

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**LIGAÇÕES HIDROGÊNIO NO COTIDIANO – UMA CONTRIBUIÇÃO
PARA O ENSINO DE QUÍMICA**

ADRIANO DE SOUZA REIS
ORIENTADOR: PROF. Dr. PEDRO FARIA DOS SANTOS FILHO

CAMPINAS/SP
JULHO/2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R2771	<p>Reis, Adriano de Souza. Ligações hidrogênio no cotidiano - Uma contribuição para o ensino de química / Adriano de Souza Reis. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Pedro Faria dos Santos Filho.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Ligação hidrogênio. 2. Ensino de química. I. Santos Filho, Pedro Faria dos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Hydrogen bonding in daily life: a contribution for chemistry teaching

Palavras-chaves em inglês: Hydrogen bonding, Chemistry teaching

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Pedro Faria dos Santos Filho (orientador), Rogério Custódio (IQ-UNICAMP), Stanley Ivair Klein (IQ-UNESP)

Data de defesa: 07/07/2008

DEDICATÓRIA

A meus pais, **João A. Reis e Vianney D. S. Reis**, pelo incentivo, amor e apoio incondicional na realização deste sonho.

À minha namorada, **Cleyde L. Borges**, pela dedicação, paciência e amor nestes anos de muito trabalho, ou “simplesmente” por fazer parte de minha vida.

À minha irmã, **Luciana M. S. Reis**, pelo carinho e amizade, por ser “meu anjo da guarda” nos momentos mais difíceis.

A meu avô, **Agostinho A. Faria**, pelas palavras de apoio e de carinho, pelo exemplo de vida a seguir, por ser o nosso “grande e eterno avô”.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Pedro Faria dos Santos Filho, pela orientação, pela amizade e apoio, pelas discussões sobre química, ensino, e principalmente sobre a “vida”. Muito obrigado.
- Aos professores do Instituto de Química da Unicamp, particularmente, Fernando Faigle, Rogério Custódio e José de Alencar Simoni (Cajá), pelas discussões sobre o trabalho e valiosas informações.
- À Coordenação de Pós Graduação (CPG), particularmente, Izabel Aquino Calasso (Bel) pela atenção e gentileza.
- Ao amigo, Silvio Fiori, pela amizade e ajuda em todos os momentos durante o mestrado e graduação. Minha gratidão e lealdade.
- À amiga, Nádia Segre, pela sincera amizade, pelas valiosas sugestões e apoio. Minha admiração.
- À amiga, Josivânia Dantas, a minha “irmã científica”, pela amizade, pelo incentivo e por prestigiar minha defesa. Amiga para todas as horas.
- Às amigas, Patrícia Serra e Paula Menezes, pela amizade, companheirismo e pelas conversas descontraídas. “Minhas queridas filhas”.
- Ao amigo Guilherme Alexandrino, pelo companheirismo e amizade, pela convivência diária e discussões sobre química.
- Ao amigo, Samir Zetun, pelo convívio diário durante esses anos em Campinas e por sua amizade, um grande irmão.
- À amiga, Marta Freitas, pela amizade e incentivo de longas datas.
- Aos amigos, Márcia Spinace, Renato Souza, Silmar Franchi, pelo apoio.
- Aos amigos, Aline Eiras e Jonatan Melo pelo companheirismo e amizade.
- À Secretaria de Educação do Estado de São Paulo, pela bolsa–mestrado concedida.

CURRÍCULO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp-SP) – área de concentração: química inorgânica; linha de pesquisa: ensino de química, 2008.

Graduação: Licenciatura em Química - Ciências- Universidade Estadual de Minas Gerais (UEMG) – FAFIG – Passos/Guaxupé - 1997/2000.

Bacharelado em Química Tecnológica – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp-SP), início 2004/ em andamento.

Especialização: Universidade de Franca – Franca-SP, química aplicada, 2001.

Atuação profissional.

