrato de prata e cloreto de sódio (tal como fiz na Reação 1). É necessário concentrar-se nos iões  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , porque os outros iões presentes, os iões sódio e nitrato, são espectadores não envolvidos e permanecem inalterados.



**FIG. 9.4** Precipitação de cloreto de prata

Observemos os mesmos acontecimentos da Reação 1, mas agora através dos olhos de Lewis. Mais uma vez vemos que os iões  $\text{Ag}^+$  estão hidratados ([Figura 9.4](#)). Mas Lewis sussurra-nos ao ouvido que um ião hidratado é, na realidade, um exemplo de um dos seus complexos. O ião  $\text{Ag}^+$  é capaz de acomodar várias moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  à sua volta. Cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , que já sabe ser uma base de Lewis, usa um par isolado de eletrões para se ligar ao ião central. Isto é, um ião  $\text{Ag}^+$  hidratado é, de facto, o membro ácido de Lewis de um complexo, com as moléculas de água circundantes a atuarem como bases de Lewis.

Quando avistamos um ião  $\text{Cl}^-$  hidratado, percebemos que algo semelhante está a acontecer. Também ele faz parte de um complexo, mas é o membro base. O ião usa os seus pares isolados para formar ligações fracas com os átomos de H das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  envolventes; já referi anteriormente que uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  pode atuar como ácido de Lewis.

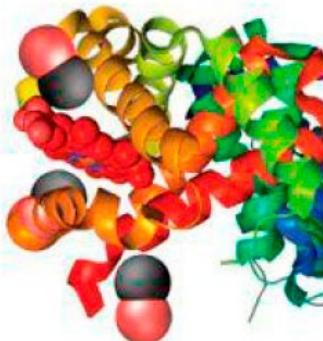
Quando as soluções são misturadas, os iões  $\text{Cl}^-$  libertam-se das suas moléculas de água (isto é, o complexo decompõe-se), os iões  $\text{Ag}^+$  fazem o mesmo, e os dois iões libertados — o ácido de Lewis  $\text{Ag}^+$  e a base de Lewis  $\text{Cl}^-$  — formam um novo complexo, o cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ , que precipita.

**Nota do pedante.** O novo complexo não é uma única molécula de  $\text{AgCl}$ , mas um cristal inteiro (ou, pelo menos, muitos pequenos cristais); ainda assim, todo o conjunto pode ser considerado um enorme conglomerado de complexos ácido-base de Lewis.

## O Veneno de um Homem

As reações ácido-base de Lewis mantêm-nos vivos. Quando inalamos ar, as moléculas de  $\text{O}_2$ , ricas em pares isolados, formam um complexo com o átomo de Fe que se encontra no coração tetracoordenado de uma molécula de hemoglobina. O oxigénio é assim transportado para outras partes do corpo, onde é libertado e utilizado nas reações que nos fornecem energia. O monóxido de carbono, CO, também pode ligar-se aos átomos de Fe da hemoglobina ([Figura 9.5](#); desenhei uma representação que mostra a disposição geral dos átomos num fragmento de

hemoglobina). Se isso acontecer, bloqueia a entrada da molécula de O<sub>2</sub>; deste modo, as reações ácido-base de Lewis podem também conduzir à nossa asfixia.



**FIG. 9.5** Monóxido de carbono e um fragmento de hemoglobina

E quanto à reação que matou Lewis? O ião cianeto, CN<sup>-</sup>, é uma base de Lewis porque, tal como o CO, possui um par isolado de eletrões largamente centrado no átomo de C. Ver-se-á na Reação 10 que muitos átomos e iões metálicos podem atuar como ácidos de Lewis e formar complexos com bases de Lewis adequadas. Foi exatamente isso que aconteceu a Lewis, quando os iões CN<sup>-</sup> que, de algum modo, accidental ou intencionalmente, entraram no seu corpo se ligaram aos átomos de Fe das moléculas responsáveis por canalizar eletrões de uma espécie para outra na cascata de reações que alimenta os nossos corpos. A formação do complexo inibiu os processos de transferência eletrônica e terminou o seu metabolismo. Algumas pessoas morrem pela própria mão; Lewis morreu pela sua própria reação.

# REAÇÃO 10

---

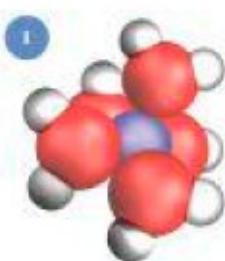
## Mudar de Parceiros SUBSTITUIÇÃO COMPLEXA

Descreverei agora um caso especial das reações ácido-base de Lewis que introduzi na Reação 9. Aí mostrei que um ácido de Lewis é uma espécie capaz de aceitar um par isolado de outra espécie que se aproxima e formar com ela uma ligação; que uma base de Lewis é uma espécie que fornece esse par isolado; e que o resultado dessa partilha é um complexo constituído pelas duas espécies unidas por uma ligação química. O caso especial importante que gostaria aqui de lhe apresentar ocorre quando o ácido de Lewis é um átomo ou ião metálico, sobretudo — mas não exclusivamente — proveniente do bloco d da tabela periódica (um «metal de transição»). O bloco d consiste nos elementos que formam o retângulo central estreito da tabela periódica. Incluem metais estruturais importantes, como o ferro, o níquel e o cobre, bem como os metais «nobres», quimicamente reservados, como o ouro, a platina e a prata. A base de Lewis em que me irei concentrar será uma molécula ou ião que também tem existência independente na natureza, como a água,  $H_2O$ , ou a amónia,  $NH_3$ . Na maioria dos casos, o complexo consiste no átomo ou ião metálico central, rodeado por até seis bases de Lewis agrupadas à sua volta. Neste contexto, as bases de Lewis são designadas por «ligantes» (do latim para «ligado»), e utilizarei esse termo daqui em diante.

Não quero que pense que estou novamente a entrar em material estratosfericamente esotérico. Estes complexos metálicos são extremamente importantes em muitos aspectos do mundo quotidiano. Por exemplo, a clorofila é um complexo de magnésio e é responsável por captar a energia do Sol para a fotossíntese (Reação 26). Dificilmente haverá uma molécula mais importante. Outra que se aproxima muito dessa importância é a hemoglobina, um complexo elaborado de ferro, que assegura que o oxigénio chega a todas as suas células e o mantém vivo. Muitos pigmentos

são complexos, pelo que a sua vida é decorada e tornada mais colorida por eles. Alguns fármacos são complexos baseados em platina, pelo que um dia — talvez até já hoje — poderá ser mantido vivo por um destes complexos artificiais. Alguns catalisadores são complexos; assim, as engrenagens da indústria química, e tudo o que dela deriva, continuam a girar graças aos complexos.

Como exemplo de um complexo e do tipo de reação de que falarei, consideremos uma solução de sulfato de cobre em água. A sua encantadora cor azul-pálida deve-se à presença de um ião  $\text{Cu}^{2+}$ , o ácido de Lewis, no centro de um complexo com cinco moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , os ligantes, dispostas à sua volta, (1). Cada molécula ligante utiliza um dos seus pares isolados (a região rica em dois eletrões de uma molécula, tal como descrevi na Reação 9) para formar uma ligação que a mantém presa ao ião metálico. Quando se adicionam algumas gotas de uma solução de amónia em água, a solução torna-se de um azul escuro, profundo e intensamente satisfatório. Esta mudança de cor resulta da substituição de alguns dos ligantes  $\text{H}_2\text{O}$  por moléculas de  $\text{NH}_3$ .



Muitos complexos de metais de transição comportam-se de modo semelhante, mas com variações diferentes de cor. Muito frequentemente, estas mudanças de cor são acompanhadas por alterações noutras propriedades físicas, em particular nas propriedades magnéticas. As reações discutidas nesta secção são, portanto, capazes de atuar como interruptores químicos, não apenas para ligar e desligar cores, mas também para ligar e desligar o magnetismo.

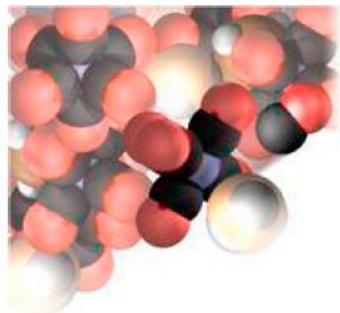


FIG. 10.1 Partida e depois ataque

## Casamento, Separação e Divórcio

A comutação que acabei de mencionar é o resultado de uma «substituição», a substituição de um tipo de ligante por outro. Existem várias formas pelas quais a substituição pode ocorrer. Façamos o nosso truque habitual: encolher até ao tamanho de uma molécula, colocar-nos no meio de soluções onde os vários tipos de reações estão a ocorrer e observar o que se passa. Usarei exemplos diferentes em cada caso, porque cada sequência de etapas depende da identidade do reagente; complexos diferentes têm personalidades químicas diferentes e, por isso, comportam-se de modo distinto.

Num dos casos, vemos simplesmente um ligante desprender-se do átomo central e afastar-se à deriva para a água circundante ([Figura 10.1](#)). A sua partida deixa o complexo remanescente aberto ao ataque. Pouco depois, vemos o ligante que chega a rondar, a detetar a posição vaga no átomo e a aproveitar a oportunidade. Utiliza o seu par isolado de eletrões (lembre-se de que é uma base de Lewis) para se ligar ao átomo. Fomos testemunhas da formação de um novo complexo por substituição.

Noutro caso, vemos algo bastante diferente. Enquanto observamos, nada parece acontecer ao complexo inicial, que sobrevive ao embate das moléculas de água à sua volta. Mas isso muda quando outro ligante potencialmente atacante passa por ali, como um tubarão na água. Vemos o atacante que chega a aproximar-se do complexo e começar a formar uma ligação com o átomo metálico central ([Figura 10.2](#)). Ao mesmo tempo, como

acontece com os fracos em todo o lado, um dos ligantes parece aceitar a derrota, e a sua ligação ao átomo metálico alonga-se. O recém-chegado intensifica o ataque, e o ligante enfraquecido afasta-se, derrotado.

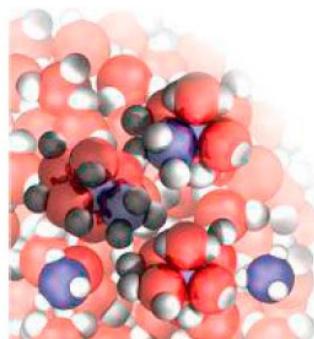


FIG. 10.2 Recuar perante o ataque

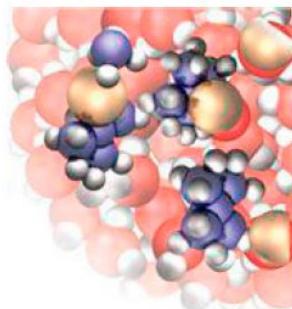


FIG. 10.3 Aceitação, seguida de despedimento.

Existe uma terceira possibilidade, comum quando o complexo inicial tem bastante espaço para acomodar um ligante adicional, por exemplo, quando o complexo tem apenas quatro ligantes mas tem capacidade para mais. Quando observamos este caso, vemos o ligante destinado a ser deslocado a resistir teimosamente ([Figura 10.3](#)). O ligante atacante aproxima-se do complexo, mas o ligante de saída agarra-se inicialmente ao átomo metálico como se a sua vida dependesse disso. Depois, quando o ligante que entra está firmemente ligado, vemos o ligante de saída aceitar a derrota. Larga a sua ligação ao átomo, desprende-se do complexo e afasta-se, esgueirando-se para o pôr do sol metafórico.

## Preconceito Cromático

Já referi que reações como estas resultam frequentemente em mudanças de cor. A cor observada num complexo depende da forma como os eletrões estão organizados no átomo metálico central. Não entrarei em detalhe neste domínio algo esotérico, exceto para dizer que ligantes diferentes conduzem a níveis de energia diferentes para os eletrões no átomo central. Assim, como a luz de diferentes frequências é capaz de excitar os eletrões entre os níveis de energia disponíveis, cores diferentes são absorvidas da luz branca incidente, ficando visível a cor «complementar». Deste modo, se a luz verde for absorvida da luz branca, o complexo parecerá vermelho. Se uma reação de substituição resultar em energias permitidas diferentes, de tal modo que o complexo passe agora a absorver luz amarela, então o complexo torna-se violeta.

A fonte de cor que acabei de mencionar resulta da reorganização dos eletrões no próprio átomo metálico central. Muitas das cores vivas dos complexos, no entanto, têm origem em absorções intensas nas quais um eletrão é promovido de um dos ligantes para o átomo central. A cor resultante depende da identidade tanto dos ligantes como do átomo metálico central. Alterar o ligante pode, portanto, afetar profundamente a cor. Agora pode começar a perceber — começar, nada mais do que isso — como os químicos conseguem fazer surgir cores e afiná-las de acordo com as suas necessidades.

## REAÇÃO 11

---

### Intermediação Matrimonial CATÁLISE

Um “catalisador” é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser ela própria consumida. Os caracteres chineses para catalisador, que se traduzem por “mediador de casamento”, captam exatamente esse sentido. Por exemplo, um enorme avanço na química industrial foi alcançado no início do século XX quando o químico alemão Fritz Haber descobriu que o azoto e o hidrogénio podiam ser induzidos a combinhar-se para formar amoníaco,  $\text{NH}_3$ , se os dois gases fossem aquecidos sob pressão na presença de ferro. Praticamente não reagem se o ferro não estiver presente. A realização de Haber ajudou a salvar o mundo, ao mesmo tempo que contribuiu não pouco para a sua destruição. O amoníaco é de importância primordial para a produção de fertilizantes e, através dessa aplicação, a catálise ajudou a alimentar o mundo. O amoníaco é também de importância primordial para o fabrico de explosivos e, através dessa aplicação, a catálise retirou, com uma mão, parte do que a outra tinha fornecido.

A indústria química não poderia funcionar sem catalisadores, pois estes permitem que as reações ocorram a velocidades economicamente viáveis. Permitem também que algumas reações ocorram que, na sua ausência, não ocorreriam de todo. Os catalisadores são usados para refinar combustíveis, possibilitando assim o transporte. São usados no fabrico de polímeros, permitindo a produção de tantos artefactos da vida quotidiana, bem como de tecidos de vestuário e de mobiliário. Sem catalisadores haveria muito pouco do que reconhecemos como o mundo moderno familiar. Os nossos corpos também funcionam sob o controlo de catalisadores. Os catalisadores biológicos chamam-se enzimas, e descrevo a sua função na Reação 27.

Existem duas grandes classes de catalisadores. Um “catalisador heterogéneo” é tipicamente um sólido, e os reagentes

são líquidos ou gases que fluem sobre o sólido e reagem ao entrarem em contacto com ele; é este o caso do catalisador de Haber. Um “catalisador homogéneo” é um gás ou uma substância que se dissolve numa mistura reacional líquida. Átomos de cloro antropogénicos (produzidos pelo ser humano), talvez provenientes de gases de aerossóis que viajaram até à estratosfera, são catalisadores homogéneos da destruição do ozono. Adiarei a discussão da catálise por ácidos e bases para as Reações 17 e 18, onde verá que desempenham um papel importante nas transformações de moléculas orgânicas.

Não existe um “catalisador universal”, nem pedra filosofal, nem elixir que acelere tudo o que toca, e para muitas reações não se conhecem catalisadores. Embora alguns catalisadores funcionem para um conjunto de reações, é geralmente o caso que o catalisador para cada reação tem de ser desenvolvido individualmente. Existe, no entanto, uma característica comum que explica a ação de todos os catalisadores: eles fornecem um mecanismo diferente para a reação daquele que é permitido quando não há catalisador presente. Desde que o novo mecanismo seja mais fácil do que o antigo, os produtos são formados mais rapidamente. A ação de um catalisador é como construir uma nova autoestrada para substituir uma estrada rural.

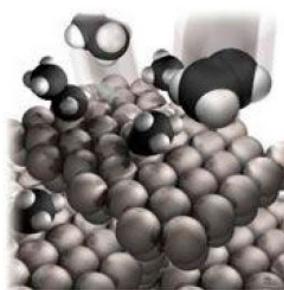
## Vida de Rua

Vou descrever primeiro um exemplo de catálise heterogénea. Suponhamos que se pretende usar hidrogénio para reagir com eteno,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (etileno, (1)), de modo a produzir etano,  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ , (2). Há aplicações muito mais úteis para o eteno do que transformá-lo no relativamente pouco útil etano — como, por exemplo, usá-lo para fabricar polietileno (Reação 13) —, mas este exemplo evita muita complexidade. Ajudará também a apreciar as reações catalisadas mais úteis que ocorrem nas refinarias de petróleo, onde os hidrocarbonetos são “cracados”, isto é, partidos em fragmentos, e “reformados”, com os seus átomos reorganizados em novas disposições, originando combustíveis valiosos e ajustados a fins específicos.

A simples mistura dos gases hidrogénio e eteno e o aquecimento da mistura não resultam em reação alguma. No entanto, se a mistura for aquecida na presença do metal níquel, Ni, a reação é rápida.



Encolhamos agora até ao tamanho de uma molécula e observemos de perto o que se passa à superfície do níquel ([Figura 11.1](#)). O níquel parece-se um pouco com uma rua empedrada, mas há escarpas com vários átomos de altura e todo o tipo de saliências atómicas. De pé nesse local, encontramo-nos no meio de uma tempestade de colisões provocadas pelas moléculas gasosas que passam por cima. Em muitos dos impactos, vemos as moléculas simplesmente a ressaltem (a bater e a voltar para trás), mas nalguns casos formam uma ligação com átomos de Ni e ficam ali presas à superfície. Observamos que uma molécula de eteno formou duas ligações fracas carbono-níquel usando os eletrões presentes na sua ligação dupla.



**FIG. 11.1** Conversão de eteno em etano

Quando uma molécula de H<sub>2</sub> atinge e se liga à superfície, vemos que, à medida que se formam ligações níquel–hidrogénio, a ligação H–H enfraquece, a molécula separa-se e os átomos de H tornam-se livres para se moverem de forma independente. Estes átomos deslizam pela superfície. Muito rapidamente, vemos um deles colidir com uma molécula de eteno e formar uma ligação carbono–hidrogénio. Neste ponto, a molécula de eteno transformou-se em CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, com o átomo de C do grupo CH<sub>2</sub> preso a um átomo de Ni e o grupo CH<sub>3</sub> ligado a ele a ondular sobre a superfície como uma bandeira.

Depois, quase imediatamente, vemos outro átomo de H em movimento colidir com a molécula ainda presa. Ele rompe a ligação restante níquel–carbono, e a molécula é libertada como CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>, etano.

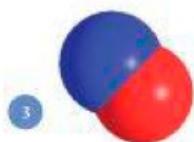
## Limpeza de Ruas

Os “conversores catalíticos” dos veículos são catalisadores altamente sofisticados, concebidos para garantir que os gases de escape do motor sejam razoavelmente benignos e não contenham monóxido de carbono venenoso nem os óxidos de azoto que contribuem para a chuva ácida. Têm também de assegurar que o combustível hidrocarbonado não queimado seja totalmente oxidado e não libertado como fragmentos moleculares errantes para a atmosfera, onde podem contribuir para a formação de smog fotoquímico (nevoeiro poluente fotoquímico), (Reação 24).

Num conversor “de três vias”, o catalisador tem três funções de proteção ambiental: reduzir os óxidos de azoto a azoto inofensivo, oxidar o combustível não queimado a dióxido de carbono e água, e oxidar o monóxido de carbono a dióxido de carbono. Esta última ação tornou muito menos fiável o outrora popular método de suicídio por inalação de gases de escape. Não reduziu, claro está, o impacto do transporte na delicada composição da atmosfera. Platina e ródio são usados na etapa de redução, e platina e paládio são usados nas duas etapas de oxidação. Um problema para os projetistas é encontrar formulações que atuem mesmo nas fases iniciais de uma viagem, quando o motor ainda está frio. Outro é encontrar medidas que

impeçam os ladrões de roubar os conversores por causa dos metais preciosos que contêm.

Encolhamos, como é habitual, para que possamos rastejar para dentro do conversor e observar a etapa de redução. Neste passo, os óxidos de azoto — que incluem NO, (3), e NO<sub>2</sub>, (4), e são coletivamente designados por NO<sub>x</sub>, com uma alusão muito ténue e talvez não intencional a “noxiosos” — são convertidos em moléculas benignas de azoto, N<sub>2</sub>. Sobre um vendaval forte no escape, com moléculas de muitos compostos nocivos e grandes blocos de matéria particulada a passarem por nós a grande velocidade, mas vemos algumas moléculas de NO<sub>x</sub>, de ambos os tipos, a ligarem-se à superfície do catalisador metálico ([Figura 11.2](#)). Este catalisador está distribuído como um revestimento fino sobre um favo cerâmico, mas conseguimos ver apenas uma minúscula parcela dele na névoa do escape. Observamos, no entanto, que quando as moléculas de NO<sub>x</sub> se ligam à superfície, os átomos são separados à força e os átomos de N e O ficam espalhados por ela. Às altas temperaturas envolvidas, estes átomos conseguem saltar de átomo metálico em átomo metálico. Em breve, dois átomos de N colidem, formam uma molécula N<sub>2</sub> fortemente ligada e abandonam a superfície. Também vislumbramos dois átomos de O a encontrarem-se enquanto saltitam; formam O<sub>2</sub> e afastam-se da superfície.



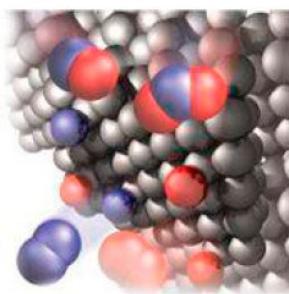


FIG. 11.2 Remoção de óxidos de azoto

Eventos semelhantes têm lugar nas regiões oxidantes do conversor, com fornecimento adicional de oxigénio para promover a oxidação. Se conseguirmos rastejar até lá, ou simplesmente formos soprados para essa zona, podemos observar a ação a decorrer à superfície do catalisador metálico (Figura 11.3). Vemos moléculas de CO a rodopiarem e a embaterem na superfície. Uma característica que notamos é que uma molécula de CO consegue ligar-se à superfície de várias maneiras diferentes. Algumas vemos de pé, de frente, com o átomo de C ligado a um único átomo metálico. Outra liga-se como uma ponte, atravessando dois átomos metálicos. Uma terceira formou ligação a um triângulo de átomos metálicos vizinhos. Observamos também que há átomos de O ligados à superfície, onde moléculas de  $O_2$  embateram, foram capturadas e rasgadas em átomos. Enquanto observamos, estes átomos de O deslizam pela superfície, encontram uma molécula de CO, formam uma nova ligação carbono-oxigénio e abandonam a superfície como  $CO_2$ , muito menos tóxico, embora ainda ambientalmente prejudicial.

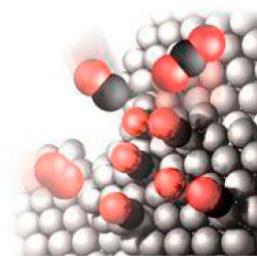


FIG. 11.3 Remoção de monóxido de carbono

Como facilmente se percebe, o pior que pode acontecer a um conversor catalítico, para além do seu roubo, é a superfície metálica crucial ficar irreversivelmente contaminada. Essa é uma

das razões pelas quais a gasolina com chumbo deixou de ser usada, pois quando o tetraetilo de chumbo que continha se decompunha em radicais etilo (Reação 13) e átomos de chumbo, estes últimos ficavam presos de forma irreversível ao metal, selando-o e impedindo qualquer ação posterior.

## Combate Aéreo

Como exemplo de catálise homogénea, vou descrever a devastação que um átomo de cloro, Cl, pode provocar na alta atmosfera. Os átomos de cloro são produzidos pelo impacto da radiação solar sobre o cloreto de metilo,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , (5), outrora amplamente utilizado como propelente em aerossóis e que derivava para grandes altitudes depois de cumprida a sua função como propelente. O cloreto de metilo também se forma como subproduto de reações entre iões cloreto,  $\text{Cl}^-$ , e vegetação em decomposição nos oceanos salgados.



Depois da obscura e quente penumbra do interior do conversor catalítico, é um alívio subir até às grandes altitudes da atmosfera para observar o que aí acontece entre as moléculas de ozono da estratosfera (Figura 11.4). Mantemos os olhos numa molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  que também subiu até lá. Sob o impacto da luz solar, vemos a molécula libertar um átomo de cloro. Muito rapidamente, observamos esse átomo colidir com uma molécula de ozono,  $\text{O}_3$ , (6), e arrastar consigo um dos átomos de O sob a forma de  $\text{ClO}$ , deixando para trás oxigénio comum,  $\text{O}_2$ . Nas camadas altas da atmosfera existe abundância de oxigénio atómico, formado pelo impacto da radiação solar tanto sobre moléculas de  $\text{O}_2$  como de  $\text{O}_3$ . Enquanto observamos, vemos a molécula de  $\text{ClO}$  colidir com um átomo de O. Esse átomo de O

arranca o átomo de O da molécula de ClO e afasta-se como O<sub>2</sub>. Mas esse “rapto” deixou para trás um átomo de Cl isolado. Ele prossegue então para destruir outra molécula de O<sub>3</sub> antes de ser regenerado, podendo repetir o processo vezes sem conta até que algum outro acontecimento o retire de circulação. Um único átomo de Cl pode, assim, destruir milhões de moléculas de ozono. É por esta razão que os protocolos internacionais atuais proíbem o uso de propelentes de aerossóis e fluidos de refrigeração que, sob a forma de vapores, tenham probabilidade de ascender a grandes altitudes da atmosfera e atuar como fonte de átomos de Cl.