- Professor de Ensino Médio na rede estadual e particular de Minas Gerais (1998-2003).
- Professor de Ensino Médio na rede estadual e particular de São Paulo (2004-2008).

Trabalhos apresentados em Congressos.

- REIS, A.S.; SANTOS FILHO, P.F., Franchi, S.J.S., Souza, R.H.; Material didático complementar: discutindo o conceito de ligação hidrogênio em situações cotidianas. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 26 a 29 de Maio de 2008.
- REIS, A.S.; SANTOS FILHO, P.F.; Franchi, S.J.S.; Souza, R.H.; Crônicas: uma forma possível de se ensinar química. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 26 a 29 de Maio de 2008.

- REIS, A.S.; SANTOS FILHO, P.F.; Franchi, S.J.S.; Souza, R.H.; A inserção do biodiesel na formação dos alunos de graduação em química. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 26 a 29 de Maio de 2008.
- REIS, A.S.; SANTOS FILHO, P.F. Uma proposta de material didático para a disciplina química geral: Forças Químicas que atuam no DNA. XIII Encontro Nacional de Ensino de Química. Campinas, 24 a 27 de Julho de 2006.

Participações em seminários, concursos e palestras.

- REIS, A.S. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 19 a 22 de Maio de 2006.
- REIS, A.S.; Seminário Estadual de Diretrizes Político-pedagógicas do Ensino Médio – Secretaria de Educação do Estado de Minas Gerais – Belo Horizonte, 2002.
- Palestra: “Ligações hidrogênio no Cotidiano – Uma contribuição para o Ensino de Química”; Faculdade de Educação (FE) - Campinas-SP, Abril 2008.
- Concurso público para professores – PEB II (Ensino Médio) – Secretaria de Educação do Estado de São Paulo – 2003.
- Concurso público para professores – PEB II (Ensino Médio) – Secretaria de Educação do Estado de Minas Gerais – 2000.

RESUMO

LIGAÇÕES HIDROGÊNIO NO COTIDIANO: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ENSINO DE QUÍMICA

O enfoque deste trabalho é o ensino de química, abordando situações cotidianas de pessoas comuns, visando a interpretação destas situações do ponto de vista químico. O principal objetivo é a elaboração de um material que seja útil para graduandos e professores, particularmente os professores de química que atuam no nível médio e superior. As ligações hidrogênio e suas propriedades compõem a maior parte da discussão deste texto. Vários contextos são utilizados, tais como, química ácido-base, capilaridade, formação do DNA e mutações genéticas, água líquida e sua contribuição em diversos fenômenos, química da sensação dos sabores doce e amargo, além de outras situações corriqueiras. As situações abordadas não são utilizadas como objetos de estudo, mas como forma de discutir alguns aspectos, propriedades e características das ligações hidrogênio. Além disso, o texto discute a melhor forma de entender ligação hidrogênio em diferentes níveis. A seqüência do texto coloca, gradualmente, as principais propriedades das ligações hidrogênio em diferentes contextos. Inicialmente o modelo puramente eletrostático é utilizado para explicar algumas situações interessantes. Em seguida, o modelo puramente eletrostático tradicional é questionado e observa-se que ele não é conveniente para explicar todos os fenômenos, sendo então questionado e repensado ao longo do texto. Novos argumentos são usados para explicar a ligação hidrogênio, agora usando o conceito de modelo eletrostático com uma componente covalente. Esta contribuição torna o modelo mais complexo que o anterior e inclui outras idéias além dos “pontinhos” ($X - H \cdots X$), normalmente usados para representar a contribuição puramente eletrostática desta interação. Muitas propriedades das ligações hidrogênio são apresentadas e discutidas ao longo do texto, utilizando este novo conceito.

ABSTRACT

HYDROGEN BONDING IN DAILY LIFE: A CONTRIBUTION FOR CHEMISTRY TEACHING

The focus of this work is chemistry teaching, approaching common people's daily situations, and seeking the interpretation of these situations in a chemical point of view. The main goal is the elaboration of an useful didactic material for high school and undergraduate teachers and also for the students. The chemical interactions, particularly hydrogen bonding, compose the major discussion of the text. Several contexts are used, such as acid-base chemistry, capillarity, DNA formation and genetic mutations, liquid water and its contribution in several phenomena, sweet and bitter flavor sensation chemistry, among other existing situations. All approached situations are not used as study cases, but as a way to discuss some aspects, properties and characteristics of the hydrogen bonding. Besides, the text discusses the best way for hydrogen bonding understanding in different levels. The sequence of the text set gradually the main properties of the hydrogen bonding in different contexts. The merely electrostatic model is used to explain some interesting situations. On the other hand, the text also shows that the conventional electrostatic model is not convenient to explain all phenomena, being this model questioned and rethought along the text. New arguments are used to explain the hydrogen bonding, now using the concept of electrostatic model associated to a covalent component. This approach makes more complex the original model and shows other ideas - besides the "dots" ($X - H \dots X$) - usually used to represent the purely electrostatics contribution of this interaction. Several properties of the hydrogen bonding using this new concept are presented and discussed along the text.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	xix	
LISTA DE FIGURAS.....	xxi	
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO		
1.1- Busca pelo entendimento de fenômenos que permeiam nossas vidas: discussão sobre “modelo”.....	03	
1.2- Utilizando forças intermoleculares para compreender fenômenos cotidianos: ligação hidrogênio como destaque.....	07	
1.2.1 - A “essência” das forças intermoleculares.....	10	
1.3- A escolha do modelo mais representativo para a ligação hidrogênio: modelo tradicional eletrostático versus modelo eletrostático com contribuição covalente.....	16	
1.4-. Formação do conceito de ligação hidrogênio: aspectos históricos como forma de perceber o desenvolvimento de seu entendimento.....	18	
1.5- A natureza da ligação hidrogênio, seus limites e suas contribuições.....	31	
1.6- Por que escolher ligação hidrogênio como tema principal do trabalho?.	41	
1.7- Contextualizando as ligações hidrogênio em situações cotidianas e em fenômenos naturais.....	42	
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....		47
CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO		
3.1– O armazenamento de certos tipos de alimentos no refrigerador.....	51	
3.2 – Por que uma garrafa com água líquida pode quebrar dentro do freezer? Cooperatividade e um novo modelo para interpretar a ligação hidrogênio.....	54	
3.2.1 - Comportamento da Água: Cooperatividade de Ligações Hidrogênio.	56	

3.2.2 – Modelo de Cluster para a água e o caráter covalente da ligação hidrogênio.....	63
3.2.3 – Relacionando o modelo de cluster e o modelo de ligação hidrogênio ao fato de a garrafa de vidro com água líquida se quebrar dentro do freezer.....	71
3.3 – Química da sensação de sabor: um típico fenômeno de reconhecimento químico.....	77
3.3.1 – Sabor: sentido químico.....	79
3.3.2 – Aspectos da história da “teoria química da sensação de sabor”.....	81
3.3.3 – Sabor Doce: ligação hidrogênio entre composto e receptor e o triângulo da doçura.....	82
3.3.4 – Natureza protéica dos receptores de sabor e o papel fundamental das ligações hidrogênio.....	92
3.4 – Acidez dos compostos: relacionando ligações hidrogênio à química ácido-base de Bronsted-Lowry.....	98
3.4.1 - Chuva ácida e a representação da molécula de água.....	109
3.5 – Lágrimas de vinho: competição na formação das ligações hidrogênio.	112
3.5.1 – Capilaridade, concavidade do menisco e outros fenômenos relacionados com forças de coesão e adesão.....	118
3.6 - DNA – Ligações Hidrogênio que Codificam a Vida.....	121
3.6.1 - O que é o DNA?.....	125
3.6.2 - A ligação hidrogênio com caráter covalente na molécula de DNA....	130
3.6.3 - Mutação genética.....	131
3.6.4 – Papel da ligação hidrogênio na mutação genética.....	133
3.6.5 – Estabilidade do DNA – hidratação e ligações hidrogênio.....	139
3.6.6 – Por que o DNA possui a forma helicoidal?.....	142
3.7 – Outros aspectos das ligações hidrogênio: metal participando na formação de ligações hidrogênio – ligação di-hidrogênio.....	146
3.7.1 – Átomos metálicos como aceptores em ligações hidrogênio.....	147
3.7.2 – Átomos metálicos como doadores em ligações hidrogênio.....	149