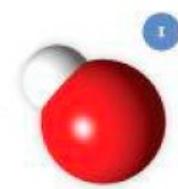


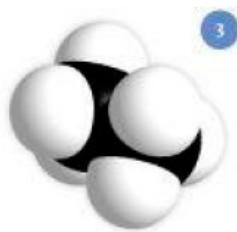
FIG. 11.4 Destrução da camada de ozono

## REAÇÃO 12

### Divórcio e Reconciliação RECOMBINAÇÃO RADICAL

Na Reação 3 viu que um radical é uma espécie com pelo menos um eletrão desemparelhado. Um “eletrão desemparelhado” é um eletrão isolado que está presente na molécula, mas não desempenha qualquer papel na ligação. A palavra francesa *célibataire* transmite muito bem a sensação de solidão desolada desse eletrão. No entanto, ele é capaz de unir forças com outro eletrão desemparelhado existente noutro radical para formar uma ligação. Dois exemplos de radicais são  $\cdot\text{OH}$  ([\(1\)](#), um radical hidroxilo) e  $\cdot\text{CH}_3$  ([\(2\)](#), um radical metilo). O ponto indica o eletrão desemparelhado. Na maioria dos casos, os radicais são altamente reativos e atacam agressivamente outras espécies, procurando usar o seu eletrão desemparelhado para o emparelhar com um eletrão da segunda espécie e, assim, formar uma ligação. O tipo mais primitivo de reação radicalar é simplesmente o embate de dois radicais, cada um doando o seu eletrão desemparelhado para a formação de uma ligação por par de eletrões, como na combinação de dois radicais  $\cdot\text{CH}_3$  para formar etano,  $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ , [\(3\)](#).





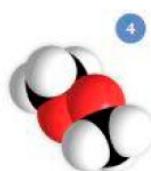
Algumas espécies podem ter mais do que um eletrão desemparelhado que podem usar para “morder” outras moléculas. Se forem de “duas presas”, o caso mais comum a seguir aos radicais normais de uma só presa, então a espécie é conhecida como um “birradical”. Para continuar a analogia da parceria: os dois eletrões coabitam, mas a relação entre eles é platónica. Um exemplo muito importante é um átomo de oxigénio, O, que é um birradical. Para os fins desta secção, escrevê-lo-ei como  $\cdot\text{O}\cdot$ , com dois pontos para os seus dois eletrões relevantes. Uma molécula de  $\text{O}_2$  é também uma espécie de birradical, pelo que, quando quero enfatizar a sua natureza radicalar, a designarei como  $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$ .

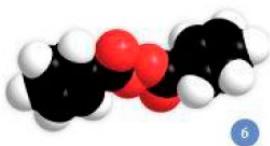
**Nota de pedante.** Por certas razões técnicas relacionadas com a forma como as direções de rotação dos dois eletrões desemparelhados estão alinhadas entre si,  $\cdot\text{O}\cdot$  não é um verdadeiro birradical, mas podemos tratá-lo como tal para os nossos propósitos. O mesmo se aplica ao  $\text{O}_2$ .

Há muitas razões para que se interesse por reações radicalares. Uma delas é que, como expliquei na Reação 3, elas participam nas reações de combustão do mundo quotidiano. As reações de combustão incluem as que ocorrem no interior de motores de combustão interna e de motores a jato e que nos deslocam pelo mundo. Reações radicalares ocorrem sempre que há fogo. Como o fogo é por vezes indesejado, se as reações que contribuem para ele forem compreendidas, podem então ser concebidas melhores formas de o controlar e extinguir. As reações radicalares estão também envolvidas de forma construtiva em alguns dos processos que contribuem para o mundo moderno, pois são usadas na fabricação de certos tipos de plásticos (Reação 13). São igualmente de enorme importância na alta atmosfera, onde mantêm a sua composição e ajudam a proteger-nos do vigor perigoso da radiação solar. Os radicais estão ainda envolvidos na

degeneração das células biológicas e na sua manifestação lamentável, o envelhecimento. Só nos resta esperar que a compreensão das reações radicalares possa, no futuro, fornecer a chave não apenas para a combustão, mas também para algo que se aproxime da juventude eterna.

Então, como são formados os radicais? A luz solar pode rasgar moléculas, tal como a sua emulação laboratorial sob a forma de radiação ultravioleta. Um fósforo e uma faísca podem fazer o mesmo, como viu na Reação 3. Mas o que pode um químico fazer para produzir radicais sob condições cuidadosamente controladas? Um procedimento consiste em adicionar à mistura reacional uma pequena quantidade de um composto cujas moléculas tenham uma ligação muito fraca e depois fragmentar essas moléculas por aquecimento. O aquecimento faz com que todas as moléculas de uma mistura se empurrem vigorosamente umas às outras, e as duas partes de uma molécula frágil podem ser separadas por esses choques. Moléculas com uma ligação O–O, chamadas “peróxidos”, são bastante frágeis e são frequentemente usadas. Por exemplo,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{OCH}_3$ , (4), tem uma ligação O–O excepcionalmente fraca e a molécula desfaz-se em dois radicais  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ , (5), quando é aquecida ou exposta à luz. O composto (6), que surgirá na Reação 13, comporta-se de modo semelhante, fragmentando-se facilmente em metades quando aquecido. O composto (7) comporta-se de forma diferente, mas com um resultado semelhante. Quando é aquecido, o grupo N=N é expulso da molécula sob a forma de uma molécula de  $\text{N}_2$ , deixando para trás dois radicais.





Um aspecto importante das reações radicalares, que tornarei claro ao longo desta secção, é que elas ocorrem frequentemente em cadeia, com um acontecimento a funcionar como um elo que conduz a outro. Numa “reação em cadeia” deste tipo, um radical ataca uma molécula, faz o seu trabalho — por exemplo, extrai um átomo H· — e converte a molécula vítima num radical. Esse radical ataca outra molécula, produzindo assim mais um radical, e assim sucessivamente. A cadeia de reações continua até terminar de alguma forma, como pelo encontro de dois radicais, que se unem abruptamente sem formar um novo radical e põem fim à cadeia de elos.

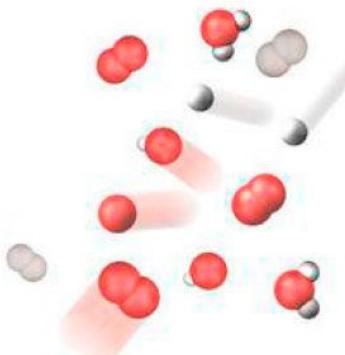
## Produzir Água

Introduzirei as reações em cadeia falando de uma que, à primeira vista, parece simples: a reação do hidrogénio, H<sub>2</sub>, com o oxigénio, O<sub>2</sub>, para formar água, H<sub>2</sub>O. Em certa medida, esta reação é semelhante à combustão de um hidrocarboneto, que também é uma reação em cadeia e que descrevi na Reação 3. Ela introduz vários aspectos novos e interessantes das reações que envolvem radicais, em particular a possibilidade de a mistura reacional poder explodir. Este é o mecanismo por detrás do característico “estalo” quando uma mistura de hidrogénio e oxigénio é inflamada com uma faísca ou chama.

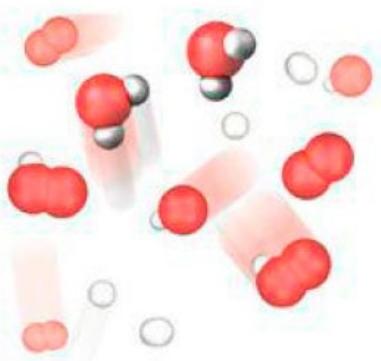
Para perceber o que está a acontecer, imaginemos que estamos no meio da mistura de hidrogénio e oxigénio, com moléculas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a passar por nós a grande velocidade e a colidir entre si. Então alguém aplica uma faísca. Subitamente,

encontramo-nos numa tempestade furiosa de acontecimentos, com moléculas a serem rasgadas em átomos e com o que parecem relâmpagos a rasgar o céu, mas que na realidade são pulsos de luz emitidos quando eletrões arrancados aos átomos regressam a eles e libertam energia sob a forma de pacotes de radiação eletromagnética. À medida que a tempestade abrandava, conseguimos concentrar-nos nos acontecimentos que ela desencadeou.

Vemos dois átomos de hidrogénio que se formam quando uma molécula de  $H_2$  é despedaçada ([Figura 12.1](#)). Estes átomos são radicais, pelo que, a partir de agora, escrevo-os como  $H\cdot$ . Enquanto observamos, vemos um desses átomos  $H\cdot$  colidir com uma molécula de  $O_2$ . Após uma breve luta, ele arranca um átomo  $\cdot O\cdot$  sob a forma de  $\cdot OH$ , deixando para trás um radical atómico  $\cdot O\cdot$  de duas “presas”. De seguida, mal conseguimos vislumbrar o radical  $\cdot OH$  recém-formado a embater numa molécula de  $H_2$  que sobreviveu à tempestade inicial. Há então outra breve luta. Nela, o radical extrai um átomo  $H\cdot$  para formar  $H_2O$ , e o átomo  $H\cdot$  remanescente parte livre para reagir noutro local.



**FIG. 12.1** Hidrogénio e oxigénio formando água



**FIG. 12.2** Rescisão

Também observamos um acontecimento em que a morte chega a uma cadeia. Ao virmos a colisão de um átomo H· com um radical ·OH, constatamos que os dois radicais se unem e formam uma molécula de H<sub>2</sub>O. Cada radical doou o seu eletrão ímpar para o par necessário à formação de uma nova ligação química. A formação de uma molécula de H<sub>2</sub>O é acompanhada pela remoção de dois radicais da cadeia de processos. Assistimos a outro tipo de morte quando vemos um outro átomo H· colidir com uma molécula ·O-O· e formar HO-O· ([Figura 12.2](#)). Neste passo, três eletrões desemparelhados — um em H· e dois em ·O-O· — acabam por dar origem a uma ligação, ficando apenas um eletrão desemparelhado. A colisão substitui efetivamente três “radicais” por um.

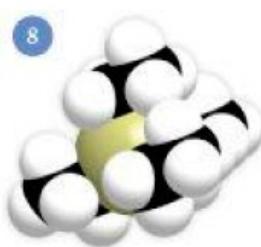
Estas reações, e outras semelhantes, prosseguem até que todo o hidrogénio ou todo o oxigénio tenha sido convertido em água.

Há um aspeto subtil neste relato que talvez tenha notado. Um dos acontecimentos que observamos é a colisão de um átomo ·O· com uma molécula de H<sub>2</sub>, com a formação dos radicais ·OH e H·. Ora, embora permaneçam apenas dois eletrões desemparelhados, esses eletrões são agora transportados por dois radicais e não por um único átomo ·O·. Esta separação confere-lhes uma mobilidade muito maior. Além disso, como cada radical pode iniciar uma nova cadeia de reações, é de esperar um aumento súbito da velocidade da reação. De facto, este chamado passo de “ramificação” pode iniciar cadeias que, elas próprias, se ramificam de modo semelhante, e subitamente a reação torna-se muito rápida. Por

outras palavras, ocorre uma explosão e a mistura inflamada produz o característico “estalo”.

## Golpe por Golpe

A eliminação de radicais perigosos — perigosos no sentido em que podem conduzir a ramificações e, portanto, a explosões indesejadas — esteve na base da estratégia que levou à adição, outrora muito difundida, de chumbo tetraetilo, (8), à gasolina, pois o átomo de Pb liberta facilmente o seu grupo etilo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ , no tumulto quente da mistura combustível–ar inflamada, e estes radicais podem dificultar a propagação de cadeias ramificadas e, assim, conduzir a uma combustão suave e eficiente, em vez de explosão e “batida” (knocking). Com a proibição do chumbo, em parte devido ao seu impacto ambiental e na saúde, mas também porque envenenaria os conversores catalíticos dos automóveis (Reação 11), as refinarias procuraram fontes mais benignas destes radicais sequestradores, e algumas utilizam  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ , (9), que também se fragmenta em radicais com relativa facilidade.



Os tecidos retardadores de chama baseiam-se numa estratégia antidetonação semelhante. Se compostos de bromo forem incorporados num tecido, então, se este se incendiar, são libertados átomos de bromo,  $\text{Br}\cdot$ . Estes átomos são radicais e

podem combinar-se com outros radicais que estão a propagar a cadeia correspondente à combustão, extinguindo-a.

## PARTE 2

---

### || MONTAGEM DA OFICINA

O resto das reações neste livro centra-se nas formas como moléculas intrincadas baseadas no carbono — as moléculas orgânicas — são construídas. Aqui verá como as ferramentas que reuni até agora podem ser usadas para construir moléculas de complexidade quase ilimitada e, desse modo, enriquecer o mundo com substâncias de utilidade espantosa, substâncias que talvez não existam em mais lado nenhum do universo.

Quase todas as reações descritas até aqui foram processos de “espingarda”, em que o encontro dos reagentes colapsa num qualquer produto, revelando pouca subtileza de interação. Estas reações foram como despejar um monte de tijolos e esperar que eles tombem formando uma catedral. As reações que descreverei agora são muito mais subtils. Nelas, um átomo é persuadido a ligar-se a outro, e o processo assemelha-se muito mais à construção cuidadosa de uma catedral, pedra a pedra, e à sua decoração com os ornamentos exatamente certos. Os químicos orgânicos, os químicos cujo papel principal é a quase mágica busca de estruturas intrincadas como a que se vê na imagem subjacente, desenvolveram um conjunto extraordinário de técnicas subtils para alcançar essa persuasão, e tudo o que posso fazer nas páginas seguintes é ilustrar uma fração ínfima delas.

Preciso de o(a) tornar consciente da seguinte observação, que está na base da forma como as nossas ferramentas são aplicadas para construir complexidade. Existe uma distinção fundamental entre o que ficou para trás e o que se segue, e que explica essencialmente a mudança de “espingarda” para “estilete”. Nas reações de tipo espingarda anteriores, o princípio orientador foi o colapso de um sistema para a energia mais baixa. Elas decorrem como se se abrisse uma escotilha sob os pés dos reagentes, que então caem através dela para formar os produtos abaixo.

Nota de pedante. Para ser mais preciso, são impulsionadas pela tendência termodinâmica para atingir uma energia de Gibbs

mais baixa, uma grandeza que tem em conta a tendência para alcançar maior entropia.

Nas reações do tipo estilete da química orgânica, em contraste, não existe tanto uma escotilha por onde cair para atingir energia mais baixa, mas antes uma rede de aberturas e corredores por onde descer com esforço. Se os reagentes puderem ser encorajados a passar por uma porta em vez de outra, poderão entrar numa sala da qual não há saída, mesmo que não seja a sala de energia mais baixa. Essa sala pode corresponder a um composto que pode ser usado como reagente noutra reação. Se assim for usado, poderá então entrar noutra sala armadilhada mais adiante na viagem rumo ao produto final desejado, a masmorra mais profunda, a catedral totalmente decorada.

**Nota de pedante.** Nesta analogia, procuro transmitir a distinção entre controlo termodinâmico (“espingarda”) e controlo cinético (“estilete”).

# REAÇÃO 13

---

## Continuando POLIMERIZAÇÃO RADICAL

Talvez a mudança observável mais marcante introduzida pela química aplicada ao mundo quotidiano seja a textura dos objetos. Até ao início do século XX, os objetos eram fabricados a partir de metal, madeira e fibras de origem animal e vegetal. Hoje, os polímeros sintéticos — no uso corrente, os “plásticos” — são omnipresentes e alteraram não apenas a aparência do mundo, mas também a forma como ele se sente ao toque.

Os polímeros (a partir das palavras gregas para “muitas partes”) são formados pela ligação sucessiva de pequenas moléculas, os monómeros, em longas cadeias ou em redes extensas. Assim, o polietileno (menos formalmente, polieteno) é uma cadeia de moléculas de etileno ligadas entre si, e o poliestireno é uma cadeia de moléculas de estireno ligadas entre si. Em alguns casos, utilizam-se dois ou mais tipos diferentes de moléculas monoméricas para formar o polímero. Assim, uma forma de nylon consiste numa cadeia em que as ligações alternadas pertencem a dois compostos diferentes. Existem duas formas principais de ligar moléculas entre si: uma envolve radicais (Reação 12) e a outra não. Nesta secção, irei apresentar-lhe a polimerização radicalar e tratar do outro tipo na Reação 14. O polietileno e os seus “primos” são produzidos pelo método radicalar, e começo por eles.

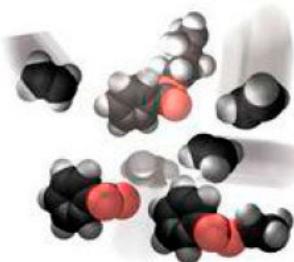
Uma molécula de etileno ([\(1\)](#), formalmente, eteno) escreve-se  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , sendo a barra dupla indicativa de uma “ligação dupla”. Esta é a primeira vez que é necessário introduzir uma ligação dupla, mas verificar-se-á que ela é uma característica crucial de todos os monómeros desta secção. Uma ligação dupla consiste em duas ligações comuns que unem o mesmo par de átomos. Como cada ligação consiste num par de eletrões partilhado, que atua como uma espécie de cola entre dois átomos, uma ligação dupla envolve dois desses pares. Embora uma ligação

dupla entre dois átomos de C seja mais forte do que uma ligação simples entre átomos de C, não é duas vezes mais forte, porque os dois pares de eletrões competem pela melhor posição e tendem a empurrar-se mutuamente para fora da localização ideal de ligação. Uma consequência disto é que a molécula pode adquirir menor energia ao abdicar de um dos pares de eletrões da ligação dupla e formar mais ligações simples com outros átomos. Por outras palavras, uma ligação dupla carbono-carbono é um ponto quente de reatividade numa molécula, e deve esperar-se que seja o local de intensa atividade química.



Os quatro átomos de H do etileno não desempenham qualquer papel no que se segue e limitam-se a acompanhar o processo. Pode, portanto, adivinhar que um ou mais desses átomos podem ser substituídos por outros átomos ou grupos de átomos, dando assim origem a toda uma variedade de versões diferentes do polietileno. De facto, é isso que acontece. É esta a origem do poliestireno, no qual um dos átomos de H foi substituído por um anel de benzeno, [\(2\)](#). É também a origem de muitos outros derivados, como o PVC (policloreto de vinilo), em que um átomo de H foi substituído por um átomo de cloro, Cl, e o politetrafluoroetileno (PTFE, comercializado como Teflon), em que os quatro átomos de H são substituídos por átomos de flúor, F.

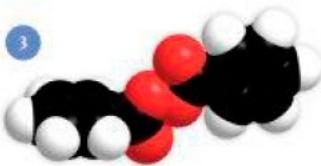




**FIG. 13.1** Etileno a começar a polymerizar

## Esparguete Peludo

Uma reação radicalar precisa de ser iniciada. Um procedimento simples consiste em introduzir uma molécula que possua uma ligação que se rompe facilmente em dois radicais quando aquecida. Referi alguns exemplos dessas moléculas frágeis na Reação 12. Uma molécula iniciadora comum, com uma ligação O–O particularmente débil, é a (3), que, de forma conveniente, se fragmenta em dois radicais, (4), quando é aquecida e agitada pelas colisões com outras moléculas.



Encolhamos, como é habitual, e vamos ao centro da ação observar o que acontece quando um destes radicais iniciadores se forma em etileno puro e comprimido. Como sempre num gás, há um turbilhão de atividade: as moléculas de etileno passam velozmente, colidem e ricocheteiam umas nas outras. Numa das colisões perto de nós, vemos uma molécula de etileno chocar com

um radical iniciador ([Figura 13.1](#)). Esse radical crava o seu único “dente” na ligação dupla rica em eletrões da molécula de etileno. Ao fazê-lo, força um dos pares de eletrões da ligação a separar-se em eletrões individuais. Um desses eletrões, recém-libertado e apenas por instantes solitário, emparelha de imediato com o eletrão desemparelhado do radical, formando assim uma ligação entre o radical e a molécula. O outro eletrão do par original fica isolado no outro átomo de C da molécula de etileno, de modo que o etileno se transforma num radical que transporta alguma “bagagem” do iniciador.

Vemos agora este grande radical colidir com outra molécula de etileno próxima, que se aproxima desprevenida no seu voo ([Figura 13.2](#)). De forma muito semelhante, uma componente da ligação dupla desta última abre-se, forma-se uma ligação a um dos átomos de C e um eletrão fica isolado no outro átomo de C da molécula de etileno recém-capturada. Neste ponto, o gás contém um radical ainda mais volumoso. À medida que continuamos a observar, vemos a cadeia crescer elo a elo em cada colisão sucessiva entre a extremidade ativa do radical e uma molécula de etileno que, por acaso, o atinge nesse local.



**FIG. 13.2** Propagação em cadeia



**FIG. 13.3 Reticulação e terminação**

As coisas podem correr mal. Ao longe, vemos as extremidades ativas de duas cadeias longas encontrarem-se ([Figura 13.3](#)). Os eletrões de cada uma emparelham então e formam uma ligação. Como resultado, forma-se uma longa molécula polimérica, mas à custa da terminação da reação em cadeia. Noutro local, surpreendemos um tipo diferente de ataque. A extremidade ativa de uma cadeia já considerável, contorcida, embate algures ao longo de outra cadeia em crescimento, igualmente contorcida. Há um breve estremecimento enquanto os eletrões de uma ligação carbono-hidrogénio se reorganizam na presença do eletrão que chega, e, quando a segunda molécula se afasta abruptamente, vemos que levou consigo um átomo de H da primeira molécula. Há duas consequências.

Uma é que o segundo radical, ao transportar o átomo de H, se tornou uma molécula comum, não radicalar, e já não pode participar na cadeia. A outra é que a primeira molécula ficou com um eletrão desemparelhado num átomo de C algures ao longo da cadeia, além daquele existente na extremidade intacta. A cadeia passa agora a ter um “meio ativo” para além de uma “extremidade ativa”. Enquanto observamos, vemos uma molécula de etileno colidir com esse ponto quente a meio da cadeia, formar uma ligação e iniciar o crescimento de uma cadeia lateral.

Como se pode inferir deste relato, o produto da polimerização radicalar pode ser um conjunto de cadeias com muitos comprimentos diferentes, interligações cruzadas e cadeias laterais. As moléculas de polietileno que se formaram estão a tornar-se cada vez mais parecidas com uma versão peluda de esparguete.

## Esparguete Careca

Uma versão muito mais controlada da polimerização minimiza os “pêlos”. Como resultado, as moléculas tornam-se muito mais semelhantes a esparguete comum — esparguete careca — e conseguem empacotar-se de forma muito mais eficiente, originando um material mais denso. A chave está num catalisador descoberto por um químico alemão, Karl Ziegler, e por um químico italiano, Giulio Natta, na década de 1950; este trabalho valeu-lhes o Prémio Nobel em 1963.

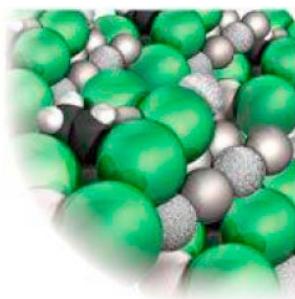


FIG. 13.4 Catalisador Ziegler-Natta

O catalisador baseia-se num cloreto de titânio e num composto orgânico baseado em alumínio, Al. Quando se observa de perto a superfície do sólido (Figura 13.4), vê-se que um grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  foi transferido de um átomo de Al para um átomo de titânio, Ti. Crucialmente, o átomo de Ti fica também com uma face exposta, um local capaz de formar uma ligação, mas ainda não ocupado por outros átomos.

Observe agora o que acontece quando moléculas de etileno caem em chuva sobre a superfície (Figura 13.5). Sempre que uma molécula de etileno atinge o átomo de Ti exposto, liga-se a ele. Segue-se então uma pequena escaramuça eletrónica. Quando a poeira metafórica assenta, vemos que um grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  migrou para a molécula  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  que se encontrava ligada. Essa reorganização deixou uma posição de ligação vaga no local onde o grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  estava inicialmente. Enquanto observamos, outra molécula de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  atinge o átomo de Ti e liga-se a ele. Repete-se o mesmo tipo de escaramuça eletrónica e o resultado é uma cadeia ligeiramente mais longa, ancorada ao sólido. À medida que

continuamos a observar, vemos uma cadeia em crescimento desenrolar-se a partir do átomo de Ti na superfície do catalisador, como um fio de aranha que cresce e que, a seu tempo, pode ser recolhido como longas moléculas de polímero com muito poucas cadeias laterais e ligações cruzadas.