3.7.3 - A Ligação di-hidrogênio – uma interação pouco comum.....	150
3.8 - Fenômenos curiosos relacionados às ligações hidrogênio.....	152
3.8.1 - Ação dos anticoagulantes no corpo humano: ligações hidrogênio fracas como protagonistas.....	152
3.8.2 – Encontro das águas dos rios Negro e Solimões – ausência de ligações hidrogênio na água?	155
3.9 – A água: síntese das propriedades da ligação hidrogênio.....	158
3.9.1 – Como seria a vida mudando a força da ligação hidrogênio?.....	162
CAPÍTULO 4 – COMENTÁRIOS FINAIS	171
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Componente de energia (em kJ/mol) de alguns tipos de ligações hidrogênio, evidenciando as contribuições eletrostáticas (ES) e transferência de carga (TC) e energia total da interação (E).....	33
Tabela 2: Propriedades das ligações hidrogênio muito fortes, fortes e fracas.....	40
Tabela 3: Valores de eletronegatividade dos halogênios para efeito de comparação ácida.....	101
Tabela 4: Valores de pKa dos haletos de hidrogênio.....	102
Tabela 5 – Energia de dissociação homolítica da ligação covalente em Kcal/mol.....	105
Tabela 6 - Energia de dissociação heterolítica da ligação covalente Kcal/mol.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da formação dos íons K^+ e F^- , respectivamente em (a) e (b) e a interação entre os respectivos íons K^+ e F^- em (c)	12
Figura 2. Átomo de hidrogênio “seguro” por dois octetos completos indicando a idéia inicial de ligação hidrogênio em um aglomerado de moléculas de água.....	22
Figura 3. Estruturas propostas por Moore e Winmill para hidróxido de trimetilamônio e hidróxido de tetrametilamônio, em que teríamos a primeira menção relativa à ligação hidrogênio estabelecida entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio.....	23
Figura 4. Estruturas de ressonância A, B e C para a ligação hidrogênio segundo proposta de Pauling em seu livro “A Natureza da Ligação Química”.....	25
Figura 5. Ilustração evidenciando que para os bifés não se grudarem, é necessário protegê-los com uma determinada embalagem	52
Figura 6. Coordenação tetraédrica de moléculas de água.....	57
Figura 7. Cadeia de moléculas de água em um agrupamento, evidenciando a polarização dos participantes tendo como efeito principal a cooperatividade de ligações hidrogênio.....	60
Figura 8. Estrutura de um cluster formando um icosaedro em que há um agrupamento de 280 moléculas de água interagidas por ligações hidrogênio.	63
Figura 9. Diagrama de orbitais moleculares da água (H_2O), em destaque o HOMO e o LUMO da molécula.....	68
Figura 10 – Interação entre HOMO de uma molécula de água e LUMO de outra, e conseqüente abaixamento da energia do HOMO e aumento da energia do LUMO do sistema formado por duas moléculas de água.....	70
Figura 11. Interação de n moléculas de água por ligação hidrogênio.....	71