FIG. 13.5 Polietileno em crescimento

## REAÇÃO 14

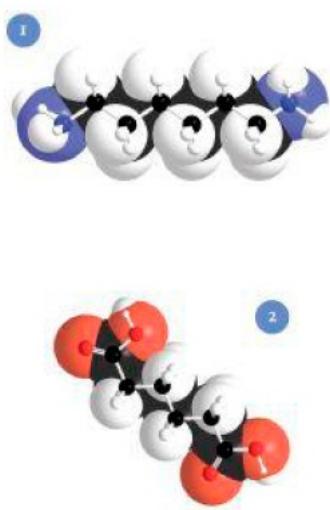
---

### Encaixe Por Condensação POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO

Um dos plásticos mais famosos de todos é o nylon. Vou usá-lo para ilustrar como é produzido o segundo tipo de polímeros. Existem muitas variedades de nylon, mas será suficiente considerar apenas um exemplar, o conhecido como nylon-66. Recebe este nome porque o motivo repetitivo é constituído por uma cadeia de seis átomos de carbono, seguida de um grupo de átomos que faz a ligação, e depois outra cadeia de seis átomos de carbono. O padrão C<sub>6</sub>-ligação-C<sub>6</sub> repete-se indefinidamente, originando o polímero "66". Como verá com mais detalhe na Reação 27, o nylon é uma versão muito primitiva de uma molécula do tipo proteína — as moléculas que controlam todos os processos corporais e que também formam garras, unhas e cabelo. Uma molécula de proteína possui os mesmos tipos de ligações, mas combinações mais variadas de átomos de carbono. É, contudo, um ponto curioso o facto de revestirmos o nosso exterior com um material que imita o nosso interior.

Uma das moléculas usadas para construir o polímero é a [\(1\)](#) (na página seguinte; repare nos seis átomos de C). Acontece que esta molécula é uma parente próxima — com quatro e cinco átomos de C, respectivamente, em vez de seis — de dois compostos chamados cadaverina e putrescina, nomes que indicam claramente a sua origem e o seu odor. Assim, o nylon não só imita o vivo, como nos vestimos com moléculas aparentadas com o odor da morte. A outra molécula necessária é a [\(2\)](#) (note novamente os seis átomos de C). A tarefa do fabricante de nylon consiste em ligar a extremidade -NH<sub>2</sub> de uma molécula à extremidade -COOH da outra, repetindo este processo vezes sem conta para fazer crescer longas e delgadas moléculas poliméricas. Sabe, pela Reação 2, que NH<sub>3</sub> é uma base (um aceitador de protões), pelo que deverá aceitar

que a extremidade reativa  $-\text{NH}_2$  da molécula (1) também é uma base. De modo semelhante, viu nessa mesma discussão que  $-\text{COOH}$  é um motivo estrutural do ácido acético, um ácido (um dador de protões), pelo que deverá reconhecer que a extremidade reativa da molécula (2) é um ácido. A produção de nylon deve, portanto, ser vista como começando por uma gigantesca reação de neutralização ácido–base, com a molécula (1) a confrontar-se com a molécula (2).



Como é habitual, para percebermos o que está a acontecer, encolhemos até ao tamanho de uma molécula e mergulhamos na mistura reacional. Isto não é um gás; estamos numa floresta densa de moléculas misturadas em água ([Figura 14.1](#)). À nossa volta há um emaranhado molecular compacto, em movimento incessante, e uma abundância de moléculas de água.

Quando um ácido, um dador de protões, se encontra na companhia de uma base, um aceitador de protões, um protão salta do ácido para a base. Estamos no meio de uma multidão de dadores e aceitadores de protões, e vemos esta transferência ocorrer em massa por todo o lado. Como resultado, em vez de moléculas com extremidades básicas  $-\text{NH}_2$  e extremidades ácidas  $-\text{COOH}$ , passamos a estar rodeados por moléculas com extremidades  $\text{NH}_3^+$  e extremidades  $\text{CO}_2^-$ . Nesta fase, é praticamente só isto que acontece; é um começo, mas ainda há muito pouca reação do tipo que pretendemos, porque as moléculas não se ligaram efetivamente entre si: estão apenas dispostas, recatadas, lado a lado.

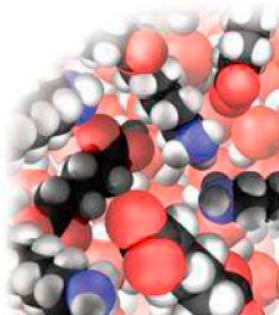


FIG. 14.1 Mistura de monómeros

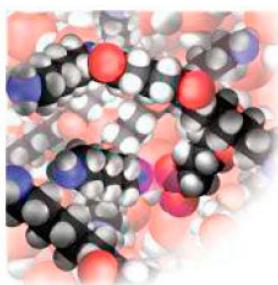


FIG. 14.2 Os monómeros reagem

O aquecimento vem em nosso auxílio; faz com que as extremidades das duas moléculas que estamos a observar choquem entre si e entrem num pequeno tumulto atómico. Um dos protões do grupo  $\text{NH}_3^+$  escapa de volta para o grupo  $\text{CO}_2^-$  da segunda molécula, e a nuvem eletrónica densa exposta do átomo de N do grupo  $-\text{NH}_2$  avança sobre o átomo de C do grupo  $-\text{COOH}$  (Figura 14.2). A nuvem eletrónica da ligação C-OH recua perante este ataque e forma-se uma ligação carbono-azoto, enquanto o grupo  $\text{OH}^-$  começa a afastar-se, arrancando consigo um protão do grupo  $-\text{NH}_2$  e transformando-se em  $\text{H}_2\text{O}$ . Toda esta reorganização atómica decorre num piscar de olhos atómico, e vemos o resultado: duas moléculas ficam ligadas pela formação de uma ligação  $-\text{NH}-\text{CO}-$  e uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  é expulsa para se perder no meio da multidão. A fusão de duas moléculas com a perda de uma pequena molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  é a “condensação” que dá nome a este tipo de reação.

Vimos o nascimento inicial e hesitante de uma molécula de nylon, com duas moléculas ligadas entre si. Cada extremidade da nova molécula possui um ponto quente semelhante aos dois que

se uniram no primeiro passo, e a condensação pode ocorrer em ambas as extremidades. Observamos que, na extremidade sobrevivente  $\text{NH}_3^+$  da primeira molécula básica, há um encontro violento com o grupo  $\text{CO}_2^-$  de outra molécula ácida, e forma-se outra ligação  $-\text{NH}-\text{CO}-$  com a expulsão de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . A cadeia tem agora três moléculas de comprimento. Ali, na outra extremidade da cadeia em crescimento, ocorre um encontro semelhante entre o grupo  $\text{CO}_2^-$  sobrevivente da molécula ácida original e a extremidade  $\text{NH}_3^+$  de mais uma molécula básica, formando-se uma nova ligação enquanto outra molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  é cuspida para fora.

Enquanto permanecemos neste meio quente e agitado, vemos envolvidos por fios de polímeros em crescimento, à medida que moléculas individuais se fundem nas extremidades ativas das moléculas originais e moléculas de água são espremidas para fora de entre elas à medida que se condensam. Ao contrário do que acontece na polimerização radicalar (Reação 13), onde a formação de cadeias laterais é um risco constante, as cadeias de nylon só podem crescer pelas extremidades, e não em pontos intermédios de ramificação. Como resultado, estas longas cadeias sem pêlos são particularmente adequadas para serem fiadas em fios.

## REAÇÃO 15

---

### Implantação de Mísseis SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA

O equivalente, em química, a um míssil guiado pelo calor é um nucleófilo, um “amante de núcleos”. O “míssil”, neste caso, é um tipo especial de espécie química que não fareja calor, mas sim carga elétrica positiva — a carga de um núcleo que cintila através de regiões empobrecidas da nuvem eletrónica numa molécula-alvo. Um candidato natural a esse míssil é um ião com carga negativa, que pode ser atraído pela carga positiva parcialmente exposta de um núcleo na molécula-alvo.

Tendo presente este “farejar de núcleos”, é possível perceber que, se for viável expulsar parte da nuvem eletrónica da região de um determinado átomo de C na molécula-alvo, então o nucleófilo convergirá para esse átomo e poderá ligar-se a ele. Pela gestão das nuvens eletrónicas e pela escolha hábil do míssil entrante, torna-se assim possível construir onde e o quê se pretende.

Não se deve perder de vista que o “míssil” não voa simplesmente pelo ar para embater numa molécula: ele avança aos encontrões entre as moléculas do solvente, que se afastam ou, por vezes, o bloqueiam e o fazem recuar. Ao pensar nas reações desta secção, considere o átomo-alvo numa molécula como se estivesse a brilhar com carga positiva, e o míssil entrante — o reagente — como possuindo uma abundância de carga negativa distribuída por pelo menos um dos seus átomos. O alvo e o míssil são atraídos um para o outro através do solvente e podem unir-se subitamente, da forma que descrevi, quando se encontram suficientemente próximos. Uma caça bem-sucedida do míssil ao alvo pode então resultar numa reação e na formação de um novo composto.

## Preparação do Alvo

Como é que o alvo é preparado e o míssil lançado? Um dos procedimentos consiste em ir até ao limite elétrico e preparar uma molécula com uma carga positiva completa no átomo de C que foi escolhido como fundamento da nova construção, o local proposto para a reação. Esse “limite” pode ser atingido cortando um átomo que inicialmente esteja ligado ao átomo de C. Se o átomo extraído arrastar consigo um eletrão adicional, saindo assim como um ião negativo, deixará para trás um alvo com carga positiva no átomo de C escolhido — exatamente o que é necessário. Uma molécula candidata para este tipo de procedimento é um brometo de alquilo, um hidrocarboneto em que um átomo de bromo, Br, substitui um átomo de hidrogénio, [\(1\)](#).



Suponha que pretende substituir o átomo de Br por um grupo  $-OH$  ou por algo mais ambicioso, como um grupo  $-OCH_2CH_3$ , ou ainda algo mais elaborado, mas do mesmo género geral. O míssil de eleição seria então um ião  $OH^-$  (ou algo semelhante, com o H devidamente substituído). É suficientemente simples fornecer iões  $OH^-$ : basta adicionar hidróxido de sódio,  $NaOH$ , dissolvido numa mistura de etanol (o “álcool” comum) e água. Esta solução fornece iões sódio,  $Na^+$ , e iões hidróxido,  $OH^-$ . O ião  $Na^+$  não é apenas um companheiro de viagem ocioso do nucleófilo: também ele tem trabalho a fazer, como verá de seguida.

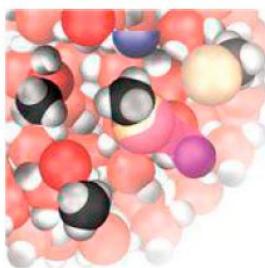


FIG. 15.1 Substituição do primeiro tipo

Observemos agora o que se passa na mistura reacional recém-preparada imediatamente após a adição da solução de hidróxido ([Figura 15.1](#)). Convém ter presente que uma ligação carbono-bromo não é muito forte. Estamos imersos no solvente e, de tempos a tempos, passam por ali moléculas de brometo de alquilo, iões  $\text{Na}^+$  e iões  $\text{OH}^-$ . Vemos um ião  $\text{Na}^+$  a deslocar-se até junto de uma molécula de brometo de alquilo e assistimos a algo extraordinário.

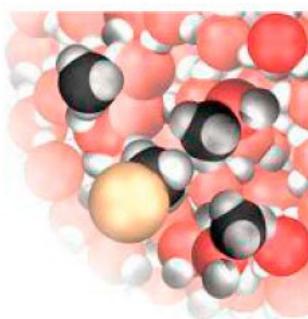
Quando o ião toca no átomo de Br da molécula, a sua carga positiva puxa o átomo de Br para fora, como um dentista a extrair um dente, sob a forma de um ião brometo,  $\text{Br}^-$ . Essa extração deixa para trás um ião carbonílio (*carbonium*), um átomo de C e os seus ligantes com uma carga positiva no átomo de C, [\(2\)](#), que é precisamente o que é necessário para que um míssil possa construir sobre ele. Uma vez formado, o ião carbonílio fica pronto para o ataque de um ião  $\text{OH}^-$  próximo, que sente a carga positiva, e vemos um deles apressar-se a partir de onde vagueava, atraído por essa carga. Quando se aproxima o suficiente, encaixa-se no lugar e forma-se uma ligação carbono-oxigénio.



**Nota de pedante.** Este tipo de reação é designado por  $\text{S}_{\text{N}}1$ . O S significa “substituição”, o N “nucleofílica” e o 1 a formação de uma

única entidade intermediária (o ião carbonílio), cuja velocidade de formação controla a velocidade a que os produtos são gerados.

Uma característica que desempenhará um papel importante no seu futuro “negócio” de construção de moléculas é que, no exemplo particular que estou a ilustrar, o míssil nucleofílico entrante pode atacar o ião carbonílio a partir de uma ou de outra face molecular aproximadamente plana. Se atacar pelo lado originalmente ocupado pelo átomo de Br, a forma geral da molécula é preservada. Se imaginar o brometo de alquilo como um guarda-chuva invertido e fustigado pelo vento, com o átomo de Br a formar o cabo, então, neste caso, há simplesmente uma substituição do cabo. Contudo, em metade dos casos, observamos o nucleófilo a atacar pelo lado oposto ao originalmente ocupado pelo cabo, e a forma de “guarda-chuva” invertido vira-se do avesso à medida que o novo cabo é formado ([Figura 15.2](#)). Este virar do avesso pode ser explorado com proveito em determinadas circunstâncias, pois constitui mais um exemplo do controlo arquitetónico que lhe será possível exercer sobre a estrutura da molécula que pretende construir.



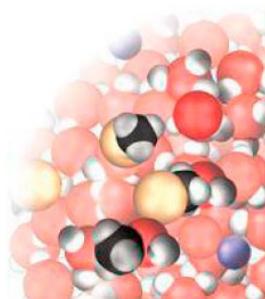
**FIG. 15.2** Inversão do guarda-chuva

## Aquisição do Alvo

Outro tipo de reação de substituição nucleofílica ocorre quando o míssil — o nucleófilo — prepara o seu próprio alvo. Não há aqui uma preparação prévia do alvo seguida de um ataque: a preparação e o ataque acontecem simultaneamente. Por simplicidade, utilizarei os mesmos reagentes usados anteriormente

nesta secção e explicarei depois como alternar entre os dois mecanismos.

Reduzimo-nos para observar o que está a acontecer ([Figura 15.3](#)). Estamos novamente imersos na mistura reacional, com as moléculas de brometo de alquilo, os iões  $\text{Na}^+$  e os iões  $\text{OH}^-$  a rodopiarem à nossa volta na água. Avistamos um ião  $\text{OH}^-$ , o nucleófilo, a aproximar-se da molécula-alvo pelo lado oposto ao átomo de Br (a partir do interior do “guarda-chuva” invertido, sendo o átomo de Br o cabo). À medida que se aproxima, o ião  $\text{OH}^-$  começa a formar uma ligação com o átomo de C e o “guarda-chuva” inicia a inversão. Em simultâneo, a ligação ao átomo de Br — o antigo “cabo” — começa a alongar-se e a enfraquecer. O processo prossegue até que a molécula se vira completamente do avesso, o ião  $\text{OH}^-$  entrante estabelece uma ligação forte com o átomo de C e o átomo de Br se afasta por completo (como um ião  $\text{Br}^-$ ).



**FIG. 15.3 Substituição do segundo tipo**

De acordo com este mecanismo, o guarda-chuva tem necessariamente de se virar do avesso, ao contrário do primeiro tipo de reação que descrevi, em que dois resultados são igualmente prováveis. Pode tentar conceber este mecanismo quando precisar que um átomo de carbono se inverta numa arquitetura molecular específica que tenha em mente. A Natureza utiliza-o por vezes para ajustar uma molécula à forma exigida pelas suas funções.

**Nota de pedante.** Como este tipo de reação de substituição nucleofílica envolve simultaneamente duas moléculas reagentes, os químicos designam-na por  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

## Tomar Abrigo

Os seus planos de construção molecular podem querer evitar esta inversão em forma de guarda-chuva. Felizmente, existem maneiras engenhosas de garantir que o guarda-chuva não altera a sua forma geral, mesmo quando a reação prossegue deste modo. Eis apenas um exemplo. Suponha que um dos átomos de H de um cloreto de alquilo (que é semelhante a um brometo de alquilo, mas com um átomo de Cl no lugar do Br) foi substituído por um grupo relativamente longo e flexível de átomos, como em (3). Observemos o que acontece quando se adicionam iões OH<sup>-</sup> a uma solução desta molécula ([Figura 15.4](#)).



A primeira ação que notamos é bastante diferente do que vimos anteriormente nesta secção. Observa-se uma transferência de protão, do tipo já familiar da Reação 2, em que o protão migra do grupo OH da cadeia lateral da molécula para um ião OH<sup>-</sup> próximo. Isso cria uma molécula de H<sub>2</sub>O, que se afasta e se perde na multidão.

De seguida, vemos algo semelhante a uma automutilação. A cadeia lateral roda e o átomo de O (que agora está carregado negativamente por ter perdido o protão ligado) ataca o átomo de C pela retaguarda. Esse ataque expulsa o átomo de cloro Cl sob a forma de um ião Cl<sup>-</sup> e faz com que o guarda-chuva se vire do avesso. O novo arranjo de átomos, sob a forma de um anel triangular, é razoavelmente estável, e a molécula automutilada, eletricamente neutra, afasta-se para o resto da mistura. Contudo, não sobrevive por muito tempo no mundo perigoso que habita, pois cedo encontra um ião OH<sup>-</sup>. O átomo de O ligado ao átomo de C retirou parte da nuvem eletrónica em torno do C, fazendo com que a carga nuclear transpareça. Como resultado, o átomo de C

passa a ter uma carga positiva parcial que o nucleófilo  $\text{OH}^-$  irá farejar. O ião lança-se, forma uma ligação incipiente e expulsa o átomo de O do outro lado. O guarda-chuva vira-se novamente do avesso. Como, no conjunto, o guarda-chuva foi invertido duas vezes, acaba por regressar à sua configuração original, fustigada pelo vento.

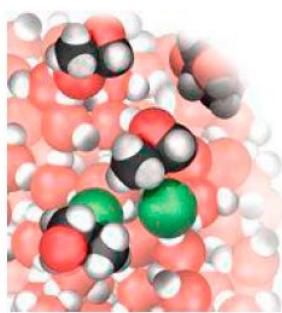


FIG. 15.4 Proteção contra inversão

## Treino de Alvos

Quando deve esperar cada tipo de reação? Para que o primeiro tipo de reação ocorra, o ião carbonílico precisa de ser razoavelmente estável, de modo a poder formar-se e sobreviver tempo suficiente em solução para que a reação tenha lugar. Também ajuda que o átomo de C no foco do ataque tenha ligados a si vários grupos grandes e volumosos, que dificultem a aproximação do míssil entrante. Nesse caso, esse átomo fica resguardado, e a formação incipiente de um intermediário com cinco grupos ligados ao átomo de C alvo torna-se difícil, porque os grupos já presentes não deixam muito espaço de manobra. Em contrapartida, pode esperar o segundo tipo de reação quando os grupos ligados ao átomo alvo são pequenos, permitindo que o intermediário de cinco grupos se forme com facilidade.

O primeiro tipo de reação é também favorecido se o meio promover a formação de iões. A formação de iões é incentivada quando as moléculas do solvente conseguem agrupar-se em torno do ião e interagir com ele de forma favorável. Conseguem fazê-lo se tiverem cargas elétricas parciais, com a sua carga negativa parcial capaz de ser atraída pela carga positiva do ião. É isso que acontece com solventes como o metanol e o etanol, que possuem

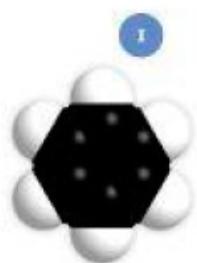
uma nuvem eletrónica densa e a carga negativa associada nos átomos de O das suas moléculas. Se forem usados solventes sem essas cargas parciais, não existe interação favorável e é pouco provável que o ião carbonílico se forme. Começa assim a perceber a delicadeza do controlo que os químicos conseguem exercer ao planear as suas construções moleculares.

# REAÇÃO 16

---

## Guerra Eletrónica SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA

O benzeno, (1), é um osso duro de roer. O anel hexagonal de átomos de carbono, cada um com um átomo de hidrogénio ligado, possui uma estabilidade muito maior do que aquela que a sua estrutura eletrónica — com uma alternância de ligações duplas e simples carbono-carbono — poderia sugerir. Mas, por razões plenamente compreendidas pelos químicos, essa mesma alternância, correspondente a uma nuvem contínua e estabilizadora de eletrões à volta de todo o anel, confere ao hexágono uma grande estabilidade, e o anel persiste inalterado ao longo de muitas reações. Os grupos de átomos ligados ao anel, contudo, podem entrar e sair, e o tipo de reação responsável por os substituir é vulgarmente designado por “substituição eletrofílica”. Enquanto os mísseis da Reação 15 farejam núcleos respondendo à sua carga elétrica positiva que brilha através de regiões empobrecidas das nuvens eletrónicas, os eletrófilos — amantes de eletrões — são mísseis que fazem precisamente o contrário. Farejam as regiões mais densas das nuvens eletrónicas respondendo à sua carga negativa.



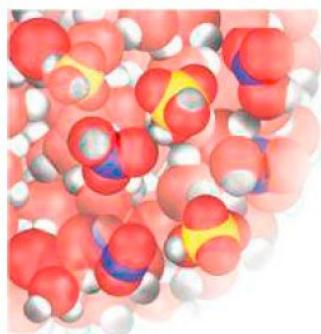
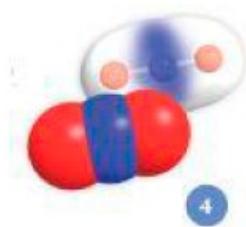
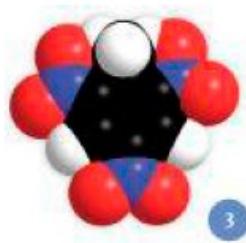


FIG. 16.1 Preparando o agente

Suponhamos que pretende fabricar, para fins que talvez prefira não revelar, algum TNT; as iniciais designam o trinitrotolueno. Poderia começar com o material comum tolueno, que é um anel de benzeno com um grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) no lugar de um átomo de H, (2). A sua tarefa é substituir três dos restantes átomos de H do anel por grupos nitro,  $-\text{NO}_2$ , para obter (3). E não se trata de substituir quaisquer átomos de H: é necessário que a molécula apresente uma disposição simétrica destes grupos, porque outras disposições são menos estáveis e, portanto, perigosas. Sabe-se que uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados contém a espécie chamada “ião nitrónio”,  $\text{NO}_2^+$ , (4), e é este o reagente que irá utilizar.





Antes de observarmos a reação propriamente dita, é instrutivo ver o que acontece quando se misturam ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico. Se estivermos, devidamente protegidos, dentro da mistura (Figura 16.1), vemos uma molécula de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , empurrar um protão para uma molécula vizinha de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ . (Curiosamente, de acordo com a discussão na Reação 2, o “ácido” nítrico está agora a atuar como uma base, um aceitador de protões! Avisei-lhe que há peixes estranhos em águas profundas.) O resultado inicial desta transferência é instável; expele uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , que se afasta pela multidão. Vemos então o resultado: a formação de um ião nitrônio, o agente da nitração e a espécie que realiza a reação por si.

## Preparação

A carga positiva do ião nitrônio permite-lhe funcionar como um detetor de regiões densas de nuvem eletrônica e da carga negativa a elas associada. Uma molécula de benzeno, por si só, apresenta uma densidade de nuvem eletrônica razoavelmente rica e equivalente em cada um dos seus seis átomos de C, mas quando certos grupos de átomos se ligam ao anel essa uniformidade é perturbada. O metilo é um desses grupos. Quando está presente, como acontece no tolueno, aumenta a densidade eletrônica total

no anel. Além disso, provoca uma ligeira acumulação da nuvem eletrónica em átomos de C alternados, começando pelos vizinhos imediatos do átomo de C ao qual está ligado. Assim, quando imaginamos uma molécula de tolueno, devemos concebê-la como tendo pontos quentes para reação eletrofílica em três dos átomos de C do anel, (5). A acumulação de carga negativa constitui o alvo para o ião nitrónio que se aproxima. Repare que a nuvem eletrónica se acumula precisamente nas posições que conduzem à molécula simétrica de TNT que se pretende obter.



Agora colocamo-nos em posição para observar a reação (Figura 16.2). À medida que observamos, o ião nitrónio anda à procura e fixa-se num dos átomos de C do anel com excesso de eletrões. A carga negativa parcial desse átomo atua como um farol que orienta o atacante carregado positivamente. Depois de se movimentar pela mistura, o ião chega à molécula. Vemos então os eletrões do anel responderem à presença da carga positiva no átomo de N quando este se aproxima muito. Dois eletrões que originalmente contribuíam para a ligação dupla carbono-carbono nesse ponto projetam-se para fora do anel, como a projeção de uma ameba, e formam uma ligação carbono-azoto. A formação desta ligação perturba a distribuição de eletrões à volta do anel, porque a alternância de ligações simples e duplas fica agora incompleta.

Para recuperar esta disposição energeticamente baixa de ligações, algo tem de ceder. Neste caso, vemos o átomo de H no local da substituição libertar o seu par de eletrões e escapar para a solução como um protão. Esse par de eletrões regressa ao anel e a alternância de ligações simples e duplas é restabelecida. O resultado é tolueno mononitrado. Se permanecermos a observar, vemos uma sequência semelhante de acontecimentos, com o

míssil nitrônio a atacar as outras duas regiões ricas em eletrões da molécula. Na prática, a produção industrial de TNT tem de tomar precauções para remover alguns dos subprodutos, como os formados pela nitração nos átomos de C “errados”, que, como referi, podem conduzir a um composto instável.

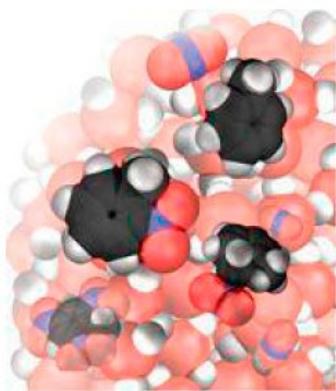


FIG. 16.2 O evento de nitração

## Convulsões Moleculares

Talvez possamos relaxar por um momento e aproveitar para perceber por que é que o TNT é um explosivo tão eficaz. Uma das vantagens do TNT é ser razoavelmente estável perante choques e poder ser manuseado em segurança, mesmo quando fundido. No entanto, coloquemo-nos o mais perto possível de uma molécula de TNT e observemos o que acontece quando o sólido é detonado ([Figura 16.3](#)). A detonação é simplesmente um choque molecular curto e intenso, provocado, por exemplo, pela explosão eletricamente induzida de um composto menos estável nas proximidades. Vemos a molécula de TNT responder com convulsões: torce-se e contorce-se, flete-se violentamente e literalmente desfaz-se em inúmeros fragmentos, à medida que os átomos se ligam formando pequenas moléculas como N<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O. Até átomos individuais de C são projetados e agrupam-se sob a forma de fuligem. Ficamos apanhados num redemoinho devastador à medida que o sólido compacto é subitamente substituído por um gás altamente comprimido de pequenas moléculas gasosas. A formação súbita desse gás e a sua expansão imediata geram a onda de choque destrutiva da explosão.

A produção de átomos de C, congregados como fuligem, é uma característica típica de uma explosão de TNT. A fuligem pode ser eliminada, pode gerar-se mais gás e, desse modo, tornar a explosão ainda mais violenta, se for adicionado um agente oxidante à mistura. Nesse caso, mais carbono é oxidado a CO<sub>2</sub>. A adição do agente oxidante nitrato de amónio ao TNT dá origem ao explosivo militar amatol.

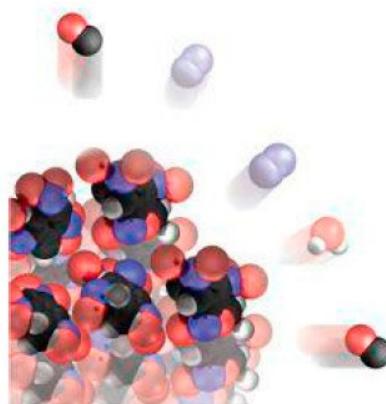
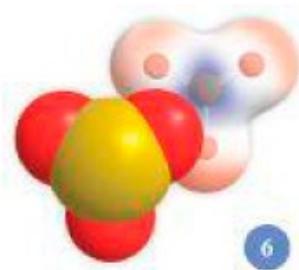


FIG. 16.3 Explosão de TNT

## Variação Sobre Um Tema

Chega de ligações de átomos de N a uma molécula. Suponha agora que pretende decorar o seu edifício de benzeno com enxofre, S, talvez para a síntese de um fármaco. Deve suspeitar que isso pode ser alcançado usando um míssil eletrofílico, mas com enxofre na ogiva em vez de azoto. Uma abordagem consiste em usar apenas ácido sulfúrico, em vez de uma mistura com ácido nítrico. A reação é, no entanto, mais rápida se, em vez do próprio ácido sulfúrico, se utilizar *oleum*, um líquido agressivo (e viscoso) no qual trióxido de enxofre, SO<sub>3</sub>, foi dissolvido no ácido concentrado. A molécula de SO<sub>3</sub>, (6), é o eletrófilo. Atua dessa forma devido à capacidade dos átomos de O de puxarem eletrões para longe do átomo de S, deixando assim a carga nuclear do átomo de S a brilhar através da ténue nuvem eletrónica remanescente. Por outras palavras, o átomo de S tem uma carga positiva parcial e pode usá-la para farejar a carga negativa parcial das regiões densas das nuvens eletrónicas de outras moléculas. O oleum pode

ser usado para atacar até mesmo o benzeno não decorado, por isso consideremos essa reação.



Quando observamos a reação, vemos acontecimentos muito semelhantes aos que acompanham a formação do TNT ([Figura 16.4](#)). O átomo de S com carga positiva da molécula de  $\text{SO}_3$  é atraído pela nuvem eletrônica razoavelmente densa de um átomo de C do anel. Quando chega, vemos-no sugar um par de elétrões que inicialmente contribuíam para a ligação dupla carbono-carbono. Neste ponto, a molécula apresenta uma ligação carbono-enxofre. Contudo, ainda existe um átomo de H ligado ao mesmo átomo de C, pelo que a alternância estabilizadora de ligações duplas e simples no anel foi perdida. À medida que observamos, vemos uma molécula de ácido sulfúrico próxima responder à carga negativa parcial nos átomos de O do grupo  $-\text{SO}_3$  ligado e transferir um protão. Todo o anel estremece então à medida que a nuvem eletrônica se reajusta ao choque da sua chegada e à carga que traz consigo. Vemos o átomo de H que partilha o átomo de C ser expulso e a alternância de ligações simples e duplas ser restaurada.

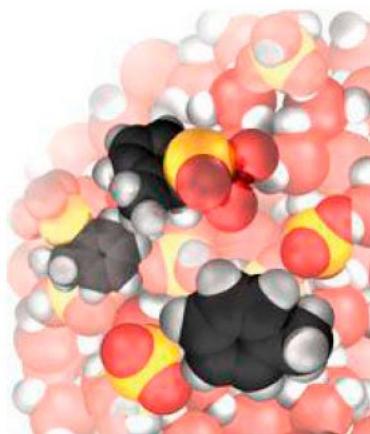


FIG. 16.4 Enxofre ligando-se

## Lobos Disfarçados de Cordeiros

A natureza do material de partida — o benzeno inicialmente substituído — desempenha um papel vital na reação. Deve conseguir antecipar que, se um grupo de átomos já presente bombeia nuvem eletrônica para dentro do anel, então a velocidade do ataque eletrofílico será aumentada. O inverso é verdadeiro se o grupo retirar nuvem eletrônica do anel. Além disso, esse bombear e sugar pode ser seletivo e afetar posições específicas em torno do anel de formas diferentes. Se comparar as nuvens eletrônicas do fenol, (7), e do benzeno, (8), torna-se evidente que, no primeiro, posições alternadas apresentam uma densidade de nuvem eletrônica nos átomos de C superior à do benzeno, pelo que se deve esperar que sofra ataque eletrofílico com maior facilidade.



Isto dá-me a oportunidade de introduzir um eletrófilo cujo caráter está subtilmente disfarçado. Uma molécula de bromo, Br<sub>2</sub>, é um eletrófilo; contudo, sem qualquer carga óbvia, parece mais cordeiro do que lobo. Mas é um lobo sob pele de cordeiro, devido à capacidade dos seus numerosos eletrões se deslocarem de forma fluida e exporem transitoriamente o núcleo de cada átomo. Imagine um nevoeiro em turbilhão, em que primeiro um núcleo de bromo fica tenuemente exposto enquanto o outro permanece mais oculto, e depois outro turbilhão que inverte a situação. O primeiro destes arranjos transitórios pode ser induzido a formar-se de modo mais intenso e a persistir se um dos átomos estiver próximo de uma região rica em eletrões da molécula-alvo. Viu na Reação 15 como um míssil que se aproxima pode induzir a formação do seu alvo; aqui, o alvo aparentemente inocente está a preparar o míssil que chega para a sua própria perdição.

O bromo não ataca o benzeno em si. Contudo, reage prontamente com o fenol devido ao efeito acelerador do grupo -OH ligado ao anel. A aceleração é ainda mais pronunciada se o grupo -OH do fenol for substituído por um grupo -NH<sub>2</sub>, originando o composto anilina, com uma acumulação ainda maior de densidade eletrónica nas posições alternadas do anel, (9).

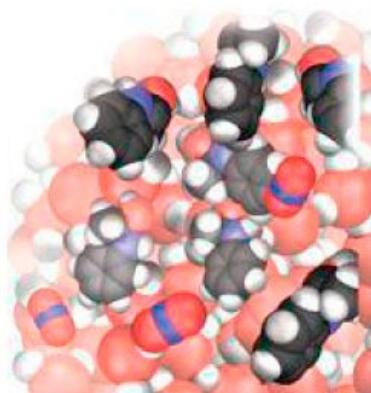


## Fita de Mascarar

Como arquiteto molecular determinado, mas cauteloso, pode perguntar-se se essa aceleração pode ser posta sob controlo, de modo que a substituição não ocorra em todas as posições relevantes, mas apenas numa. Suponha, por exemplo, que pretende ligar um átomo ao átomo de C diametralmente oposto no

anel em relação ao grupo  $-\text{NH}_2$  da anilina, e não aos dois átomos de C vizinhos. Uma abordagem consiste em ligar um grupo sugador de nuvem eletrónica ao grupo  $-\text{NH}_2$ , que bombeia nuvem eletrónica. Assim, haverá menos eletrões disponíveis para serem transferidos para o anel de benzeno. Um efeito secundário do grupo recém-ligado pode ser o de proteger os átomos de C adjacentes àquele ao qual o átomo de N está ligado, tornando menos provável que o ataque ocorra nesses locais ([Figura 16.5](#)). Pode encarar este procedimento como análogo a encontrar uma forma de cobrir parte da molécula com fita de mascarar, de modo que, quando a pulveriza com eletrófilo, apenas a parte não coberta seja decorada. Mais uma vez, começa a ver como os químicos, embora trabalhem com balões e copos de precipitação, conseguem guiar átomos para destinos específicos e afastá-los de outros.

Suponha agora que pretende ligar átomos de C para construir a rede de carbono. Como pode isso ser feito? Introduzo esse procedimento nas Reações 21 e 22.



**FIG. 16.5** Proteção

# REAÇÃO 17

---

## Fixadores CATÁLISE ÁCIDA

Expliquei a base geral da catálise na Reação 11, onde mostrei que ela acelera uma reação ao abrir um novo percurso, mais rápido, dos reagentes para os produtos. Uma das formas de obter catálise em química orgânica é realizar uma reação num meio ácido ou básico (alcalino), e é isso que exploro aqui. Na Reação 27 verá a enorme importância de processos deste tipo, não apenas para manter os químicos orgânicos produtivos, mas também para nos manter a todos vivos; mais adiante nesta secção dou também um primeiro vislumbre disso. Vários tipos de catálise ácida e básica, por vezes ambas em simultâneo, estão a ocorrer continuamente no interior das células do nosso corpo, assegurando que todos os processos da vida são mantidos; na verdade, são os próprios processos da vida. Trato da catálise ácida nesta secção e da catálise básica na seguinte.

O ponto a reter ao longo de toda esta secção é que um ácido é um dador de protões (Reação 2) e um protão é um pequeno centro agressivo e irrequieto de carga positiva. Se um protão se liga a uma molécula, pode atrair eletrões para si e, desse modo, expor os núcleos que antes estavam rodeados por eles. Isto é, um protão pode provocar o aparecimento de carga positiva noutras pontos da molécula, onde os núcleos passam a brilhar através da névoa eletrónica empobrecida. Como a carga positiva é atraída pela carga negativa, um dos resultados possíveis é que uma molécula seja convertida num poderoso eletrófilo farejador de eletrões (Reação 16). Outra forma de encarar o efeito da adição de um protão é notar que um átomo de C com carga positiva é um alvo para o ataque de mísseis nucleofílicos (Reação 15). Assim, se um protão afasta a nuvem eletrónica de um átomo vizinho, a sua presença é como a de um agente da quinta coluna, a preparar um alvo para um ataque posterior.

## Ligação

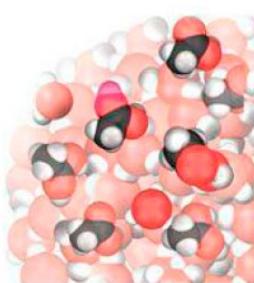
Vamos encolher e observar enquanto algum ácido é adicionado a uma molécula que contém um grupo  $-CO-$ , como o ácido acético ([\(1\)](#), [Figura 17.1](#)). Os protões fornecidos pelo ácido adicionado viajam montados em moléculas de água, sob a forma de iões  $H_3O^+$ , e chegam à vizinhança da molécula de ácido acético. Assim que entram em distância de arremesso, um desses iões transfere o seu protão excedente para o grupo  $-CO-$ . Segue-se uma agitação intensa, à medida que a nuvem eletrónica da molécula de ácido acético responde à chegada do protão, e quando tudo assenta (em cerca de um milésimo de biliardésimo de segundo) vemos um lampejo da carga positiva do átomo de O a brilhar através da nuvem empobrecida nesse átomo. A molécula de ácido acético foi convertida num eletrófilo. A carga positiva no átomo de O pode farejar, como um cão, quaisquer regiões de elevada densidade eletrónica noutras moléculas e tratar dos seus afazeres químicos.



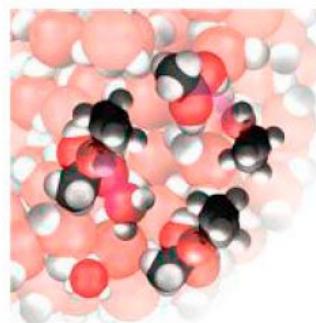
Como referi, para além de ser convertida num eletrófilo, sob a influência de um protão uma molécula também pode tornar-se alvo de ataque nucleofílico. Observemos o que acontece quando etanol (álcool comum, [\(2\)](#)) também está presente na mistura à nossa volta ([Figura 17.2](#)). Vemos um protão ligar-se à molécula de ácido acético tal como antes. A carga positiva que cria no átomo de O atrai parte da nuvem eletrónica para longe do átomo de C vizinho, e a carga nuclear deste passa a brilhar e a atuar como um farol que atrai um nucleófilo. Vemos uma molécula de álcool vaguear pela vizinhança, hesitar, e depois mover-se em direção ao átomo de C com carga positiva.



2



**FIG. 17.1** Transferência de protões para o ácido acético



**FIG. 17.2** Reação com etanol

Uma molécula de álcool é um nucleófilo em virtude da densa nuvem eletrônica no seu átomo de O, que resulta numa carga negativa parcial nesse local. Assim que entra em distância de ataque da molécula-alvo, a nuvem eletrônica projeta-se em direção ao átomo de C com carga positiva e forma uma ligação carbono-oxigénio. Aproximadamente ao mesmo tempo, a molécula de álcool sacode o átomo de H (sob a forma de um protão) que trouxe consigo; esse protão é recolhido por uma molécula de água próxima, que se transforma num ião  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Um

protão foi restituído ao meio: um foi usado para preparar o alvo e agora um foi devolvido. Essa ação do protão, à semelhança de um casamenteiro — o seu papel em promover a reação, mas libertando-se para intervir noutros locais depois de cumprir a sua função — é a natureza central da ação catalítica (Reação 11).

A molécula que estamos a ver formar-se não sobrevive por muito tempo, pois o protão que ajudou na sua criação muda agora de papel e auxilia na sua destruição. Observemos como isso acontece ([Figura 17.3](#)).

Primeiro, vemos um ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  (não necessariamente o que se formou há instantes) doar um protão a um dos grupos  $-\text{OH}$  da molécula recém-formada. Vemos que a parte agora protonada da molécula se assemelha fortemente a uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , mas com carga positiva. À medida que observamos, a nuvem eletrónica de toda a molécula estremece; o par de eletrões partilhado que a ligava ao resto da molécula solta-se do átomo de C em resposta à carga, neutraliza-a, e o grupo semelhante a  $\text{H}_2\text{O}$  desprende-se e afasta-se como água efetiva, no meio da miríade de outras moléculas da mistura. Este passo retirou à molécula um dos seus átomos de O.



**FIG. 17.3** Produzindo um éster

Há mais por vir. A reorganização dos eletrões deixou exposto o núcleo do oxigénio do grupo  $-\text{OH}$  remanescente, e esse átomo apresenta uma carga positiva. Pode livrar-se dela libertando o átomo de H como um protão. Vemos isso acontecer, e um protão é novamente restituído ao meio (como um ião  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) para compensar o que foi usado para iniciar a destruição. Assim,

assistimos a mais um passo catalítico de “mediação matrimonial” — ou, mais especificamente, de mediação do divórcio.

Referi-me ao segundo passo como destrutivo, mas, na realidade, a partir dos reagentes foi construída uma nova substância, (3), e essa substância é extremamente importante. Trata-se de um “éster”, um composto formado pela reação de um ácido carboxílico (um ácido com um grupo -COOH, como o ácido acético) com um álcool (um composto que tem apenas um grupo -OH, como o etanol). Os ésteres contribuem de forma significativa para o mundo que nos rodeia. Por exemplo, muitos aromas de fruta devem-se a ésteres; as gorduras e os óleos alimentares são ésteres; muitos alimentos têm componentes constituídos por moléculas do tipo éster (apresento um exemplo abaixo); e muitos dos processos que ocorrem no interior do seu corpo envolvem a formação e a destruição de ésteres.



**Nota do pedante.** A origem do nome “éster” é uma contração do alemão *Essigäther*, de *Essig* “vinagre” (ácido acético) e *Äther* “éter”. Quem cunhou o termo no final do século XIX não compreendia ainda totalmente a natureza do composto que ele — e então teria necessariamente de ser um ele — estava a nomear.

## Separação

Os ácidos também podem catalisar a decomposição de um éster nos seus constituintes de origem: o ácido carboxílico e o álcool. Ou seja, podem provocar a reação inversa da construção que acabei de descrever. Catalisam uma reação de hidrólise, o corte de uma ligação através da introdução dos elementos da água (isto é, dois átomos de H e um átomo de O, como em  $\text{H}_2\text{O}$ ). Tudo

o que é necessário fazer é imaginar os passos que descrevi a ocorrerem em sentido inverso. Como mostrarei já de seguida, passos como os que estamos prestes a observar têm lugar quando se alimenta.

No interesse da realidade e da relevância, desçamos até ao interior do seu próprio estômago, mergulhemos no conteúdo ali existente, encolhamos até à escala molecular e observemos o que acontece quando come tarte de maçã. Vou concentrar-me em dois componentes dos pedaços mastigados que nos caem em cima. Primeiro, focar-me-ei numa das moléculas responsáveis pelo sabor a maçã, um éster com uma cadeia razoavelmente longa de átomos de carbono e hidrogénio; depois considerarei a digestão do açúcar de cana usado na preparação da massa da tarte. Muita outra coisa está naturalmente a acontecer, mas a gastro-história destes dois componentes dar-lhe-á uma ideia do que se passa, mesmo enquanto lê estas palavras.

O líquido no seu estômago é ácido, o que significa que existem ali muitos iões  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Essa acidez poderia ser um problema para a sua continuidade enquanto organismo, mas as paredes do estômago estão engenhosamente concebidas — isto é, evoluídas — para evitar que ele se digira a si próprio.

Não demora muito até avistarmos um ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  a lançar o seu protão excedente sobre uma molécula de éster próxima ([Figura 17.4](#)). Como já expliquei, a carga desse protão arrasta eletrões do átomo de C que, ao longo da nossa observação, será o centro da ação, tornando-o assim num alvo para ataque nucleofílico. O nucleófilo prestável não é outro senão uma das omnipresentes moléculas de água existentes neste meio pastoso e complexo. A densa nuvem eletrônica no átomo de O de uma molécula de água fareja a carga positiva no átomo de C do éster; um processo semelhante ao de uma ameba ocorre quando a nuvem eletrônica se projeta a partir do átomo de O e forma uma ligação. Vemos um dos protões da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  recém-chegada saltar para uma molécula de água vizinha, concluindo assim esse pequeno ciclo catalítico, com um grupo  $-\text{OH}$  agora ligado ao átomo de C.

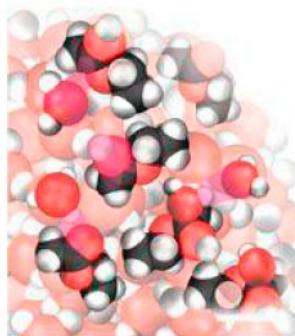


FIG. 17.4 Quebrando um éster

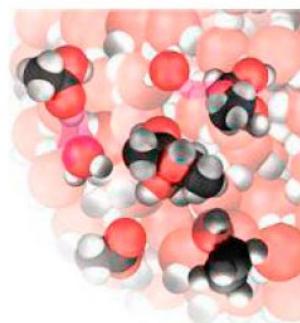


FIG. 17.5 Etapa final da quebra de um éster

Inicia-se então o segundo ciclo, à medida que a digestão prossegue com a utilização de mais um protão (Figura 17.5). Desta vez, um protão proveniente de um ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  próximo pousa no átomo de O que não faz parte de um grupo -OH. A convulsão eletrónica provocada pela sua chegada resulta no corte da ligação carbono-oxigénio e no afastamento brusco de uma molécula de álcool. Essa molécula fica livre para seguir o seu caminho rumo a digestões adicionais. Em seguida, observamos um último estremecimento a percorrer a nuvem eletrónica, quando a molécula remanescente liberta outro protão e se transforma num ácido carboxílico que se afasta para metabolismo ulterior. A libertação do segundo protão completa o segundo ciclo catalítico. O resultado final é um ácido carboxílico e um álcool.

Outro componente do amontoado de tarte de maçã mastigada que caiu no seu estômago é uma molécula de açúcar. Uma molécula de sacarose (açúcar de cana) é uma combinação de uma molécula de glucose com uma molécula de frutose, (4). A hidrólise

separa estes dois componentes e torna estas moléculas muito mais pequenas disponíveis para fornecer energia aos nossos músculos e ao nosso pensamento. Um destino alternativo é a sua conversão em moléculas do tipo gordura e o seu armazenamento como contributos para a obesidade.



À medida que observamos, vemos um protão ligar-se ao átomo de O que atua como ponte entre os dois componentes desta grande e pesada molécula ([Figura 17.6](#)). A sua carga positiva suga eletrões do átomo de C adjacente da molécula de frutose, tornando-o suscetível ao ataque de uma molécula de H<sub>2</sub>O a atuar como nucleófilo. Vemos a molécula avançar aos empurrões e uma projeção da nuvem eletrónica, semelhante à de uma ameba, estender-se em direção ao átomo de C para formar uma ligação carbono-oxigénio. A formação dessa ligação expulsa o átomo de O pertencente ao anel da frutose, que fica com um grupo H<sub>2</sub>O carregado positivamente. Mas a molécula resolve rapidamente essa situação, e vemos-a transferir um protão para uma molécula de água próxima, deixando a molécula de frutose com um grupo -OH na posição correta. O resultado final deste passo numa série altamente complexa de etapas a que chamamos digestão, e que alimenta o nosso crescimento e as nossas ações, é a cisão de uma molécula de sacarose nas suas componentes glucose e frutose, que seguem depois para metabolismo ulterior.

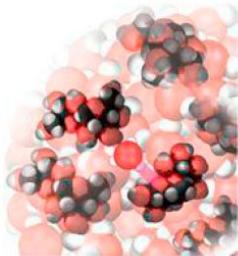
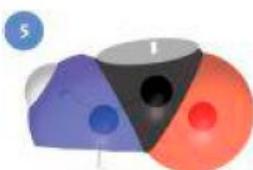


FIG. 17.6 Cortar um hidrato de carbono

## Enfiar Pérolas

Vejamos agora o que acontece no interior escuro, húmido e ligeiramente borbulhante do seu estômago quando come carne ou, se isso não lhe agradar, algum tipo de proteína. Como referi na Reação 14, as proteínas são formas elaboradas de nylon. Pode pensar numa proteína como um colar de pérolas enrolado, em que cada pérola é um grupo especial de átomos e as ligações entre elas são “ligações peptídicas”,  $-\text{CONH}-$ , (5). Tratarei das proteínas reais mais adiante (Reação 27); para manter as coisas simples nesta fase, descrevo como a ligação peptídica é quebrada por hidrólise ácida, mas usando uma cadeia muito parcimoniosa de apenas duas pérolas, (6).



Nota do pedante. As pérolas das proteínas reais são aminoácidos. O modelo de proteína de duas pérolas que estou a discutir é, mais propriamente, chamado uma “amida”.