Figura 12. Principais regiões da língua e o sabor que é percebido com maior intensidade em cada uma.....	80
Figura 13. Estruturas do monossacarídeo glicose sendo (a) projeção de Fischer da D-glicose e (b) fórmula de Haworth para a α -D-glicopiranosose.....	84
Figura 14. Representação das estruturas dos açúcares (a) maltose e (b) galactose em sua forma de cadeia.....	85
Figura 15. Representação da estrutura do dissacarídeo sacarose em sua forma de cadeia.....	85
Figura 16. Representação da interação entre os grupos AH, B do receptor e do composto que evoca sabor doce.....	87
Figura 17. Formação de ligação hidrogênio intramolecular entre dois sítios na molécula de sacarose.....	88
Figura 18 – Representação da estrutura da (a) glicose e (b) galactose evidenciando a alteração no carbono 4 (epímeros).....	89
Figura 19. Isômeros da nitroanilina sendo que (a) isômero que evoca sabor doce e (b) isômero que não possui efeito na sensação de sabor.....	90
Figura 20. Representação dos sítios AH, B e X das moléculas dos respectivos adoçantes (a) nitroanilina e (b) sacarina.....	91
Figura 21. Estrutura do triângulo da doçura formado pelos sítios AH, B e X da molécula de sacarina estabelecendo um triângulo escaleno.....	92
Figura 22. Representação da ligação hidrogênio intramolecular entre sítios na molécula que evoca sabor doce e no receptor e posterior ligação hidrogênio entre receptor-composto (intermolecular) proporcionada pela água	93
Figura 23. Efeito da substituição por um grupo nitro (NO_2) nas posições em que se localizam o grupo X que faz parte do triângulo da doçura da molécula de sacarina.....	96
Figura 24. Representação dos orbitais para n haletos	104
Figura 25. Representação da equação de transferência do próton do ácido sulfúrico em presença de água como reagente (a) e representação simplificada	

do mesmo processo sem considerar a importância da água como reagente (b)	110
Figura 26. Representação da superfície do vidro em que mostramos os sítios OH dos silanóis (Atkins et al, 2005).....	114
Figura 27. Conjunto de moléculas de álcool (a) e água (b) e seus possíveis sítios para estabelecer ligações hidrogênio.....	115
Figura 28. Formação do menisco para o mercúrio (Hg) e para a água líquida.....	119
Figura 29. Modelo representando o processo de replicação do DNA.....	124
Figura 30. Modelo de hélice dupla para o DNA, proposto por Watson e Crick em 1953.....	125
Figura 31. Estrutura molecular da base nitrogenada citosina, constituinte do DNA.....	127
Figura 32. Estrutura molecular da base nitrogenada guanina, constituinte do DNA.....	128
Figura 33. Pareamento das bases nitrogenadas guanina e citosina em que se evidencia a formação das ligações hidrogênio.....	129
Figura 34. Pareamento normal entre as bases nitrogenadas do DNA sendo (1) base adenina com base timina, (2) base guanina com base citosina.....	134
Figura 35. Mecanismo de Grotthus para o movimento do hidrogênio (próton) em água através de rearranjo de ligações hidrogênio e covalente.....	135
Figura 36. Estruturas tautoméricas da base nitrogenada adenina.....	137
Figura 37. Estruturas tautoméricas da base nitrogenada timina.....	137
Figura 38. Pareamento entre a forma tautomérica menos estável da base adenina com a base citosina.....	138
Figura 39. Pareamento entre a forma tautomérica menos estável da base timina com a base guanina.....	138

Figura 40. Hidratação dos pares de bases guanina-citosina e adenina - timina em evidência as ligações hidrogênio do pareamento específico e das interações com moléculas de água.....	141
Figura 41. Tentativa de pareamento entre as bases nitrogenadas citosina e timina respectivamente, evidenciando a possível repulsão entre as carbonilas.....	143
Figura 42. Conformação beta adotada pela estrutura do DNA considerando as interações envolvidas, efeito estérico e repulsões entre determinados grupos.....	144
Figura 43. Representação da ligação hidrogênio estabelecida entre o grupo receptor $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ e o grupo doador NH_4^+	148
Figura 44. Representação da ligação hidrogênio em que o átomo de metal de transição aparece como doador de próton. A distância média dessa interação é $2,59\text{Å}$	150
Figura 45. Estrutura do dímero $\text{H}_3\text{B} - \text{NH}_3$ em interação, sendo que há um destaque para as ligações di-hidrogênio formadas.....	151
Figura 46. Interação dipolo-dipolo entre sítios positivos e negativos respectivamente nos átomos de nitrogênio e boro.....	152
Figura 47 – Encontro das águas dos rios Negro e Solimões na bacia Amazônica (Brasil).....	155

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

“A Chave”

E de repente

o resumo de tudo é uma chave.