Um problema do nosso modelo — que é também uma característica de todas as proteínas — é que a ligação peptídica é robusta e difícil de quebrar. Para as proteínas, e para a estabilidade da nossa carne, do nosso cabelo, dos nossos bicos e das nossas garras, isso é uma vantagem. Essa robustez é uma das razões pelas quais, quando cozinhamos carne, não acabamos com uma papa macabra de moléculas malcheirosas e venenosas. Como resultado, são necessárias condições bastante severas para quebrar a ligação, como ferver durante várias horas com ácido sulfúrico.

A origem desta estabilidade orientará o nosso raciocínio sobre o curso da reação, pelo que preciso de me deter um momento nela. Quando a ligação é examinada, vê-se que a nuvem eletrónica é surpreendentemente densa na região entre o átomo de N e o átomo de C do grupo  $\text{-CO-}$ , (7). Essa acumulação de “cola” eletrónica torna a ligação forte e resistente ao ataque. Os eletrões extra (que a tornam algo semelhante a uma ligação dupla) foram atraídos do átomo de N, de modo que esse átomo fica com uma nuvem eletrónica ligeiramente rarefeita. A esta altura, já conhece a consequência de nuvens eletrónicas rarefeitas: a carga positiva do núcleo começa a transparecer, e o átomo de N fica ligeiramente carregado positivamente. A migração dos eletrões tem uma segunda consequência: empurra os eletrões da região da ligação carbono-oxigénio para o próprio átomo de O. Como resultado dessa acumulação de nuvem eletrónica, o átomo de O fica ligeiramente carregado negativamente. Este é um ponto crucial para o que se segue.



Estamos de novo, como observadores moleculares, no seu estômago ácido e turbulento (Figura 17.7). Tal como no caso da hidrólise de um éster, existem dois ciclos de catálise ácida quando começa a digerir uma proteína — o corte de duas pérolas. Como acabei de explicar, o átomo de O da ligação está ligeiramente carregado negativamente; assim, num meio ácido, será esse átomo de O a aceitar um protão. Uma vez que isso acontece, a nuvem eletrônica é afastada do átomo de C ligado ao grupo  $\text{--CO}$ , e esse átomo fica parcialmente carregado positivamente. Essa carga torna-o num alvo para uma molécula de água que chega, atuando, através do par solitário no seu átomo de O, como nucleófilo. Vemos a nuvem eletrônica no átomo de O da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  que se aproxima projetar-se em direção ao átomo de C e formar uma ligação carbono-oxigénio. O protão adicional salta para uma molécula de água vizinha.

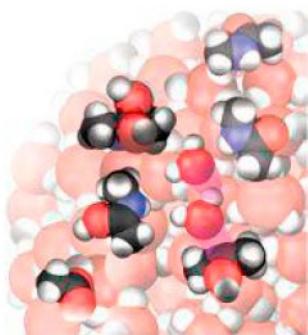


FIG. 17.7 Cortar uma proteína

Neste ponto, vemos um protão saltar para o átomo de N. A nuvem eletrônica estremece com o impacto da sua chegada, a ligação carbono-azoto quebra-se, e as duas partes da molécula — as duas pérolas da pequena cadeia — afastam-se uma da outra. A proteína segue o seu caminho para a digestão, com os seus componentes preciosos talvez destinados a ser ligados noutro colar de pérolas, para o ajudar a pensar, a crescer ou a refletir sobre a vida privada dos átomos que existem em si.

## REAÇÃO 18

---

### Fechos-Éclair CATÁLISE BÁSICA

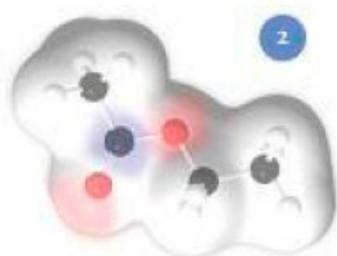
Uma base, como deverá recordar da Reação 2, é a segunda mão a bater palmas à primeira da base ácida. Isto é, enquanto um ácido é um doador de protões, uma base é a sua beneficiária como aceitador de protões. A base paradigmática é o ião hidróxido,  $\text{OH}^-$ , que pode aceitar um protão e, desse modo, tornar-se  $\text{H}_2\text{O}$ . No entanto, no contexto da catálise — o tema desta secção — o seu papel é bastante diferente: em vez de usar os seus eletrões para aceitar o protão, usa-os para se comportar como um nucleófilo (Reação 15), um explorador de carga positiva. Em vez de formar uma ligação hidrogénio-oxigénio com um protão entrante, solta a raposa eletrónica no meio das gansas eletrónicas de uma molécula, formando uma nova ligação carbono-oxigénio e, assim, afrouxando as ligações com os átomos vizinhos para que possam sofrer rearranjos. O ião  $\text{OH}^-$ , na prática, abre o fecho-éclair da molécula e torna-a acessível a novos ataques.

A catálise básica tem muitas aplicações importantes. Uma antiga é a produção de sabão a partir de gordura animal. Para enquadrar esse cenário, considerarei um sistema-modelo simples, a “hidrólise” (separação pela água) dos dois componentes de um éster, [\(1\)](#) (o mesmo composto que usei na Reação 17, uma combinação de ácido acético e etanol), e depois passarei ao fabrico do sabão propriamente dito. Viu na Reação 17 como os ésteres podem ser decompostos nos seus componentes, um ácido carboxílico e um álcool, por ação de um ácido; aqui vemos a reação análoga na presença de uma base. Para ser específico, o reagente é uma solução de hidróxido de sódio, que fornece os iões  $\text{OH}^-$  que catalisam a reação.



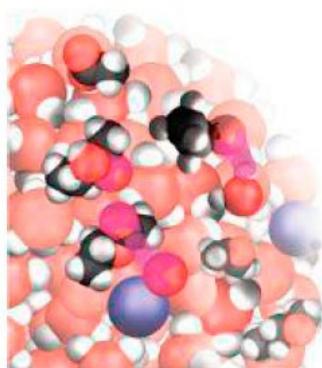
## Desempacotar Ésteres

Observemos o que acontece quando uma solução de hidróxido de sódio, NaOH, é adicionada a um éster e a mistura é levada à ebulação (Figura 18.1). Os átomos de oxigénio O do éster já “amadureceram” a molécula para um ataque nucleofílico ao retirarem parte da nuvem eletrónica ao átomo de C ao qual ambos estão ligados, deixando-o com uma carga positiva parcial, (2). O ião OH<sup>-</sup>, carregado negativamente, fareja essa carga positiva e avança para cumprir a sua função. Uma vez dentro da distância de ligação, a sua nuvem eletrónica projeta-se em direção ao átomo de C e forma uma nova ligação carbono-oxigénio. Os eletrões na vizinhança desse átomo de C reorganizam-se então para uma disposição energeticamente mais favorável.



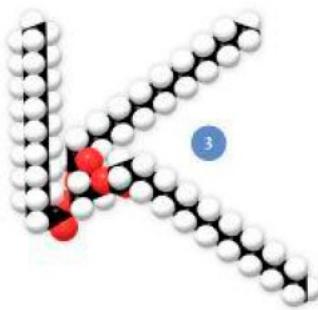
Nessa reorganização, à medida que a nuvem eletrónica do ião OH<sup>-</sup> entrante pressiona, a nuvem que constituía a ligação dupla carbono-oxigénio do éster recua para o átomo de O, mas logo avança de novo, como uma maré montante, para reformar a ligação dupla forte original. Para que essa ligação se forme, o átomo de C tem de relaxar a sua retenção dos eletrões na ligação que mantinha o fragmento alcoólico no lugar, e essa ligação

quebra-se. A nuvem eletrônica responsável por essa ligação recua para o átomo de O do álcool e confere-lhe uma carga negativa. A molécula libertada afasta-se e, quase de imediato, extrai um protão de uma molécula de H<sub>2</sub>O próxima, convertendo-a num ião OH<sup>-</sup>. O ciclo catalítico fica completo: o ião OH<sup>-</sup> usado no ataque inicial foi regenerado. A molécula que permanece depois da saída do álcool é o ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH, o ácido originalmente usado para formar o éster. O resultado final, porém, são moléculas separadas de ácido e de álcool. A ligação entre elas foi cortada: o éster foi hidrolisado.



**FIG. 18.1** Quebrando um éster

Passemos agora ao próprio sabão. O sebo, gordura bovina, é um éster, (3), no qual uma molécula de glicerol, (4), está combinada com três ácidos carboxílicos de cadeia longa, o ácido esteárico ("stear" é a palavra grega para sebo). Quando levado à ebulação com hidróxido de sódio, NaOH, sofre hidrólise catalisada por base exatamente do mesmo modo que acabámos de observar para o éster-modelo. O ataque dos iões OH<sup>-</sup> em solução separa as cadeias de ácido carboxílico do glicerol, deixando o próprio glicerol e, mais importante, moléculas de ácidos carboxílicos de cadeia longa (na forma de iões carboxilato, terminando num grupo -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> em vez do grupo -COOH do ácido).



Uma molécula de sabão atua graças ao seu caráter do tipo Jano: as longas caudas hidrocarbonadas podem afundar-se em gotículas de gordura hidrocarbonada, enquanto os “grupos-cabeça”, os grupos -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> dos iões carboxilato, permanecem à superfície da gotícula. Estes grupos-cabeça ficam rodeados por água, permitindo que a gotícula seja removida pela lavagem.

## Desempacotar Proteínas

Recordará o fio de duas pérolas de moléculas que usei como modelo simples de uma proteína na Reação 17 (reproduzo-o aqui como [\(5\)](#)). Aí viu que as pérolas metafóricas podiam ser separadas pela ação de um ácido que atuava como catalisador da hidrólise da ligação que as une. Não deverá surpreender que essa ligação também possa ser hidrolisada usando uma base como catalisador, em vez de um ácido. De facto, são atacadas por ebulição em hidróxido de sódio, NaOH, durante várias horas, e o mecanismo molecular é muito semelhante ao envolvido na hidrólise básica de um éster.

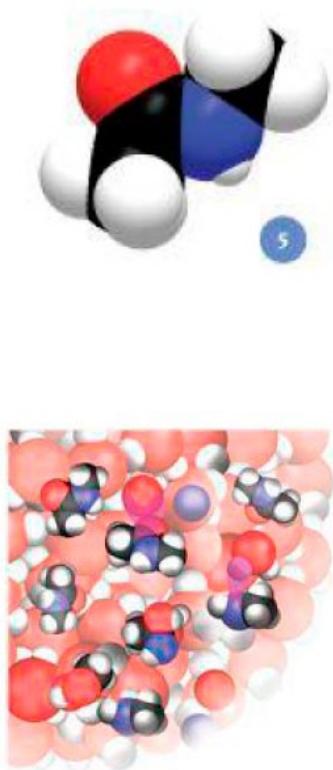


FIG. 18.2 Quebrar uma proteína

Podemos observar o processo para confirmar ([Figura 18.2](#)). Tal como no éster, vemos um ião hidróxido,  $\text{OH}^-$ , farejar a região de densidade eletrónica reduzida no átomo de C da ligação  $-\text{CONH}-$  e formar uma ligação com ele. A nuvem eletrónica reorganiza-se numa versão mimética da hidrólise do éster, e as duas pérolas afastam-se. Uma delas fica com uma carga negativa no átomo de N, mas essa carga é rapidamente neutralizada pela chegada de um protão proveniente de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  próxima, que assim se converte num ião  $\text{OH}^-$ . O ciclo catalítico fica completo: um ião  $\text{OH}^-$  foi usado, mas restaurado. Ficamos com as pérolas separadas.

Uma pergunta que poderá estar a formar-se é a seguinte: dado que são necessárias condições severas — ebulição em meio alcalino durante horas neste caso, e ebulição em meio ácido durante horas na Reação 17 — para desagregar os componentes do composto-modelo e, por conseguinte, presumivelmente também de uma proteína real, como é possível digerir as proteínas que ingere como alimento? Afinal, a digestão começa no ambiente

relativamente húmido e fresco da boca e continua nas condições húmidas, frescas e apenas ligeiramente ácidas do estômago. A Natureza teve de ultrapassar um problema maior: teve de produzir proteínas suficientemente estáveis para constituírem um organismo ao longo de toda a vida, mas suficientemente instáveis para que outro organismo as possa comer. Como de costume, encontrou uma resposta notável, que explico na Reação 27.

# REAÇÃO 19

---

## Somando ADIÇÃO

A soma — ou, mais formalmente, a adição — é exatamente o que o nome indica: a ligação de átomos a um ponto sensível de uma molécula. Preciso de recuar um pouco para explicar o que entendo por ponto sensível. Já sabe (pela Reação 13) que alguns átomos se mantêm ligados entre si por uma nuvem eletrónica (uma ligação simples) e outros por uma nuvem duplamente densa (uma ligação dupla). Existe ainda um terceiro tipo, em que os átomos são mantidos juntos por uma nuvem eletrónica ainda mais densa, tripla, formando uma ligação tripla. Aqui interessam-me os dois últimos tipos de ligação, as chamadas ligações múltiplas. Estas são os pontos sensíveis das moléculas orgânicas, pois é relativamente fácil atacar uma ligação múltipla, reorganizar as nuvens eletrónicas e ligar outros grupos. Por simplicidade, tratarei apenas o tipo mais comum de molécula com ligações múltiplas: a que possui uma ligação dupla.

Uma ligação dupla é uma região rica em eletrões, pelo que deve suspeitar que qualquer míssil que a ataque será um eletrófilo (um procurador de carga negativa, de riqueza eletrónica; Reação 16). Considerarei um caso muito simples: a adição de bromo ao ciclo-hexeno, (1). Como vimos na Reação 15, a presença de um átomo de bromo, Br, numa molécula é frequentemente o ponto de partida para a construção de outros grupos de átomos; por isso, esta é uma reação importante numa cadeia que pode ser usada para construir algo útil, como um fármaco. O bromo é um líquido constituído por moléculas  $\text{Br}_2$ . O ciclo-hexeno é um líquido constituído por moléculas hexagonais semelhantes às do benzeno, mas com apenas uma ligação dupla em cada molécula. A razão pela qual escolhi esta molécula ligeiramente elaborada, em vez de algo mais simples, como o etileno (eteno, Reação 13), tornar-se-á clara em breve.



Vamos encolher juntos até ao nosso tamanho molecular habitual e observar o que acontece quando o bromo é vertido no ciclo-hexeno ([Figura 19.1](#)). Já sabemos, pela Reação 16, que uma molécula de bromo tem uma afinidade especial por carga negativa, pelo que não deve surpreender vê-la dirigir-se para a ligação dupla rica em eletrões de uma molécula de ciclo-hexeno próxima. Observa-se uma grande reorganização da nuvem eletrónica quando a molécula de bromo entra em contato com a ligação dupla. Em particular, parte da nuvem eletrónica dessa ligação salienta-se a partir de um átomo de C em direção ao núcleo exposto da molécula que chega e começa a formar uma ligação com ele, em vez de com o seu parceiro original de C. Ao mesmo tempo que essa ligação carbono-bromo começa a formar-se, a ligação original bromo-bromo começa a alongar-se e a enfraquecer. No final desta escaramuça, formou-se uma nova ligação carbono-bromo, a antiga ligação dupla carbono-carbono reduziu-se a uma ligação simples, a ligação bromo-bromo original quebrou-se, e o átomo de Br excedente afastou-se como um ião  $\text{Br}^-$ . Pode parecer que se foi embora, mas em breve terá uma função a cumprir.

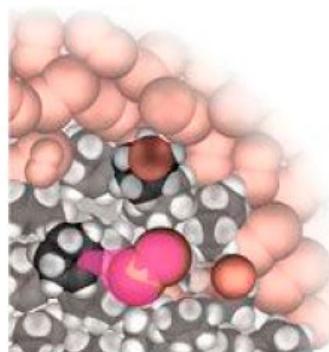


FIG. 19.1 Adição inicial

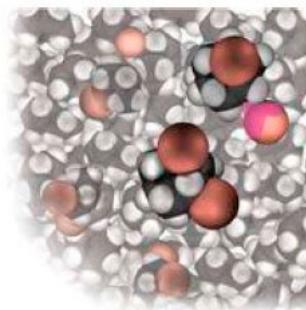


FIG. 19.2 Completando a adição

O segundo átomo de C da ligação dupla original perdeu a sua parte da nuvem eletrónica e, desse modo, adquiriu uma carga positiva. O recém-chegado átomo de Br próximo é rico em eletrões. Observa-se o desfecho inevitável: a nuvem eletrónica no átomo de Br desloca-se subitamente para formar uma ligação carbono–bromo com esse átomo de C, sem quebrar a ligação carbono–bromo inicial. Como resultado, os átomos C, Br e C formam um pequeno triângulo local.

O ião  $\text{Br}^-$  libertado no ataque inicial desloca-se na vizinhança, tal como outros provenientes de reações semelhantes próximas. Vemos um destes iões ser atraído pela carga positiva do nosso conjunto de átomos (Figura 19.2). Ele precipita-se, puxado pela atração entre cargas opostas, e liga-se ao segundo átomo de C. A primeira ligação carbono–bromo do triângulo abre-se, e o produto forma-se.

Há um ponto importante. O ião  $\text{Br}^-$  não pode ligar-se à molécula se se aproximar pelo lado ao qual o primeiro átomo de Br está ligado, porque esse átomo protege os átomos de C. O único lado a partir do qual pode aproximar-se é o lado oposto ao átomo de Br residente. Assim, em vez de se obter uma mistura de produtos com os dois átomos de Br ligados a qualquer uma das faces da molécula, obtém-se apenas um, com os átomos ligados em lados opostos. (Esta é a razão pela qual escolhi o ciclo-hexeno: não consegue torcer-se para uma forma diferente, pelo que a distinção entre os produtos se mantém.) Mais uma vez, vê-se que é possível alcançar um controlo subtil da arquitetura molecular. Dito de outra forma: a Natureza impede a realização daquilo que não está inclinada a permitir.

# REAÇÃO 20

## Remover ELIMINAÇÃO

Os pontos quentes das moléculas que identifiquei como ligações duplas (dois pares de eletrões partilhados situados entre os mesmos dois átomos de carbono) e as suas primas, as ligações triplas, são frequentemente entidades desejáveis. São desejáveis quer por si mesmas, quer porque podem ser usadas no decurso da construção de uma molécula elaborada. Por exemplo, uma ligação dupla pode tornar a molécula mais rígida e resistente à torção. Na Reação 28 verá que um determinado produto natural, a quinina, tem de possuir uma ligação dupla numa posição específica para poder funcionar — a Natureza é extremamente exigente quanto à forma das moléculas que utiliza — e os sintetizadores do fármaco tiveram de encontrar uma forma de a introduzir. Mas como é que se pode introduzir uma ligação dupla numa molécula que começa a sua existência apenas com ligações simples? Uma abordagem é a eliminação: a expulsão de grupos de átomos em átomos de carbono vizinhos, deixando esses dois átomos livres para formarem entre si uma segunda, ou até uma terceira, ligação.

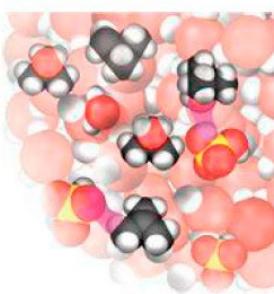


FIG. 20.1 Criação de uma ligação dupla

Uma abordagem consiste em retirar um átomo de H (na forma de um protão) ou algum outro grupo de átomos de um átomo de C e depois esperar que as convulsões subsequentes da nuvem eletrónica resultem na sua acumulação de modo a formar uma ligação dupla entre esse átomo de C e o seu vizinho. Existem duas

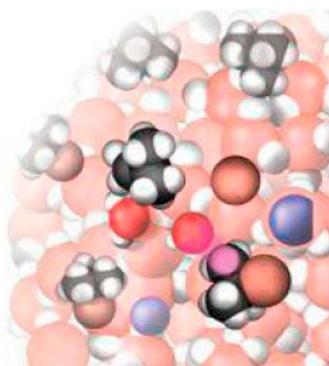
abordagens comuns, uma envolvendo um ácido e a outra uma base.

Observemos o que acontece quando o ácido sulfúrico, (1), é adicionado a (2) ([Figura 20.1](#)). O ácido, um doador de protões, gera iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  da forma habitual, transferindo um protão para uma molécula de água vizinha e deixando para trás um ião  $\text{HSO}_4^-$ ; vemos um destes iões aproximar-se discretamente da molécula-alvo. Um protão salta do ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  para o átomo de O, formando assim um grupo  $-\text{OH}_2^+$  com carga positiva. Segue-se uma convulsão imediata da nuvem eletrônica, e esse grupo escapa como uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , deixando para trás um ião com carga positiva, maioritariamente localizada no átomo de C. Este ião é instável, mas sobrevive por um breve instante. Pouco depois, vemos um protão saltar de um átomo de C para um ião  $\text{HSO}_4^-$  próximo, que ficou para trás quando uma molécula de ácido sulfúrico doou um protão. A parte da nuvem eletrônica da molécula que mantinha esse protão retira-se em direção ao átomo de C carregado positivamente. Essa nuvem passa então a situar-se entre dois átomos de C e corresponde à formação de uma ligação dupla.



Considere agora uma molécula inicial semelhante, (3), mas com um átomo de Br no lugar do grupo OH. Neste caso, utiliza-se uma base para realizar a reação e ocorre algo ligeiramente diferente. Observamos um ião  $\text{OH}^-$ , um aceitador de protões extremamente eficaz, aproximar-se da molécula ([Figura 20.2](#)).

Assim que entra em contato, começa a extrair um protão de um grupo  $-\text{CH}_3$ . Esta não é uma tarefa fácil, mas é auxiliada pelo cooperante átomo de Br, faminto de eletrões. Vemos a ligação carbono-bromo alongar-se à medida que o átomo de Br adquire a sua parte completa da nuvem eletrônica e começa a afastar-se calmamente como um ião  $\text{Br}^-$ . A nuvem eletrônica que inicialmente prendia o protão ao átomo de C fica livre para se deslocar em direção ao outro átomo de C e iniciar a formação de uma ligação dupla. O que observámos foi a remoção gradual de um protão, auxiliada pela partida de um átomo de Br complacente, e o resultado é uma ligação dupla carbono-carbono.



**FIG. 20.2** Outra forma de criar uma ligação dupla

Talvez já tenha identificado um problema: em ambos os casos, a reação está à beira de se tornar uma substituição do tipo que descrevi na Reação 15. Um pequeno desvio, e [\(2\)](#) poderia tornar-se não o produto de eliminação, mas sim o produto de substituição, com um conjunto de átomos contendo enxofre ligado

a ele. De forma semelhante, um pequeno desvio, e (3) poderia tornar-se não o produto de eliminação, mas um produto de substituição com um grupo OH ligado. Existe um equilíbrio delicado entre um ião — nestes casos  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{OH}^-$  — atuar como base e extrair um protão, ou, em alternativa, atuar como nucleófilo e provocar substituição. Dito de outra forma, há um equilíbrio subtil entre iões que observam e atacam um protão, resultando em eliminação, e iões que observam e atacam um átomo de C, resultando em substituição. Os químicos têm de avaliar cuidadosamente como favorecer um tipo de resultado em detrimento do outro e selecionar as condições adequadas. O ião  $\text{HSO}_4^-$  proveniente do ácido sulfúrico, com a sua carga negativa distribuída de forma difusa pelos quatro átomos de O, é, por exemplo, um nucleófilo muito fraco, pelo que é improvável que conduza a uma substituição.

# REAÇÃO 21

---

## Pegadas de Carbono

### A REAÇÃO DE WITTIG

Como arquiteto molecular a trabalhar num estaleiro de construção atómico, precisa de ser capaz de construir o esqueleto de carbono do seu projeto, e não apenas decorá-lo com átomos estrangeiros. Existem dezenas de formas diferentes de o fazer e, nesta secção e na seguinte, irei apresentar-lhe apenas duas, para lhe dar uma ideia do que está disponível.

Um ponto secundário é que, ao longo da química, encontrará reações designadas por nomes próprios, em reconhecimento dos químicos que as inventaram ou desenvolveram. Um exemplo é a reação de Wittig, assim chamada em honra do químico alemão Georg Wittig (1897–1987; Prémio Nobel de 1979). Esta reação é usada para substituir o átomo de oxigénio de um grupo CO numa molécula por um átomo de carbono, de modo que aquilo que começa por ser decoração passa a fazer parte de uma rede crescente de átomos de carbono.

Precisa de saber que a fosfina,  $\text{PH}_3$ , (1), o primo fosforado da amónia,  $\text{NH}_3$ , é uma base (Reação 2). Quando aceita um protão, transforma-se no ião  $\text{PH}_4^+$ . Os átomos de H nesse ião podem ser substituídos por outros grupos de átomos. Uma substituição que nos interessará é aquela em que três dos átomos de H foram substituídos por anéis de benzeno e o átomo de H restante foi substituído por  $-\text{CH}_3$ . O ião resultante é (2). Na presença de uma base, como o ião  $\text{OH}^-$ , o grupo  $-\text{CH}_3$  pode ser induzido a libertar um dos seus protões, fazendo com que o ião positivo se torne a molécula neutra, (3). Note que existe uma carga parcial positiva no átomo de P e uma carga parcial negativa no átomo de C do grupo  $\text{CH}_2$ . A presença dessa carga parcial negativa sugere que a espécie pode atuar como um nucleófilo (Reação 15), um procurador de carga positiva, sendo o grupo  $\text{CH}_2$  a cabeça caçadora de carga do míssil.