*A chave de uma porta que não abre
para o interior desabitado
no solo que existe, mas a chave existe.*

*A porta principal, esta é que abre
sem fechadura e gesto.*

Abre para o imenso.

*Vai-me empurrando e revelando
o que não sei de mim e está nos Outros.*

*E aperto, aperto-a, e de apertá-la,
ela se entranha em mim. Corre nas veias.*

*É dentro em nós que as coisas são
ferro em brasa – o ferro de uma chave.*

Carlos Drummond de Andrade

1.1- Busca pelo entendimento de fenômenos que permeiam nossas vidas: discussão sobre “modelo”.

A busca pelo entendimento dos fenômenos que acontecem em nosso cotidiano é muito interessante e, na maioria dos casos, está relacionada à personalidade do ser humano. A curiosidade talvez seja um dos ingredientes mais importantes e que faz toda diferença nessa busca. Porém, a necessidade de sobrevivência é quem determina a busca pela compreensão de tudo que acontece a nossa volta. O ser humano desenvolveu mecanismos, ao longo de sua evolução, que se sustentam nessa busca incessante por explicações dos fenômenos que acontecem em sua vida, e que, com certeza, decidem sobre sua sobrevivência em um determinado meio. No entanto, a explicação destes fatos, sua interpretação, a tentativa de prevê-los, com certeza passam pelo “olhar criterioso da química” através de seus modelos e teorias.

Mas o que é na realidade um “modelo”? Como a química pode ajudar a decifrar os meandros de um fato corriqueiro?

Muitas vezes, por causa das diversas preocupações que possuímos, quase sempre devido à falta de tempo, não paramos para perceber pequenas coisas que ocorrem a todo o momento em nossas vidas. Pequenas, mas talvez de inimaginável importância para o ser humano. Podemos, simplesmente, exercitar esta tarefa apenas observando fenômenos ao nosso redor. Por que sentimos o sabor doce ao ingerir uma barra de chocolate? Ou por que a água forma gotas em uma placa de vidro e o álcool não forma? Como o xilema, líquido nutritivo das plantas e árvores consegue subir das raízes até as folhas? Por que após fatiar um queijo e colocá-lo na geladeira, as fatias separadas se juntam novamente? Por que podemos afirmar que ácido puro não é ácido e qual a relação entre ácido e água? Como se dá uma mutação genética e como atuam os agentes mutagênicos do DNA? Estas questões foram escolhidas para exemplificar fatos

cotidianos que instigam nossa curiosidade, sendo que foram colocadas propositalmente para serem discutidas neste trabalho.

Poderíamos elaborar várias outras questões relativas ao cotidiano ou a fenômenos relacionados ao corpo humano, no entanto, neste primeiro momento, o que desejamos é apenas tentar entender o que é desencadeado em uma pessoa quando a mesma passa a pensar em todas estas questões.

Considerando a maioria das pessoas e supondo que a principal característica seja a curiosidade, pensamos que, em um primeiro momento, ocorrerão vários questionamentos e dúvidas sobre o fato em si. Contudo, as respostas para tantas e outras perguntas muitas vezes não são tão óbvias e precisas, mas com certeza precisarão de um conhecimento mais aprimorado e argumentos mais convincentes.

Pensar na curiosidade nos remete a uma característica que talvez seja intrínseca ao ser humano.