Observemos o que acontece quando (3) ataca uma molécula com um grupo CO, especificamente (4): talvez queira fazer brotar uma cadeia de carbono a partir do anel e pretenda começar por substituir o átomo de O por um átomo de C. Se examinar atentamente a molécula, verá que o átomo de O sugou parte da nuvem eletrónica do átomo de C vizinho. Como resultado, a carga positiva do núcleo de carbono transparece através da nuvem eletrónica empobrecida e atua como um farol de orientação para a carga negativa no grupo CH<sub>2</sub> do míssil fosforado que chega. À medida que observamos ([Figura 21.1](#)), vemos a nuvem eletrónica salientar-se a partir do grupo CH<sub>2</sub>, estender-se em direção ao núcleo de carbono e formar uma ligação carbono-carbono.



Conseguiu aquilo que pretendia: uma cadeia lateral de carbono ligeiramente mais longa. Mas existe muita bagagem ligada a ela. É preciso livrar-se dessa bagagem e aparar a cadeia lateral até restarem apenas os átomos de C. A genialidade do procedimento de Wittig está no facto de a própria molécula se aparar.

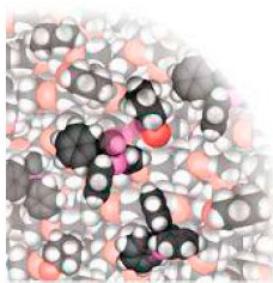


FIG. 21.1 Unindo duas moléculas

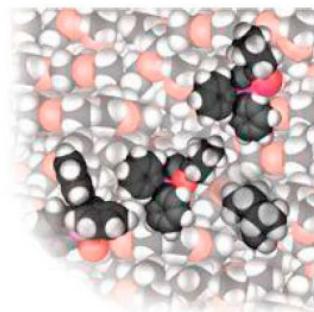


FIG. 21.2 Livrando-se do fardo

Continuemos a observar a molécula recém-formada ([Figura 21.2](#)). Vemos que, quando a nova ligação carbono-carbono se forma, a carga positiva do átomo de P é aproximada da carga negativa que está agora no átomo de O. Observamo-las a unirem-se rapidamente para formar uma ligação fósforo-oxigénio, completando assim um anel de quatro membros. Por razões relacionadas com a forma como as nuvens eletrónicas se podem organizar em torno dos átomos, anéis de seis membros, como o do benzeno, são razoavelmente estáveis, mas anéis de quatro membros, como aquele que acabámos de ver formar-se, existem sob tensão, porque a nuvem eletrónica não consegue ajustar-se à posição ideal para a formação de ligações. Contudo, o anel tensionado pode aliviar-se reorganizando os seus eletrões.

Assistimos então a algo extraordinário. Os eletrões do anel entram em convulsão e expulsam todo o átomo de P e a sua bagagem, que inclui o átomo de O da molécula original. Este é um tema recorrente na química orgânica: a ligação fósforo–oxigénio é tão forte que os átomos de P podem ser usados para arrancar átomos de O das moléculas, de forma semelhante a como bases fortes podem ser usadas para arrancar protões.

Depois de perceber o que está a acontecer, deverá conseguir ver como construir moléculas mais complexas. Como viu, o átomo de C que substituiu o átomo de O é fornecido pelo composto de fósforo. Assim, se começar com um composto de fósforo que tenha, no lugar do grupo  $\text{CH}_2$ , um grupo mais elaborado, então esse grupo mais elaborado substituirá o átomo de O. O seu negócio de construção está agora bem encaminhado para ser capaz de edificar redes complexas de carbono por encomenda, exatamente como pretendia.

## REAÇÃO 22

---

### Oportunidades de Interligação A REAÇÃO DE FRIEDEL–CRAFTS

Na reação final desta parte, vou ajudá-lo a expandir a sua capacidade de usar o nosso conjunto de ferramentas para construir uma rede de átomos de carbono. A reação de que falo aqui é apenas uma entre muitas que poderia ter escolhido e dar-lhe-á alguma percepção da forma como os químicos orgânicos constroem as suas arquiteturas intrincadas. Foi concebida em 1877 pelo químico francês Charles Friedel (1832–1899) e pelo químico americano James Crafts (1839–1917). Existem dois tipos de reação de Friedel–Crafts: chamarei Tipo 1 e Tipo 2. O segundo é mais importante, mas o primeiro é um pouco mais simples e tratarei dele em primeiro lugar.

**Nota pedante.** O nome técnico do Tipo 1 é alquilação e o do Tipo 2 é acilação. O Tipo 1 usa um cloreto de alquilo; o Tipo 2, um cloreto de acilo.

#### Tema...

Numa reação de Friedel–Crafts do Tipo 1, o objetivo é ligar um grupo de átomos de C, como [\(1\)](#), a um anel de benzeno ou a uma molécula relacionada. A estratégia consiste em gerar um eletrófilo poderoso (Reação 16), característico do grupo de átomos que se pretende ligar, que irá procurar regiões de elevada densidade de nuvem eletrónica na molécula-alvo de benzeno. A tática envolve tomar o grupo que se quer ligar em combinação com um átomo de cloro, Cl, como em [\(2\)](#), e depois encontrar outro composto, de natureza quase dentista, que extraia o átomo de Cl como um ião  $\text{Cl}^-$ . Essa extração deixará para trás um ião hidrocarbonado com carga positiva, faminto por carga oposta e, portanto, capaz de atuar como eletrófilo.



O procedimento de Friedel-Crafts usa cloreto de alumínio,  $\text{AlCl}_3$ , (3), para desempenhar esse papel de “dentista”. Ele é regenerado ao longo da reação, pelo que está presente como catalisador (Reação 11). Quando se examina esta molécula, vê-se que, embora os seus átomos de Cl sejam ricos em eletrões, o átomo de alumínio, Al, tem uma quota muito escassa deles, e a carga positiva do seu núcleo transparece. Além disso, a molécula é plana e existe bastante espaço para que os átomos de Cl se afastem de qualquer átomo intruso que se aproxime, abrindo assim espaço para a sua ligação ao átomo de Al. Estas características implicam que (3) pode atuar como um ácido de Lewis, um aceitador de pares de eletrões (Reação 9), usando a sua ligação ao átomo que chega para o extraír da sua molécula-mãe.



Vejamos o que acontece quando o cloreto de alumínio e o composto clorado são adicionados ao benzeno ([Figura 22.1](#)). Observamos a molécula catalisadora de alumínio colidir com a molécula reagente (2). O átomo de Al, pobre em eletrões, da molécula de alumínio liga-se à densa nuvem eletrónica em torno

do átomo de Cl de (2) e arranca-o da molécula como um ião  $\text{Cl}^-$ . Ambos se afastam juntos, transformados num ião  $\text{AlCl}_4^-$ . A extração deste átomo permite que o resto da molécula relaxe para uma forma plana, aliviando a compressão causada pelos três grupos  $\text{CH}_3$ . Esse relaxamento ajuda a extração a prosseguir. Nesta fase, vemos que temos um ião positivo, um eletrófilo potente.

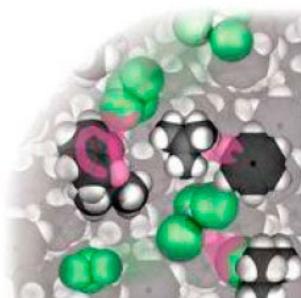


FIG. 22.1 A fixação do carbono

À medida que continuamos a observar, vemos o ião colidir com uma das moléculas de benzeno que o rodeiam. Existe abundante nuvem eletrônica em cada átomo de C do anel, e o ião não tem dificuldade em puxar nuvem eletrônica na direção do seu átomo central de C e formar uma nova ligação carbono-carbono, exatamente como se pretende. Deve notar que um átomo de H ainda permanece ligado ao anel e, por isso, a distribuição favorável da nuvem eletrônica em torno do anel fica perturbada. A molécula não tem dificuldade em expelir esse átomo de H perturbador (na forma de um protão), que pode ligar-se a qualquer base. Num caso, vemos o protão ligar-se a um átomo de Cl pertencente a um ião  $\text{AlCl}_4^-$ , com o resultado de se formar uma molécula de  $\text{HCl}$  e o catalisador ficar livre para catalisar um novo evento reacional noutro ponto da mistura. Com a expulsão do protão, a nuvem eletrônica torna-se contínua em torno do anel. O resultado é um anel de benzeno decorado com uma cadeia lateral carbonada nodosa, exatamente como pretendia.

### ... e Variação

O problema da reação de Friedel-Crafts do Tipo 1 é que o grupo de átomos recém-adicionado injeta eletrões no anel de benzeno ao qual agora está ligado. A nuvem eletrónica no anel intensifica-se e passa a atuar como um farol ainda mais brilhante do que antes para os eletrófilos que espreitam, em atitude predatória, na mistura. A consequência é que o anel é atacado novamente, e um segundo grupo de átomos, possivelmente indesejado, é adicionado por novo ataque eletrofílico.

A reação do Tipo 2 baseia-se numa estratégia engenhosa concebida para evitar que isso aconteça. Suponha que era Friedel ou Crafts: o que faria? Queria adicionar ao anel um grupo de átomos que retirasse nuvem eletrónica do anel, tornando-o menos apetecível para um eletrófilo e, assim, evitando ataques adicionais. Sabe, por outras reações, que um átomo de O é frequentemente um bom sugador de eletrões; por isso, em vez de um simples grupo hidrocarbonado, poderia pensar em usar uma molécula semelhante, mas com um átomo de O algures próximo do átomo de C destinado a formar a nova ligação carbono-carbono. De facto, uma reação de Friedel-Crafts do Tipo 2 usa não [\(2\)](#), mas o reagente contendo oxigénio [\(4\)](#) (a molécula foi simplificada para maior clareza).

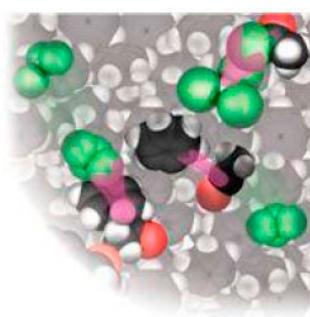


FIG. 22.2 Outro tipo de apego

Encolhemos até ao tamanho molecular e observamos o que acontece durante uma reação do Tipo 2 ([Figura 22.2](#)). Podemos suspeitar que veremos eventos semelhantes, com alterações de detalhe, porque está presente um reagente diferente. E assim é: vemos uma molécula catalisadora de alumínio colidir com [\(4\)](#) e executar a sua habitual “odontologia”: extraí um átomo de Cl como um ião  $\text{Cl}^-$  e afasta-se como um ião  $\text{AlCl}_4^-$ . A extração deixa no

lugar um ião  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , em vez do ião hidrocarbonado presente na reação do Tipo 1. Este ião, com a sua carga positiva largamente centrada no átomo de C, é um eletrófilo. Vemo-lo procurar um anel de benzeno e formar uma ligação carbono-carbono. Tal como antes, o anel não tolera que o átomo de H permaneça ligado, pelo que expulsa um protão para um ião  $\text{AlCl}_4^-$  próximo, regenerando assim a molécula catalisadora. Observamos que o grupo  $\text{CH}_3\text{CO}$  fica agora ligado ao anel, o que é quase aquilo que pretendia.



Digo quase porque ainda está presente o átomo de O introduzido para garantir que a reação pare nesta fase, retirando eletrões ao anel de benzeno e inibindo novos ataques eletrofílicos. Talvez queira que ele permaneça como parte da arquitetura. Se não, existem várias formas de o eliminar. Viu uma delas na Reação 21, em que um composto de fósforo foi usado para arrancar um átomo de O de uma molécula e substituí-lo por um átomo de C. Em alternativa, poderia remover o oxigénio por meio de uma reação de redução (Reação 4) de algum tipo.

## **PARTE 3**

---

### **|| FAZER A LUZ TRABALHAR**

Há ainda outra ferramenta cuja introdução adiei até agora, porque é tão potente — mais motosserra do que serrote — pois, além de ser capaz de construção delicada, também pode causar danos e matar.

A luz, enquanto portadora de energia, é uma força poderosa para desencadear reações químicas. Para os nossos propósitos, é melhor pensar na luz como um fluxo de partículas chamadas fotões. Cada fotão é um pacote de energia. Imagine manchas de luz vermelha, amarela e azul. A energia de cada fotão depende da frequência e, portanto, da cor da luz: fotões de radiação infravermelha de baixa frequência são pacotes de energia relativamente pequena; fotões de radiação ultravioleta de alta frequência são pacotes de energia abrasadora. Os fotões são como projéteis que mergulham nas moléculas e, se transportarem energia suficiente, estilhaçam ligações, separam átomos das suas moléculas-mãe e arrancam eletrões. Chegou o momento de observar o que a luz é capaz de fazer.

## REAÇÃO 23

---

### Matéria Escura FOTOCROMISMO

Comecemos pela ionização de um átomo: a formação de um ião pela ejeção de um eletrão quando o átomo é atingido por um fotão com energia suficiente. Este tipo de processo está na base do funcionamento das primeiras versões de vidros fotocromáticos, que escurecem quando expostos à luz solar intensa, mais especificamente em resposta ao componente ultravioleta de alta energia da luz solar presente no exterior. Esse tipo de vidro fotocromático era produzido adicionando nitratos de prata e de cobre ao vidro fundido. À medida que o vidro arrefece, formam-se pequenos cristalitos dos sais. Esses cristalitos são demasiado pequenos para dispersar ou absorver luz visível, pelo que o vidro parece transparente.

Agora entramos no vidro sólido e observamos o que acontece quando saímos para o exterior e fotões ultravioleta caem sobre nós como chuva ([Figura 23.1](#)). Vemos um fotão mergulhar no vidro e atingir um ião  $\text{Cu}^+$ . O fotão possui energia suficiente para expulsar um eletrão do ião, formando  $\text{Cu}^{2+}$ . Observamos o eletrão ejetado a deslocar-se através do sólido. Quase imediatamente, porém, é capturado por um ião  $\text{Ag}^+$ , convertendo-o num átomo de prata, Ag. (Recordese que Ag é o símbolo químico da prata, do latim *argentum*.) A luz solar induziu uma reação de oxidação-redução, uma reação de transferência de eletrões (Reação 5). À medida que continuamos a observar, vários átomos de Ag agrupam-se, formando um ponto microscópico de prata metálica. Estes pequenos agregados atuam como minúsculas persianas que bloqueiam parte da luz que atravessa o vidro, e a imagem fica atenuada.

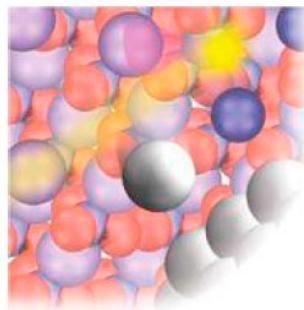


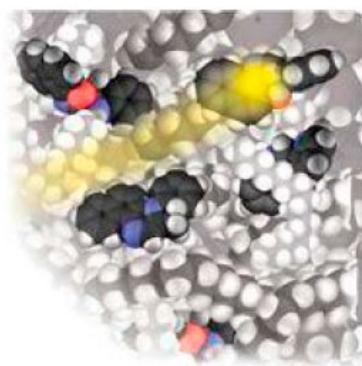
FIG. 23.1 Cobre reduzindo a prata

Os agregados de átomos sobrevivem por um curto período, mas acabam inevitavelmente por se desfazer e libertar o eletrão adicional de volta ao sólido. Este encontra o caminho até à carga dupla positiva fortemente atrativa de um ião  $\text{Cu}^{2+}$  e liga-se a ele, recriando assim o ião  $\text{Cu}^+$  original. No entanto, se permanecer no exterior sob a luz solar, os processos de ionização e de formação de átomos de Ag continuam, e os seus óculos mantêm-se escurecidos. Só quando regressa ao interior e a radiação ultravioleta deixa de o atingir é que os processos de ionização cessam, e o vidro volta a tornar-se totalmente transparente.

Um problema deste tipo de vidro fotocromático é que, como o material ativo está distribuído por todo o vidro, as regiões espessas escurecem mais do que as regiões finas. Os óculos de sol modernos são normalmente feitos de plástico (policarbonatos), e as espécies fotocromaticamente ativas são moléculas orgânicas dispersas numa película fina aplicada uniformemente à superfície da lente.

Um material fotoativo baseia-se em compostos chamados spiropiranos, (1), nome que reflete a sua forma torcida. Como pode ver, no estado de repouso da molécula existem duas regiões de nuvem eletrónica, cada uma ocupando o seu próprio território em partes diferentes da molécula. Observe agora o que acontece quando é absorvido um fotão ultravioleta energético (Figura 23.2). O fotão mergulha na nuvem eletrónica como um asteroide a salpicar um oceano. Ele expulsa parte da nuvem da região onde esta atua como cola entre dois átomos e mantém a molécula rigidamente na sua forma em espiral. Com essa ligação enfraquecida, a molécula torce-se em torno da ligação

sobrevivente e torna-se mais ou menos plana. Com todos os átomos no mesmo plano, as nuvens eletrónicas podem fundir-se, e uma única nuvem espalha-se pela molécula. Quando os eletrões estão distribuídos por uma região ampla, podem ser excitados pelos fotões de energia muito mais baixa da luz visível. Se absorverem de forma relativamente uniforme em todas as frequências da luz visível, a visão fica acinzentada. Se absorverem de forma suave apenas nas frequências azul e verde, então a imagem fica atenuada, mas com um tom acastanhado.



**FIG. 23.2** Desfazendo o torção

## REAÇÃO 24

---

### Atmosferas Irritantes FOTOQUÍMICA ATMOSFÉRICA

O problema do smog (nevoeiro poluente fotoquímico) gerado fotoquimicamente começa no interior dos motores de combustão interna, onde, às altas temperaturas existentes nos cilindros de combustão e no coletor de escape quente, moléculas de azoto e moléculas de oxigénio se combinam para formar monóxido de azoto, NO. Quase imediatamente após a sua formação, e quando os gases de escape se misturam com a atmosfera, parte do NO é oxidado ao gás castanho, pungente e quimicamente agressivo, dióxido de azoto, NO<sub>2</sub>, (1).

Precisamos de observar o que acontece quando uma destas moléculas de NO<sub>2</sub> é exposta aos fotões ultravioleta energéticos da luz solar ([Figura 24.1](#)). Vemos um fotão atingir a molécula e provocar um tremor convulsivo da sua nuvem eletrónica. No breve instante em que a nuvem eletrónica se afasta de uma das regiões de ligação, um átomo de O escapa, deixando para trás uma molécula de NO. Continuamos agora a observar o átomo de O libertado. Vemo-lo colidir com uma molécula de oxigénio, O<sub>2</sub>, e ligar-se a ela para formar ozono, O<sub>3</sub>, (2). Este ozono forma-se ao nível do solo e é irritante; o ozono presente na estratosfera é um escudo ultravioleta benigno. Mantenha agora o olhar na molécula de ozono. Num caso, vemo-la colidir com uma molécula de NO, que arranca um dos átomos de O do ozono, formando NO<sub>2</sub> e permitindo que o O<sub>3</sub> reverta a O<sub>2</sub>.

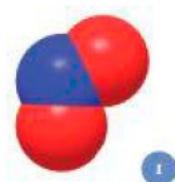




FIG. 24.1 Formação e destruição do ozono

Nota pedante. A formação de  $O_3$  a partir de  $NO_2$  e  $O_2$ , o primeiro destes processos, domina quando a concentração de  $NO_2$  é cerca de três vezes superior à de NO. A eliminação do ozono destrutivo e irritante ao nível do solo por ação do NO, o segundo tipo de processo, é dominante quando as concentrações de  $NO_2$  e NO se invertem, ficando o NO mais abundante do que o  $NO_2$ .

Outro destino possível do  $NO_2$  é reagir com oxigénio e com qualquer combustível hidrocarbonado não queimado, bem como com os seus fragmentos, que escaparam para a atmosfera. Podemos observar isso também quando o ar contém fragmentos sobreviventes de moléculas de combustível hidrocarbonado ([Figura 24.2](#)). Estão envolvidos muitos pequenos passos, que ocorrem a uma grande variedade de velocidades. Suponhamos que algum combustível não queimado escapa sob a forma de moléculas de etano,  $CH_3CH_3$ , [\(3\)](#). Embora o etano não esteja presente na gasolina, um radical  $CH_3CH_2\cdot$  (Reação 12) teria sido formado durante a sua combustão e depois combinado com um átomo de H no tumulto de reações que aí ocorrem.

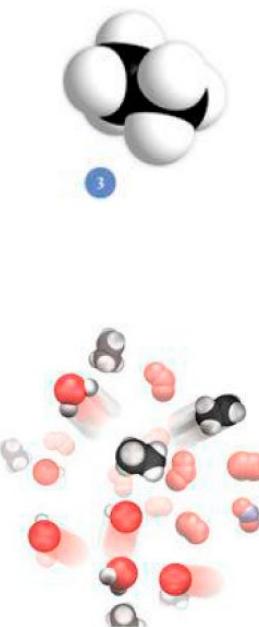


FIG. 24.2 Participação em hidrocarbonetos

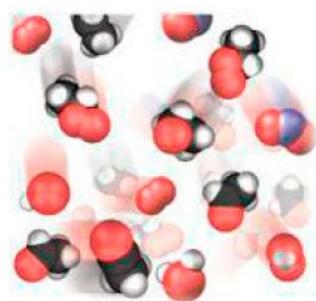


FIG. 24.3 Propagação radical

Já sabe que pequenos e agressivos átomos de O espreitam no ar ensolarado rico em NO<sub>2</sub>. Apanhamos um desses atos venenosos: numa colisão com uma molécula de H<sub>2</sub>O, extraem um átomo de H, formando assim dois radicais ·OH. Os dois radicais separam-se rapidamente, e vemos um deles colidir com uma molécula de etano e fugir com um átomo de H, tendo-se tornado novamente H<sub>2</sub>O. A colisão deixou a molécula de etano sob a forma do radical CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>·</sup>.

Mantemos agora os olhos neste radical, pois ele irá crescer até se tornar um componente significativo do smog (nevoeiro poluente fotoquímico) (Figura 24.3). Está rodeado por moléculas de oxigénio e, muito rapidamente, colide com uma delas e liga-se

a ela. Não demora muito até que este novo radical embata numa molécula de NO que se encontra à espreita no ar poluído. Na colisão, o NO extrai um átomo de O e afasta-se como NO<sub>2</sub>, deixando o radical com menos um átomo de O. Este novo radical colide quase de imediato com uma molécula de oxigénio, que corta um átomo de H e parte como o radical HO<sub>2</sub>· para causar mais danos noutros locais. A molécula que fica para trás, CH<sub>3</sub>CHO, tem uma vida curta, pois está rodeada por inimigos radicais. Em particular, o radical ·OH produzido numa etapa anterior ainda se encontra por perto ou desliza para a cena a partir da sua formação noutro ponto. Na colisão inevitável, o radical ·OH extrai um átomo de H e afasta-se como H<sub>2</sub>O. Isso deixa para trás mais um radical, CH<sub>3</sub>CO.

Como a maioria dos radicais, este recém-formado é altamente reativo e quase de imediato forma uma ligação com as moléculas de oxigénio que o rodeiam e o bombardeiam com colisões ([Figura 24.4](#)). O resultado é mais um radical. Perto, vemos uma molécula de NO<sub>2</sub>, que é ela própria um radical. Observamo-los colidir e unir-se rapidamente para formar o composto conhecido como PAN, ([4](#)) (nitrato de peroxy-acetilo). A cadeia de reações termina. O PAN é altamente solúvel em água e em humidade e é um dos principais irritantes oculares do smog fotoquímico.



FIG. 24.4 Formação irritante

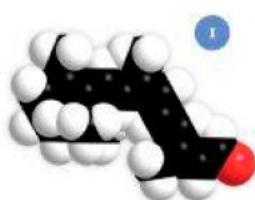
## REAÇÃO 25

---

### Ver a Luz VISÃO

Chegamos agora a esse sentido extraordinário e maravilhoso: a visão. Entre o objeto observado e o foco da sua imagem na retina do olho decorre uma grande quantidade de processos físicos e fisiológicos, mas a interface da imagem com o cérebro é fotoquímica. Cerca de 57% dos fotões que entram no olho atingem a retina; os restantes são dispersos ou absorvidos pelo fluido ocular, o líquido que preenche o olho e ajuda a manter a sua forma.

É preciso saber que os bastonetes e cones, os receptores físicos distribuídos pela retina, contêm uma molécula chamada retinal, (1), que está ancorada a uma proteína, a opsina, formando o agregado conhecido como rodopsina. É aqui que ocorre o ato primário da visão, no qual essa rodopsina absorve um fotão. A rodopsina é o receptor primário da luz em todo o reino animal, o que indica que a visão surgiu muito cedo na história evolutiva, sem dúvida devido ao seu enorme valor para a sobrevivência. A título de curiosidade, uma molécula de retinal assemelha-se a metade de uma molécula de caroteno, uma das moléculas que contribuem para a cor das cenouras, razão pela qual existe uma ligação pelo menos apócrifa entre comer cenouras e melhorar a visão.