Sem buscar estas respostas mais aperfeiçoadas para tais fenômenos, estas pessoas começarão a propor idéias e opiniões sobre os fatos em si e como os mesmos acontecem. Digamos que nesta etapa há uma articulação de idéias e propostas sobre os fenômenos em si. Na realidade, inicia-se a proposição de um modelo que explique o fenômeno observado e condicione sua interpretação. E ainda não satisfeito, este modelo precisa prever situações parecidas e desde já buscar o seu entendimento.

Já podemos notar o quão importante é o modelo para o estudo de ciências. Explicação e previsão poderiam ser as palavras chave que simbolizam ou representam um modelo.

Desta forma, modelo é um conjunto de idéias, fruto de nossa imaginação e que tenta explicar um fenômeno que observamos. É uma articulação de conceitos, opiniões e idéias sobre algo, na tentativa de entender e interpretar tal acontecimento. Contudo, será que este “modelo” que estamos discutindo possui existência física?

Esta pergunta é intrigante, simplesmente pelo motivo de que todos os fenômenos, fatos observáveis e sistemas em estudo passam pela proposição de modelos para tentar entender ou justificar suas características e propriedades.

O que ocorre é que um modelo não possui existência física, mas é apenas um conjunto de idéias, uma linha de raciocínio para tentar explicar e entender algo que está acontecendo e que faça parte de nossas dúvidas sobre o cotidiano. Neste contexto, tudo indica que, em muitos casos, a utilização de modelos é essencial e o seu significado é fundamental para tentarmos entender o sistema em estudo (Santos Filho, 1999).

O modelo possui fundamental importância no entendimento de fenômenos da natureza, entretanto, não podemos nos esquecer de que, o método científico como um todo, é quem determina a proposição de explicações para tais eventos. Quem determina a parte conceitual é o empírico. A partir das observações empíricas, partimos para hipóteses sobre o que está ocorrendo. Após, nos remetemos à experimentação para determinar com um maior rigor quantitativo as propostas que foram colocadas. Através do método científico, elaboramos modelos e teorias que, quando comprovadas, serão determinantes na compreensão de fatos da natureza, que muitas vezes, são fatos corriqueiros na vida de qualquer pessoa comum.

Desta maneira, sabendo que modelo é uma linha de raciocínio para tentar entender um fenômeno, qual sua utilidade para o estudo de ciências, em específico a química?

Digamos que para discutir ciência precisamos de modelos. Vamos perceber que a partir do momento que começarmos a discutir a proposta desta dissertação, sempre buscaremos situações cotidianas, e que, no entanto, para conseguirmos compreender o que está acontecendo e, principalmente, para justificar tal fato, voltaremos ao modelo, à linha de pensamento que dá sustento a toda essa discussão. Isso, muitas vezes, se faz necessário, pois estamos falando de um mundo que não conseguimos enxergar. Um mundo de um tamanho muito

pequeno e que não tem forma física aparente. E este universo é excelente para explicar e justificar coisas que não conseguimos entender apenas com argumentos corriqueiros. Não podemos nos confundir com o fato de que, ao nos referirmos a um mundo “pequeno”, estamos pensando em átomos e moléculas. E, na realidade, para explicarmos alguma coisa, não precisamos, necessariamente, de sua forma. Entretanto, na maioria das vezes, uma determinada forma, mesmo não sendo a real, auxilia no entendimento do fenômeno. E é interessante que, mesmo para coisas que são finitamente grandes, como as galáxias e estrelas, precisamos também de modelos, visto que se tornam pequenos devido às suas distâncias para o nosso planeta.

E quando que este conjunto de idéias utilizadas para tentar explicar algum fenômeno passa do individual para o coletivo?

Esta questão é importantíssima, pois a partir do momento que estabelecemos modelos individuais para explicar alguns fatos, logo precisamos submetê-los a uma espécie de padronização. Para isto ocorrer, testes são realizados para validar a proposta e assim obtermos um modelo que é aceito por uma comunidade.

Ao iniciar o estudo de química, precisamos encontrar modelos que busquem o entendimento de um fenômeno. Por exemplo, quando começamos estudar a estrutura atômica.