Coloquemo-nos, quase literalmente, olho no olho, e observemos o que acontece quando uma molécula de retinal no seu olho absorve um fotão que pode ter refletido desta página enquanto a lê ([Figura 25.1](#)). Indiquei a forma da molécula de opsina por fitas que mostram, de modo geral, onde se situam os

seus numerosos átomos. O fotão atravessa a pupila, percorre o fluido ocular e mergulha no ponto quente do retinal na rodopsina. Vemo-lo agitar a nuvem eletrónica da longa cadeia de átomos de carbono na cauda da molécula de retinal. Essa agitação afrouxa momentaneamente o carácter de ligação dupla das ligações entre os átomos, e a molécula salta para uma nova forma, com a cauda de carbono agora esticada.

A tempestade na nuvem eletrónica dissipa-se e todas as ligações são restauradas, mas agora a molécula de retinal fica presa na sua nova forma. A cauda recém-endireitada faz com que a molécula pressione as espiras da grande molécula de opsina que a envolve. Essa alteração envia um impulso de potencial elétrico ao longo do nervo ótico e até ao córtex visual, onde é interpretado como um sinal e incorporado na teia de acontecimentos a que chamamos visão.

O estado de repouso original da molécula de retinal é restaurado por uma série de eventos químicos, em última análise alimentados pelo metabolismo dos alimentos que ingere (Reação 27). Não entrarei em pormenores, porque rebobinar o retinal para que possa responder novamente envolve muitas etapas com enzimas. Em resumo, a molécula de retinal esticada contorce-se para fora do seu alojamento na molécula de opsina. Depois, uma enzima agarra-a e dobra-a de volta à sua forma original. Por fim, é devolvida ao seu lugar, pronta para responder de novo.

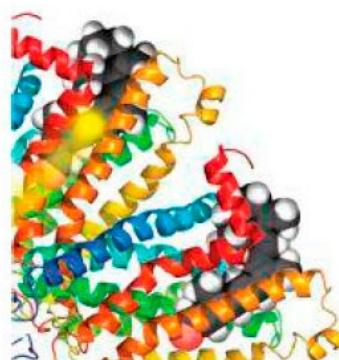


FIG. 25.1 O principal ato visual

## REAÇÃO 26

---

### Química Verde FOTOSSÍNTESE

Cada metro quadrado da Terra recebe até 1 kW de radiação solar, sendo a intensidade exata dependente da latitude, da estação do ano, da hora do dia e das condições meteorológicas. Uma fração significativa desta energia é aproveitada pelo processo quase mágico que conhecemos como fotossíntese, no qual a água e o dióxido de carbono são combinados para formar hidratos de carbono. Assim, a partir do ar e impulsionada pela luz solar, a vegetação produz vegetação. Essa nova vegetação está no início da cadeia alimentar, pois o seu metabolismo é usado para forjar proteínas e, nos nossos cérebros, para alimentar a imaginação. Provavelmente não existe reação química mais importante na Terra.

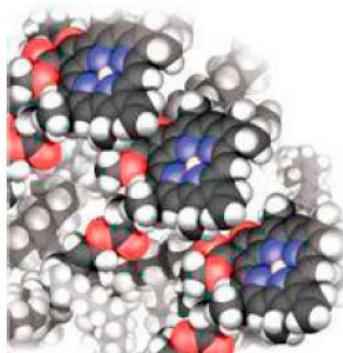
Uma grande proporção da radiação solar é absorvida pela atmosfera. As moléculas de ozono e de oxigénio absorvem grande parte da radiação ultravioleta, e as moléculas de dióxido de carbono e de água absorvem parte da radiação infravermelha. Como resultado, plantas, algas e algumas espécies de bactérias têm de se contentar com aquilo que atravessa a atmosfera e evoluíram aparelhos que captam sobretudo radiação visível. As formas iniciais destes organismos encontraram, quase por acaso, uma forma de usar a energia da radiação visível, que chega em pacotes a que chamamos fotões, para extrair átomos de hidrogénio das moléculas de água e usá-los, juntamente com dióxido de carbono, para construir moléculas de hidratos de carbono, que incluem açúcares, celulose e amido.

O oxigénio que sobra da cisão da água para obter hidrogénio foi inicialmente desperdiçado. A maior parte do oxigénio atualmente presente na atmosfera foi gerada e é mantida pela fotossíntese desde que a Natureza tropeçou neste processo, há cerca de 2 mil milhões de anos, provocando assim a primeira grande poluição. Essa poluição, de forma tipicamente descuidada,

totalmente irrefletida e não planeada da Natureza, acabou por se revelar de enorme vantagem para nós.

A fotossíntese começa no organelo (um componente da célula) conhecido como cloroplasto, pelo que é necessário explorar o seu interior para compreender o que se passa. Irei concentrar-me na captação da luz e nas reações luminosas que a acompanham. Aquilo que se segue — as chamadas reações obscuras, nas quais a energia captada é usada para ligar moléculas de CO<sub>2</sub> e formar hidratos de carbono — é controlado de forma altamente complexa por enzimas. Por mais fascinante que seja, é demasiado intrincado para constituir aqui uma boa narrativa.

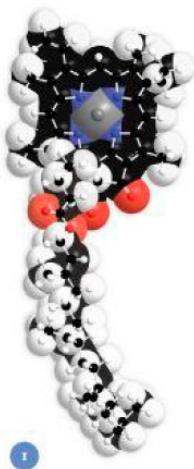
A primeira coisa que notamos ao penetrarmos num dos muitos cloroplastos de uma célula é um conjunto de radiotelescópios. Bem, não são realmente radiotelescópios, mas desempenham uma função semelhante de recolha de radiação. São os chamados complexos de captação de luz, cada um constituído por muitas moléculas de clorofila associadas a uma grande molécula proteica. As moléculas de clorofila são as antenas que captam a energia incidente e nos ligam ao Sol ([Figura 26.1](#)). Dispersas entre elas encontram-se moléculas como o caroteno (mencionado na Reação 25), que também respondem aos fotões incidentes e ajudam a capturar a sua energia. As moléculas de caroteno apresentam geralmente vários tons de amarelo, e tornamo-nos visualmente conscientes da sua presença nas folhas quando as mais frágeis moléculas de clorofila se degradam no outono.



**FIG. 26.1** O conjunto de antenas

Associadas às antenas de clorofila estão assembleias de tipo fabril conhecidas como centros de reação, onde decorre o trabalho preliminar de construção dos hidratos de carbono, usando a energia fornecida pela clorofila do “telhado”. A eficiente associação entre o complexo de captação de luz e o centro de reação é conhecida como fotossistema.

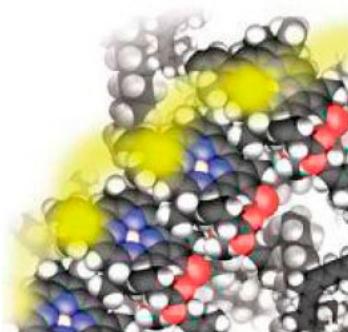
Uma molécula de clorofila é grande, intrincada e frágil. Observemo-la, (1). Vemos que tem a forma de um girino, com uma grande cabeça plana e uma longa cauda hidrocarbonada. A grande cabeça plana tem um aspetto semelhante ao de outras moléculas importantes, incluindo a hemoglobina transportadora de oxigénio do nosso sangue e a mioglobina que armazena oxigénio nos músculos. A Natureza, como é habitual, é altamente económica e, uma vez estabelecido um desenho viável, reutiliza-o repetidamente. Existe um átomo importante no centro do anel: na clorofila é um átomo de magnésio, Mg (na hemoglobina e na mioglobina é ferro). Este átomo encaixa confortavelmente na cavidade central e ajuda a manter o anel plano e rígido, apesar dos vigorosos eventos eletrónicos que ocorrem à sua volta.



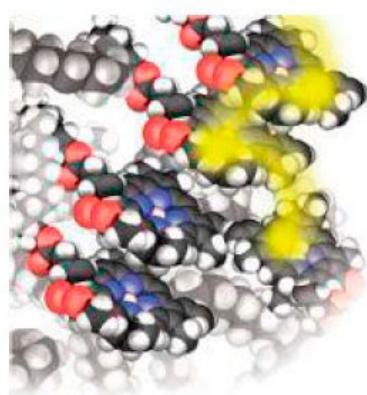
Observaremos agora o que acontece quando um fotão vermelho ou azul atinge uma molécula de clorofila ([Figura 26.2](#)). Os fotões verdes não têm a energia adequada para serem absorvidos e simplesmente são refletidos, razão pela qual a vegetação parece verde quando a clorofila ainda está presente.

O fotão incidente agita a nuvem eletrónica de uma molécula de clorofila, que se torna, por breves instantes, a residência da

energia que chega. Essa energia é como uma batata quente. Vemo-la ser rapidamente lançada para uma molécula de clorofila vizinha e depois para outra. Num piscar de olhos (em unidades mais convencionais, em cerca de um décimo de bilionésimo de segundo), a energia salta entre cerca de mil moléculas. Ao ser transmitida rapidamente de molécula em molécula, a energia evita degradar-se em vibração molecular (calor) ou ser novamente emitida como um fotão, preservando-se para realizar o seu trabalho de síntese.



**FIG. 26.2** Captura de energia



**FIG. 26.3** Despejo de energia

A batata quente chega finalmente à fábrica: o próprio centro de reação. Cai sobre um par de moléculas de clorofila, agita as suas nuvens eletrónicas e depois migra para uma molécula estreitamente relacionada, que é essencialmente uma molécula de clorofila sem o átomo central de Mg ([Figura 26.3](#)). A energia fica agora armazenada em segurança e pode ser usada para a

construção, impulsionando uma sequência de transferências de protões e reações de oxidação-redução, organizadas e controladas por enzimas.

## PARTE 4

---

### CONSTRUIR POR DESÍGNIO

Já tem o conjunto de ferramentas e montou a oficina; e quanto à construção propriamente dita? Viu várias das técnicas que os químicos utilizam para construir formas de matéria, muitas das quais nunca existiram antes na Terra e algumas, possivelmente, não existem em mais lado nenhum. Mas as técnicas são apenas ferramentas e equipamentos; só se tornam úteis quando são colocadas ao serviço da construção de algo. Nesta secção final, irei guiá-lo através de um projeto de construção que utiliza as ferramentas que descrevi e, apenas ocasionalmente, recorre a algumas ferramentas especializadas para alcançar um objetivo específico. Não estarão envolvidos novos princípios, apenas uma aplicação ligeiramente diferente dos mesmos.

Descreverei dois tipos de projeto. O primeiro revela a astúcia da Natureza, ilustrando como, ao longo de apenas alguns milhares de milhões de anos, ela tropeçou de forma inconsciente e cega em estratégias de uma subtileza extraordinária. Depois mostrarei como os químicos humanos, pessoas comuns que estão gradualmente a adquirir grande subtileza, realizam construções — no seu caso, com intenção e com um alvo bem definido em mente. Em alguns casos, procuram apenas aumentar a reserva terrestre de um determinado composto, tornando-o mais barato ou mais abundante para que possa ser utilizado mais amplamente. Noutros, procuram melhorar aquilo que a Natureza já forneceu e que satisfaz os seus próprios requisitos, mas que necessita de modificação para uma aplicação humana específica.

## REAÇÃO 27

---

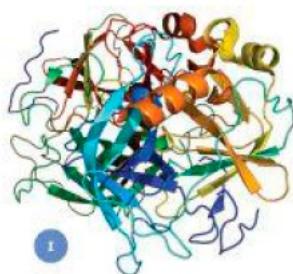
### Alimento para Pensar AÇÃO ENZIMÁTICA

A Natureza faz uso das ferramentas que tenho vindo a desenvolver, e fá-lo de forma extraordinária e subtil. Afinal, teve cerca de quatro mil milhões de anos para encontrar soluções para problemas com os quais os químicos humanos se esforçam seriamente há apenas um século ou pouco mais. A maioria das reações que ocorrem nos organismos — incluindo em si — é controlada por proteínas chamadas enzimas (um nome derivado das palavras gregas para “no fermento”, como na levedura). As enzimas são catalisadores biológicos (Reação 11) extraordinariamente específicos e altamente eficazes na sua função. Uma destas moléculas complexas pode servir como o mais humilde soldado raso no exército de reações que decorrem dentro de si, com um papel tão simples como cortar a ligação entre dois grupos específicos de átomos numa molécula-alvo.

Como a sua função pode ser altamente específica, as moléculas enzimáticas precisam de ser grandes: têm de reconhecer a molécula sobre a qual atuam, atuar sobre ela e depois libertá-la para poderem atuar novamente. Assim, têm de integrar várias funções numa só estrutura. Como verá, as enzimas são o culminar da cegueira funcional: apalpam o que as rodeia para identificar o seu substrato, a espécie sobre a qual podem atuar. A vida é, em última análise, progresso químico cego guiado pelo tato.

Vou apresentá-lo a um grupo particular de enzimas, as proteases, e concentrar-me num exemplo desse grupo, a quimotripsina. Uma protease é uma traidora à sua própria espécie: é uma proteína que degrada outras proteínas. Desempenha naturalmente um papel na digestão, mas o seu alcance é muito mais vasto. Uma protease permite que um espermatozoide afortunado coma a parede celular de um óvulo e assegure a sua, pelo menos temporária, imortalidade. Outra facilita a coagulação do sangue para travar hemorragias potencialmente fatais.

A própria quimotripsina é uma enzima secretada pelo pâncreas para o intestino, onde dá um contributo essencial para o processo digestivo. O seu nome deriva, de forma algo indireta, das palavras gregas para fluido animal, um humor corporal, e para esfregar, pois era obtida como um fluido por fricção do pâncreas. É uma molécula de dimensão apreciável, (1), uma longa e emaranhada fiada de pérolas (os aminoácidos, na imagem que adotei na Reação 14), constituída por 241 pérolas ligadas por ligações peptídicas, as ligações -CONH- que descrevi na Reação 14. Nesta fase estou a mostrar-lhe apenas a forma geral da molécula, não as suas centenas de átomos individuais.



Quando é inicialmente produzida no pâncreas, a cadeia é mais longa, com 245 pérolas. Nessa fase é mais adormecida do que traidora, porque essas pérolas adicionais distorcem a cadeia embaralhada e inibem a sua função. Trata-se de uma precaução inconscientemente sábia da Natureza, pois, se a enzima estivesse ativa, começaria a consumir as células que a produziram. Talvez versões mais antigas o fizessem, mas a seleção natural ter-se-ia encarregado rapidamente de garantir que tais seres não sobrevivessem para se reproduzir.

Quando a quimotripsina pinga para o intestino delgado, outra enzima trabalhadora corta as quatro pérolas ofensivas e divide a cadeia restante em três fragmentos de comprimentos 13, 97 e 131; todo o conjunto pode então dobrar-se na sua forma ativa, que é quase esférica. A esfera está densamente compactada com pérolas, como se uma verdadeira fiada de pérolas tivesse sido enrolada num novelo. Se atravessasse a esfera de um lado ao outro, encontraria até cerca de dez pérolas. A esfera é também robusta, com muitas ligações fortes enxofre-enxofre que ajudam a manter a forma e a resistir à turbulência da vida no seu intestino.

Existem, tal como em todas as proteínas, grandes números de interações razoavelmente fortes entre as pérolas que ajudam a manter a precisão da forma e a garantir que certas pérolas, apesar de estarem afastadas ao longo da cadeia, são de facto aproximadas na molécula dobrada. Nesta forma, a quimotripsina é ativa e pode dedicar-se à sua tarefa de digerir proteínas.

Preciso de dizer uma palavra sobre a natureza destas interações, pois desempenharão um papel importante no que se segue. A interação a que me refiro chama-se ligação de hidrogénio. Em virtude do seu tamanho diminuto, um átomo de hidrogénio pode situar-se entre dois outros átomos do tipo adequado — para os nossos propósitos, átomos de O ou de N — e uni-los de forma semelhante a um botão de pressão que prende duas peças de tecido. As ligações de hidrogénio são muito mais fracas do que as ligações químicas comuns, mas suficientemente fortes para contribuir de modo substancial para a forma e a função das moléculas enzimáticas.

## Tesouras

A quimotripsina é um bisturi, não um machado. Não esmaga nem corta indiscriminadamente todas as proteínas que encontra na mistura de matéria que passa do estômago para o intestino; seleciona cuidadosamente os seus alvos. Ela corta ligações peptídicas que se encontram junto de três pérolas vizinhas de um certo tipo; uma característica comum a todas elas é que as suas moléculas possuem apêndices notavelmente planos, como em [\(2\)](#). Existe uma região próxima da superfície de uma molécula de quimotripsina, e perto do seu centro ativo, que tem uma forma semelhante e na qual essas três regiões planas contíguas se encaixam perfeitamente. Quando ali se acomodam, uma ligação peptídica específica é trazida para a zona de perigo.



Outra molécula, a tripsina, também é produzida e secretada pelo pâncreas e tem uma função semelhante à da quimotripsina, mas reconhece pérolas que possuem cadeias laterais eletricamente carregadas; em conjunto, as duas enzimas conseguem infligir danos consideráveis às proteínas que ingeriu.

Esse dano consiste em fragmentar a fiada de pérolas por hidrólise das ligações entre elas. Viu exatamente o mesmo processo na Reação 17, onde referi que estas ligações resistentes exigem condições verdadeiramente vigorosas, como fervura durante horas em ácido. De algum modo, o seu corpo precisa de alcançar os mesmos resultados no ambiente muito mais benigno do seu intestino. De facto, a quimotripsina é extraordinariamente eficaz a promover esta reação, acelerando-a em comparação com os processos laboratoriais comuns por um fator de cerca de mil milhões, apesar de a temperatura ser apenas a amena temperatura corporal de 37 °C. Preciso de lhe mostrar como o faz. Verá que mobiliza várias ferramentas da oficina da química: utiliza ataque nucleofílico (Reação 15), catálise ácida (Reação 17) e catálise básica (Reação 18). Tal como na catálise comum (Reação 11), encontra uma forma de reduzir a energia necessária para desencadear a reação, permitindo que o processo ocorra à temperatura do corpo, em vez de em ácido em ebulação.

## Motoserras

A partir deste ponto, acompanhe-me enquanto descemos com cautela até ao seu intestino pós-prandial, encolhemos e observamos a ação à medida que uma molécula de quimotripsina se aproxima discretamente de um fragmento do almoço de hoje, sob a forma de uma molécula de proteína. A partir de agora, preciso de reconhecer as personalidades químicas individuais das

pérolas e chamá-las pelos seus nomes reais. Já sabe que, na verdade, são fragmentos de aminoácidos. Não são aminoácidos completos, porque alguns dos seus átomos foram usados para formar as ligações peptídicas entre eles. O que resta chama-se resíduo. Isto é, cada pérola é um resíduo de aminoácido, mais formalmente um resíduo peptídico, com uma personalidade química determinada pelos átomos que permanecem depois de formadas as ligações aos seus vizinhos. Cada resíduo é identificado por uma abreviatura do nome do aminoácido de origem e pela sua posição numérica ao longo da cadeia, contada a partir de uma das extremidades.

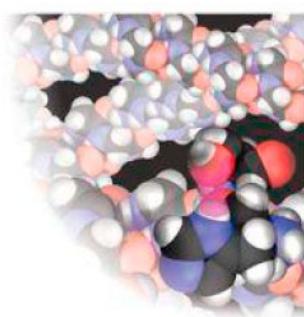
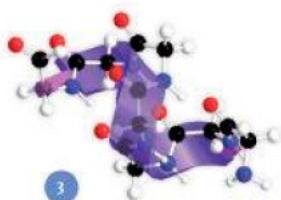


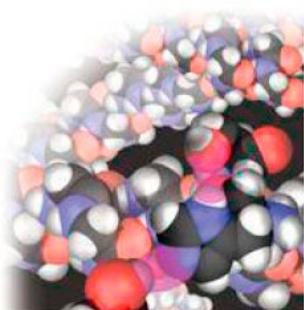
FIG. 27.1 Serina no sítio ativo

Concentramo-nos no coração do centro ativo e, em particular, num resíduo de serina (Ser-195) que aí se encontra ([Figura 27.1](#)). Esta molécula empunha o bisturi, mas não atua sozinha. É auxiliada no corte por outras duas: um resíduo de histidina (His-57) e um resíduo de ácido aspártico (Asp-102) que, embora estejam afastados ao longo da cadeia linear, são trazidos para perto quando a proteína se dobra na sua forma final. Irei simplificar o aspeto da proteína ingerida, removendo os grupos laterais que permitem o seu reconhecimento, [\(3\)](#).

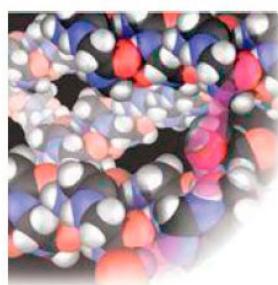


Observamos que o resíduo de histidina formou uma ligação de hidrogénio com o grupo OH do resíduo de serina. Ao fazê-lo, o átomo de H desse grupo é ligeiramente puxado para longe do átomo de O vizinho. Essa tração deixa o átomo de O com uma maior parcela da nuvem eletrónica que forma a ligação oxigénio-hidrogénio. Por outras palavras, a nuvem eletrónica no átomo de O torna-se mais densa, conferindo-lhe uma carga negativa parcial e transformando o átomo de O num nucleófilo eficaz (Reação 15).

Devemos também reparar no resíduo de ácido aspártico que se encontra próximo do resíduo de histidina ([Figura 27.2](#)). Ao observarmos com atenção, vemos que ele exerce uma tração sobre o resíduo de histidina, orientando-o numa posição mais favorável para formar a ligação de hidrogénio com a serina. Isso significa que o caráter nucleofílico do átomo de O do resíduo de serina, que acabei de descrever, é reforçado pela presença do resíduo de ácido aspártico. Resíduos de serina existentes noutras partes da molécula não são afetados desta forma e são nucleófilos tão fracos que são quimicamente inofensivos; apenas a serina profundamente enterrada no centro ativo é ativada deste modo.



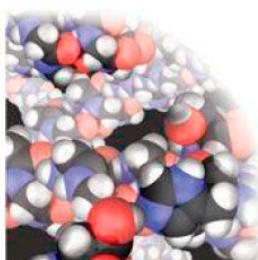
**FIG. 27.2** Ácido aspártico auxiliar



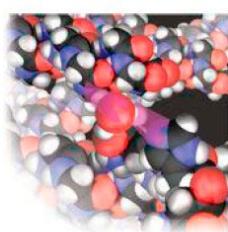
**FIG. 27.3** Serine lança o seu ataque

Observe agora o que acontece quando o resíduo de serina no centro ativo encontra uma ligação peptídica acomodada incautamente mesmo ao seu lado ([Figura 27.3](#)). Ele ataca. O seu átomo de O, rico em eletrões e nucleofílico, deteta a carga positiva parcial do átomo de C do grupo CO na ligação peptídica –CONH–. A nuvem eletrónica estende-se em direção ao átomo de C e forma-se uma ligação carbono–oxigénio. Perante esta invasão, a nuvem eletrónica do grupo CO recua parcialmente para o átomo de O, abrindo espaço para os eletrões que chegam. Preciso de mencionar um pormenor que se revelará importante mais adiante: nesta fase, os átomos estão dispostos nos vértices de um tetraedro em torno do átomo central de C. Guarde apenas esse facto por agora.

De seguida, vemos a nuvem eletrónica no átomo de O do grupo CO avançar novamente. Perante este avanço, ocorre outro recuo ([Figura 27.4](#)). A nuvem eletrónica que formava a ligação carbono–azoto retrai-se para a zona de conforto do átomo de N, e o protão que inicialmente estava ligado ao átomo de O do resíduo de serina acompanha esse movimento. Observamos que o segmento da molécula proteica que termina no átomo de N já não está ligado a nada. Vemo-lo afastar-se para o meio envolvente, onde irá encontrar outra molécula de quimotripsina ou de tripsina e será fragmentado ainda mais.



**FIG. 27.4** A separação está completa



**FIG. 27.5** A catálise básica assume o controlo

## Comer Água

Continuemos a observar, porque ainda há muito a acontecer. Vemos que o espaço deixado pela parte da molécula proteica que desapareceu é imediatamente ocupado por uma das moléculas de água, abundantes no seu intestino. Agora, o resíduo de histidina e o seu colaborador, o resíduo de ácido aspártico, podem voltar a atuar, desta vez concentrando-se numa molécula de H<sub>2</sub>O e preparando-a para ser o seu agente.

O potente átomo de N do resíduo de histidina puxa um dos átomos de H da molécula de água e, tal como o resíduo de serina fizera antes, o átomo de O da molécula de H<sub>2</sub>O adquire uma carga negativa reforçada ([Figura 27.5](#)). O resíduo de histidina continua a puxar, e vemos a molécula de H<sub>2</sub>O dividir-se num protão, que se liga completamente ao sedutor átomo de N, e num ião OH<sup>-</sup>. O ião OH<sup>-</sup> é um nucleófilo poderoso que ataca de imediato a carga positiva parcial no átomo de C do grupo CO e forma mais uma ligação carbono-oxigénio. Observamos a habitual reorganização eletrónica. Como resultado, a parte remanescente da molécula proteica original fica livre, e vemo-la afastar-se, flutuando para ir encontrar o seu destino noutro local.

À medida que o processo de degradação prossegue, os aminoácidos e os fragmentos da cadeia que são libertados podem migrar para outras regiões do corpo, onde serão utilizados para construir outras proteínas, algumas enzimáticas e outras estruturais.

## Comida Rápida

Existe ainda outra característica, mais um contributo para a enorme aceleração da reação, para além do facto de haver simultaneamente catálise ácida e básica a operar no mesmo microambiente do centro ativo. Referi que, em laboratório, é necessário ácido ou base em ebulição para cortar uma ligação peptídica, enquanto no corpo a temperatura é muito mais baixa. A explicação encontra-se noutro aspeto subtil da estrutura da quimotripsina. Para compreender este ponto, é preciso recordar, da Reação 11, que as reações decorrem mais rapidamente se a

barreira energética entre reagentes e produtos for reduzida de algum modo.

Lembre-se de que chamei a atenção para a disposição tetraédrica dos átomos em torno de um átomo de C numa etapa intermédia do primeiro ataque nucleofílico. Se observar com muito cuidado a estrutura da enzima, verá que uma molécula de glicina (Gly-193) e a nossa molécula de serina (a mesma Ser-195) conseguem ambas formar ligações de hidrogénio com uma disposição tetraédrica de átomos na sua proximidade. Assim, como a energia dessa disposição tetraédrica é significativamente reduzida por esta interação, uma temperatura muito mais baixa é suficiente para atingir esse arranjo do que seria na ausência dessas ligações de hidrogénio. Como resultado, a reação prossegue a uma temperatura muito inferior à que seria necessária sem essa estabilização. O seu intestino não precisa de estar em ebulição para que consiga digerir com sucesso.

## REAÇÃO 28

---

### Grandes Desígnios SÍNTESE

Nesta reação final vou mostrar-lhe, apenas nos traços mais gerais, como os químicos constroem o equivalente a uma catedral. Isto é, como sintetizam de raiz uma molécula complicada. O objetivo de uma síntese é pegar num reagente de laboratório razoavelmente acessível e processá-lo — acrescentar partes, remover outras, fechar anéis de átomos, abrir anéis, construir arcobatantes voadores, e assim por diante — até que o composto-alvo tenha sido obtido.

Poder-se-ia adotar a perspetiva de que se deveria começar verdadeiramente do zero, a partir dos próprios elementos, tipicamente hidrogénio, carbono, azoto e oxigénio, e construir a molécula a partir deles. No entanto, isso seria uma perda de tempo e não é crucial para demonstrar a rota sintética, porque é razoável argumentar que já existem muitos métodos para sintetizar os materiais de partida simples a partir do zero, e que o verdadeiro desafio está em construir a molécula intrincada. É um pouco como aceitar que um empreiteiro pode fornecer janelas, tijolos e vigas ao construir uma casa real, e que não é necessário recuar até à areia, à argila e ao minério de ferro de que são feitos para demonstrar que a casa pode ser construída literalmente desde os alicerces. Naturalmente, os materiais de partida numa síntese química moderna podem parecer algo recônditos, mas fique tranquilo: são razoavelmente aceitáveis e adquiríveis junto de fornecedores de reagentes laboratoriais, ou facilmente preparados a partir daquilo que estes fornecem.

Passemos agora à catedral específica na qual me pretendo concentrar. Esse flagelo da humanidade, a malária (“mau ar”), foi introduzido no Novo Mundo no século XV e rapidamente causou a devastação que durante muito tempo — e ainda hoje — aflige milhões de pessoas. Os povos nativos descobriram que um extrato da casca da árvore *quina-quina*, posteriormente classificada como

*Cinchona officinalis*, era uma cura eficaz, tendo em particular salvo a vida da Condessa de Cinchona. Com o tempo, o componente ativo, a quinina, foi identificado e isolado.

Tal é o impacto da malária que, durante o século XIX, foram feitas tentativas desesperadas de sintetizar a partir de materiais presentes no alcatrão de hulha, mas sem sucesso. A abordagem errada de William Perkin e a sua consequente síntese do corante mauveína conduziram, contudo, a outro êxito inesperado e, com o tempo, de enorme importância: a fundação da indústria química.

Uma pressão adicional para encontrar novas fontes surgiu durante a Segunda Guerra Mundial, quando as plantações de Cinchona da Indonésia deixaram de estar acessíveis. Uma rota sintética foi finalmente concebida em 1944 por William von Eggers Doering e Robert Woodward, em Harvard. Abordagens melhoradas foram desenvolvidas pela equipa de Milan Uskokovic na Hoffmann-La Roche, nos EUA (em 1970), e por Gilbert Stork na Universidade de Columbia (em 2001), mas nenhuma destas sínteses intrincadas e, por isso, pouco económicas substituiu a fonte natural. Talvez as reações que encontrou nas secções anteriores o inspirem a descobrir um procedimento simples e económico que, à semelhança de tantas outras descobertas químicas, salve a vida de milhões de pessoas.

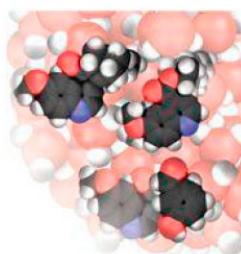


FIG. 28.1 Matérias-primas e produto final

Existem muitos passos engenhosos na síntese de Doering-Woodward, e não farei mais do que esboçar o seu procedimento. Cada etapa utiliza uma das ferramentas que descrevi em secções anteriores, mas deixá-las-ei implícitas, em vez de as apresentar e descrever explicitamente. Numa ligeira alteração ao tipo de ilustrações que usei até agora, mostrar-lhe-ei os componentes em crescimento da molécula final, (1). Os dois materiais de partida que você, tal como Doering e Woodward, utilizará como fundação

estão representados na [Figura 28.1](#). Consegue ver o motivo do primeiro na molécula de quinina, mas não parece haver muitos vestígios do segundo. De facto, a maior parte do trabalho de construção envolve manipulações elaboradas do segundo composto, deformando-o até à estrutura complicada mostrada em [\(1\)](#). Depois, após a deformação necessária, o resultado é fixado à outra molécula para formar algo que é finalmente transformado em quinina.



É uma nota curiosa da história que Doering e Woodward sabiam, ou pensavam saber, que outra pessoa, Paul Rabe, já tinha mostrado, nos primeiros anos do século XX, como realizar a etapa final, pelo que consideraram desnecessário ir tão longe eles próprios. Durante muito tempo houve controvérsia sobre se esse trabalho anterior era válido: se não fosse, então a síntese de Doering e Woodward não estaria completa. No final, tão recentemente como em 2008, demonstrou-se que o trabalho original realizado quase um século antes era, de facto, válido.

O seu primeiro passo é começar a construir o lado direito da molécula de quinina. Começa por edificar um segundo anel ligado ao anel de benzeno do material de partida. Isso envolve ligar um grupo de átomos ao anel e depois fixar a sua extremidade distante a um ponto vizinho do anel ([Figura 28.2](#)). Vemos a cadeia de átomos agitar-se e depois, subitamente, agarrar o único átomo de C do anel de benzeno ao seu alcance. Forma-se uma ligação, completando assim um anel de seis membros.

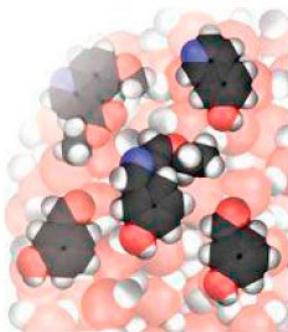


FIG. 28.2 Formação em anel

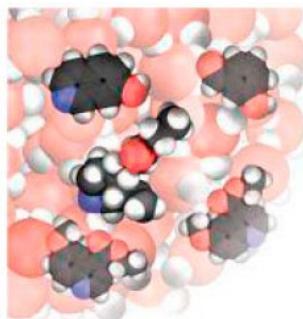


FIG. 28.3 Abrir um anel

Agora precisa de fazer crescer a cadeia lateral no local adjacente ao grupo OH e depois abrir o anel de benzeno ([Figura 28.3](#)). Para isso, utilizará uma versão engenhosa da reação de eliminação (Reação 20), em combinação com uma reação de precipitação para remover material residual indesejado (Reação 1: referi que este tipo de reação aborrecido acabaria por ter o seu momento de glória).

Em seguida, é necessário unir os dois fragmentos da molécula, formando uma nova ligação carbono-carbono. Este passo crucial faz uso de uma reação concebida por outro químico alemão, Rainer Claisen (1851–1930), durante a idade de ouro da química alemã, por volta de 1881. Observamos as duas grandes massas moleculares aproximarem-se uma da outra na presença de iões OH<sup>-</sup> ([Figura 28.4](#)).

Resta agora apenas um pouco de arrumação final, com alguns pequenos cortes e ajustes de átomos aqui e ali, incluindo a construção de uma pequena ponte molecular através do lado

direito da molécula. Chegou ao seu destino extraordinário: a quinina. Talvez não deixe de sentir algum constrangimento ao perceber que *Cinchona officinalis* alcança o mesmo resultado de forma irrefletida, na tranquila contemplação inconsciente das suas células, sem todo o aparato que teve de utilizar, e recorrendo a etapas muito mais sofisticadas sob a influência de enzimas. Mas essa é a Natureza. Por outro lado, é também notável que os químicos tenham descoberto como a imitar e, usando as competências acumuladas ao longo de algumas centenas de anos, aprendido a dobrar os átomos à sua vontade e a construir, a partir deles, o equivalente a catedrais verdadeiramente espantosas.

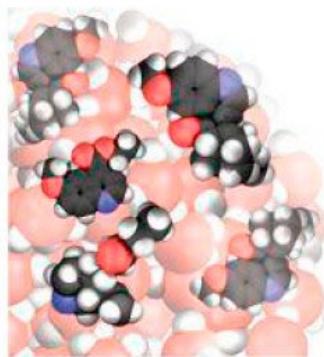


FIG. 28.4 Unindo as partes

## PARTE 5

---

### ECONOMIZAR

Há muitas ferramentas acumuladas no conjunto inicial da Parte 1, ao todo uma dúzia. Algumas são apenas versões ligeiramente diferentes de outras, tal como um malho é um tipo de martelo. Assim, a combustão é uma oxidação, a redução é um componente das reações de oxidação-redução, e a eletrólise, a corrosão e a geração de electricidade são todas manifestações de reações redox. A substituição complexa é outro tipo de reação ácido-base de Lewis. A catálise faz uso de todos os tipos de ferramentas básicas e é mais semelhante a um lubrificante do que a uma ferramenta. Quando se recua um pouco, pode parecer que existem apenas cinco tipos básicos de reação: precipitação, transferência de protões, transferência de eletrões, ácido-base de Lewis e recombinação radicalar. Usou todas elas no trabalho de construção que se seguiu à sua montagem.

Mas será possível reduzir esses cinco tipos a quatro? Na Reação 9 argumentei que uma reação de precipitação pode ser encarada como uma reação ácido-base de Lewis, pelo que, na verdade, os cinco são quatro. Na mesma secção mostrei também que as reações de transferência de protões são, de facto, casos especiais de reações ácido-base de Lewis, em que um protão é simplesmente um caso particular de um ácido de Lewis a migrar de um complexo para outro. Assim, quatro tornam-se três. Neste ponto, parece que todas as reações que discuti são transferência de eletrões, partilha de pares de eletrões (ácido-base de Lewis) ou partilha de eletrões (combinação radicalar). Repare como, com uma ligeira alteração de nomenclatura, a atenção se desloca inteiramente para o comportamento dos eletrões: a sua transferência, a sua partilha e a partilha de pares.

Será possível ir ainda mais longe? Será concebível que a sua caixa de ferramentas contenha apenas uma única ferramenta e que todas as reações químicas sejam aspetos de um único processo? Isso seria realmente notável. Pois bem, é-o, porque é possível identificar uma característica comum única e, com uma definição

adequadamente alargada, considerar toda e qualquer reação como uma reação ácido-base.

No mesmo espírito de generalização que caracterizou a abordagem de Lewis, demos um passo extraordinariamente ousado e definamos uma base da seguinte forma: uma base é um eletrão. De modo igualmente ousado, definamos um ácido como a ausência de um eletrão na nuvem eletrónica de um átomo ou molécula. Chamarei a essa ausência um buraco; assim, a proposta é que um ácido é um buraco e uma base é um eletrão. Não há nada mais fundamental do que isto! Estas definições estão intimamente relacionadas com as propostas mais elaboradas feitas pelo químico russo M. Usanovich em 1938 e que apresentei noutro contexto há algum tempo<sup>1</sup>. Vamos explorar se todos os tipos de reação são abrangidos por estas definições.

As reações de recombinação radicalar são-no claramente: cada radical fornece um eletrão desemparelhado e, simultaneamente, a ausência de um eletrão (um buraco) na sua nuvem eletrónica. Assim, o eletrão de cada radical entra no buraco do outro e, em conjunto, formam uma ligação de par eletrónico. As reações radicais são, de facto, reações ácido-base (com a nossa nova definição de ácidos e bases).

O comportamento ácido-base de Lewis é uma extensão simples desta ideia, em que uma espécie fornece ambos os eletrões e a outra fornece um par de buracos (a ausência de dois eletrões numa nuvem); quando ocorre a formação do complexo, os dois eletrões preenchem o buraco duplo e formam uma ligação. As reações ácido-base de Lewis são, de facto, reações ácido-base (com a nossa nova definição de ácidos e bases).

Vimos que o critério fundamental para que uma reação seja redox é que tenha ocorrido transferência de eletrões. Esse eletrão provém de uma espécie e, para encontrar alojamento na segunda espécie, esta tem de ser capaz de o acomodar e, portanto, tem de possuir um buraco. As reações redox são, de facto, reações ácido-base (com a nossa nova definição de ácidos e bases).

<sup>1</sup> Atoms, Electrons, and Change, Scientific American Library (1991)

Podemos concluir que toda e qualquer reação é, de facto, a manifestação de um único acontecimento: um eletrão ocupa um buraco. Todo o tipo de reação é uma reação ácido-base.

Pode parecer maravilhoso ter reduzido todos os acontecimentos químicos a um único processo, mas a generalidade extrema traz frequentemente inutilidade. É esse o caso aqui. A vantagem da classificação convencional em vários tipos é que cada reação tem uma personalidade: as reações de transferência de protões são, na prática, bastante diferentes das reações redox, e não é minimamente útil — exceto talvez num sentido filosófico — agrupar reações redox com, por exemplo, reações de precipitação, tal como não é útil classificar elefantes com dentes-de-leão apenas porque ambos são “seres vivos”.

Dito isto, gostaria que retivesse uma única mensagem. Todo o maravilhoso mundo à nossa volta, os seus materiais e as suas atividades, é produzido ao conjugar cerca de 100 elementos (e muito menos para a maioria das entidades e atividades importantes) de um número muito pequeno de formas. Essa economia poderosa é uma das verdadeiras glórias da Natureza.

# GLOSSÁRIO

---

<b>Ácido</b>	Doador de protões (ver ácido de Lewis)
<b>Ácido Carboxílico</b>	Ácido orgânico de fórmula R-COOH
<b>Ácido de Lewis</b>	Aceptor de pares de eletrões
<b>Adição</b>	Ligaçāo de um átomo ou grupo de átomos a uma molécula
<b>Álcali</b>	Base solúvel em água
<b>Alcano</b>	Hidrocarboneto sem ligações múltiplas
<b>Álcool</b>	Composto orgânico de fórmula R-OH
<b>Alquilação</b>	Ligaçāo de um grupo alquilo a uma molécula
<b>Amida</b>	Composto orgânico formado a partir de um ácido carboxílico e uma amina; composto de fórmula R-CO-NHR'
<b>Amina</b>	Composto orgânico de fórmula R-NH <sub>2</sub>
<b>Aminoácido</b>	Composto orgânico de fórmula NH <sub>2</sub> CHRCOOH
<b>Anião</b>	Átomo ou grupo de átomos com carga negativa
<b>Anodo</b>	Elétrodo onde ocorre oxidação
<b>Átomo</b>	A menor partícula de um elemento
<b>Base</b>	Aceptor de protões (ver base de Lewis)
<b>Base de Lewis</b>	Doador de pares de eletrões
<b>Combustão</b>	Queima em oxigénio
<b>Complexo</b>	União de um ácido de Lewis com uma base de Lewis
<b>Condensação</b>	Ligaçāo de duas moléculas acompanhada da expulsão de uma pequena molécula (tipicamente água)

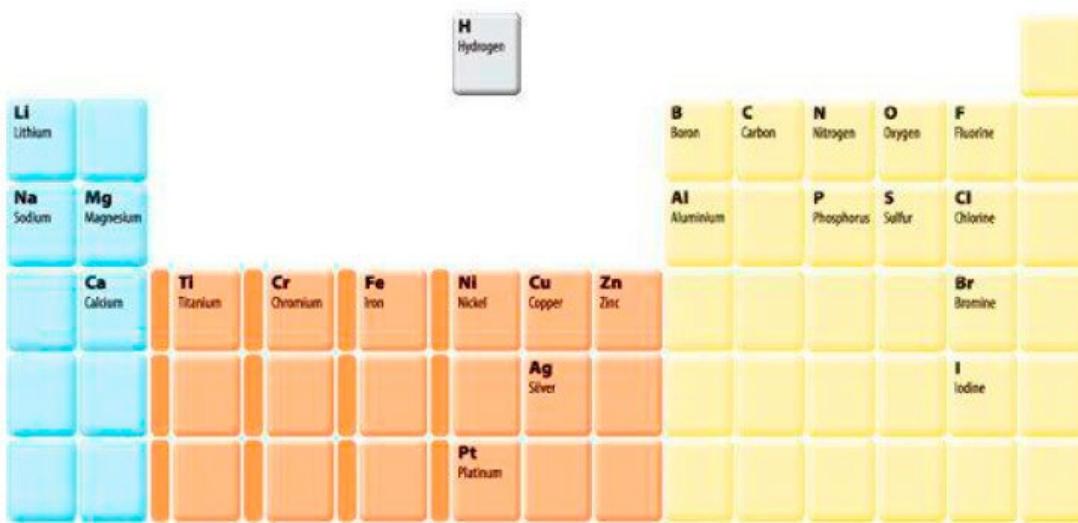
<b>Corrente Elétrica</b>	Fluxo de eletrões
<b>Corrosão</b>	Oxidação indesejada de um metal
<b>Catálise</b>	Aceleração de uma reação química por uma espécie que não sofre alteração química líquida
<b>Catião</b>	Átomo ou grupo de átomos com carga positiva
<b>Cátodo</b>	Eléktrodo onde ocorre redução
	
<b>Dímero</b>	União de duas moléculas
	
<b>Eletrão</b>	Partícula subatómica com carga negativa que normalmente envolve um núcleo
<b>Eléktrodo</b>	Condutor metálico onde os eletrões entram ou saem de uma solução
<b>Eletrófilo</b>	Espécie atraída por regiões ricas em eletrões (negativas)
<b>Eletrólise</b>	Produção de uma reação química pela passagem de uma corrente elétrica
<b>Eletroquímica</b>	Estudo da relação entre electricidade e reações químicas
<b>Eliminação</b>	Remoção de átomos de posições vizinhas numa molécula e consequente formação de uma ligação dupla nesse local
<b>Entropia</b>	Medida da desordem molecular
<b>Enzima</b>	Proteína que atua como catalisador
<b>Equilíbrio</b>	Condição em que os processos direto e inverso ocorrem à mesma velocidade
<b>Espécie</b>	Usado aqui para designar um átomo, molécula ou ião
<b>Éster</b>	Composto formado a partir de um ácido carboxílico e um álcool; composto de fórmula R-CO-OR'

<b>Excitação</b>	Elevação a um estado de energia mais elevada
<b>Exotérmico</b>	Processo que liberta energia sob a forma de calor
	
<b>Fotão</b>	Partícula de radiação eletromagnética
<b>Fotocromismo</b>	Geração de cor pela ação da luz
<b>Fotoisomerização</b>	Isomerização causada pela luz
<b>Fotoquímica</b>	Estudo das reações químicas causadas pela luz
<b>Fotossíntese</b>	Formação de hidratos de carbono pela ação da luz
	
<b>Grupo Alquilo</b>	Grupo hidrocarbonado derivado de um alcano
	
<b>Heterogéneo</b>	Em diferentes estados físicos
<b>Hidratação</b>	Adição de água; rodeado por moléculas de água
<b>Hidrato de Carbono</b>	Composto orgânico de fórmula típica $(\text{CH}_2\text{O})_n$
<b>Hidrocarboneto</b>	Composto de carbono e hidrogénio
<b>Hidrólise</b>	Decomposição pela adição dos elementos da água (H e OH)
<b>Homogéneo</b>	No mesmo estado físico
	
<b>Ião</b>	Átomo ou grupo de átomos eletricamente carregado (ver catião e anião)
<b>Ião Barboniônio</b>	Sinónimo de carbocatião
<b>Ião Bromónio</b>	Catião orgânico com carga positiva num átomo de Br
<b>Ião Carboxilato</b>	Anião formado pela perda de um protão de um ácido carboxílico, $\text{R}-\text{CO}_2^-$
<b>Ião Hidrónico</b>	O ião $\text{H}_3\text{O}^+$
<b>Ião Hidróxido</b>	O ião $\text{OH}^-$

<b>Intermediário</b>	Ver intermediário de reação
<b>Intermediário de Reação</b>	Espécie, diferente dos reagentes e produtos, proposta como participante num mecanismo de reação
<b>Ionização</b>	Formação de um ião pela ejeção de um eletrão
<b>Isómero</b>	Variante estrutural de um composto
<b>Isomerização</b>	Conversão de um isómero outro
	
<b>Ligaçāo</b>	Par de eletrões partilhado entre dois átomos
<b>Ligaçāo Dupla</b>	Ligaçāo entre átomos formada por dois pares de eletrões partilhados
<b>Ligaçāo Peptídica</b>	Grupo de átomos -CONH- que liga aminoácidos nas proteínas
<b>Ligaçāo pi (ligação π)</b>	Segundo componente de uma ligação dupla ou tripla, formado pela sobreposição lateral de orbitais em átomos vizinhos
<b>Ligaçāo Tripla</b>	Ligaçāo entre átomos formada por três pares de eletrões partilhados
<b>Ligaçāo Simples</b>	Ligaçāo entre átomos formada por um par de eletrões partilhados
<b>Ligante</b>	Grupo de átomos ligado a um átomo metálico central
	
<b>Molécula</b>	A menor partícula de um composto; um conjunto específico de átomos ligados
<b>Monómero</b>	Unidade a partir da qual se constrói um polímero
	

<b>Nucleófilo</b>	Espécie atraída por regiões pobres em eletrões (positivas)
<b>Neutralização</b>	Reação de um ácido com uma base para formar um sal
	
<b>Orbital</b>	Região do espaço ocupada por um eletrão num átomo, molécula ou ião
<b>Oxidação</b>	Remoção de eletrões de uma espécie; reação com oxigénio
	
<b>Par Isolado</b>	Par de eletrões não diretamente envolvido na formação de ligações
<b>Polímero</b>	Molécula formada pela união de muitas moléculas pequenas
<b>Precipitação</b>	Saída de solução sob a forma de partículas finamente divididas
<b>Produto</b>	Material produzido por uma reação química
<b>Protão</b>	Núcleo de um átomo de hidrogénio
<b>Protease</b>	Enzima que degrada outras proteínas
<b>Proteína</b>	Composto complexo construído a partir de aminoácidos
	
<b>Radiação</b>	
<b>Eletromagnética</b>	Ondas de campos elétricos e magnéticos oscilantes (como a luz)
<b>Radiação</b>	
<b>Infravermelha</b>	Radiação eletromagnética de grande comprimento de onda e baixa frequência (abaixo do vermelho)
<b>Radiação</b>	

<b>Ultravioleta</b>	Radiação eletromagnética de pequeno comprimento de onda e alta frequência (para além do violeta)
<b>Radical</b>	Espécie com pelo menos um eletrão desemparelhado
<b>Radical Livre</b>	Ver radical
<b>Reação Redox</b>	Reação que envolve oxidação de uma espécie e redução de outra; reação de transferência de eletrões
<b>Reagente</b>	Material de partida numa reação química específica
<b>Reagente (uso geral)</b>	Substância usada como reagente numa variedade de reações químicas
<b>Resíduo Peptídico</b>	Ver resíduo
<b>Redução</b>	Adição de eletrões a uma espécie; reação com hidrogénio
<b>Resíduo</b>	Componente de uma cadeia polipeptídica derivado de um aminoácido
	
<b>Sal</b>	Composto iônico formado por uma reação de neutralização
<b>Síntese</b>	Construção de moléculas
<b>Soluto</b>	Substância dissolvida
<b>Solvente</b>	Meio no qual um soluto é dissolvido
<b>Substituição</b>	Substituição de um átomo ou grupo de átomos por outro



Os elementos mencionados neste texto e as suas localizações na Tabela Periódica.