O modelo de átomo está neste universo da imaginação. Prótons, elétrons, nêutrons e outras partículas fazem parte deste mundo. Assim, muitas vezes, precisamos descrever um fato ou um fenômeno, e utilizamos essas representações para justificá-los de alguma forma. Um estudante do ensino médio pode pensar através de um simples modelo de Bohr para tentar entender alguns fatos do dia a dia, como por exemplo, por que o sal de cozinha se dissolve em água. Já um aluno de graduação pode pensar através de modelos mais apurados, como um modelo quântico para o átomo. Este modelo quântico pode ser através de teoria de ligação de valência ou teoria do orbital molecular;

na realidade, isso ainda não é o importante, o que interessa mesmo é notar que podemos ter modelos diferentes que tentam explicar as mesmas coisas. Não que um invalide o outro, mas talvez para uma determinada situação, um seja mais apropriado que o outro, possuindo argumentos mais adequados ou convincentes.

Na tentativa de compreender alguns fenômenos e responder às questões intrigantes propostas, anteriormente, devemos escolher o modelo mais apropriado e que explique satisfatoriamente o que está acontecendo. Voltando a uma afirmação anterior, quando falamos em olhar criterioso da química em relação aos fenômenos que ocorrem a todo o momento em nossas vidas, o que seria esse “olhar da química”? Quais argumentos a química pode nos proporcionar na tentativa de compreender fatos corriqueiros?

1.2 - Utilizando forças intermoleculares para compreender fenômenos cotidianos: ligação hidrogênio como destaque.

Os três grandes pilares da química que nos dão sustentação para tentar explicar e entender a natureza íntima da matéria e suas transformações são estrutura atômica, ligações químicas e forças intermoleculares. Desta maneira, buscando o entendimento desses fatos e acontecimentos do dia a dia, daremos um enfoque nesses pilares da química, em específico, as forças intermoleculares. Nossas explicações e compreensão passam pelos argumentos da química relacionados a essas interações entre moléculas e outras espécies.

No entanto, uma dessas interações se destaca pela forma única como ocorre, pelas características e propriedades especiais que adquire e, principalmente, pelos fenômenos em que está inteiramente relacionada. A interação referida é a ligação hidrogênio.

Quando pensamos em forças intermoleculares, logo as associamos aos contatos que ocorrem entre as moléculas em determinado sistema. O que acontece muitas vezes, é que se confundem forças intermoleculares com as

ligações químicas. Ao longo do texto poderemos perceber que a diferença entre ambas não é tão simples de se imaginar, por isso o critério para decidir quando temos forças intermoleculares e quando temos ligações químicas precisa ser bem discutido e compreendido.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é a observação e o entendimento de como as forças químicas, em específico, as ligações hidrogênio, influenciam fatos cotidianos e fenômenos que ocorrem naturalmente, precisamos ter uma visão diferente em relação a essas interações, enfatizando o olhar crítico e investigativo.

Como seria esse olhar diferente em relação às forças intermoleculares? Qual a crítica em relação à aprendizagem deste tema nos níveis médio e superior?

O primeiro ponto que podemos destacar é que, no ensino médio, o que aprendemos de forças intermoleculares é extremamente restrito e na maioria das vezes totalmente desvinculado de contextos que nos levem a pensar e estabelecer conexões com nosso cotidiano. Além disso, muitas vezes o mesmo tipo de força apresenta nomes diferentes, deixando o estudante bastante confuso. Porém este fato não é o mais comprometedor em relação ao ensino-aprendizagem.

Talvez um dos principais problemas esteja no fato de que, após as aulas, o estudante não consegue compreender a natureza dessas interações e como elas realmente atuam num determinado sistema. Em muitos casos os professores não conseguem estabelecer associações entre este tema com acontecimentos do cotidiano do aluno, não ocorrendo assim uma aprendizagem significativa. Os livros usados no ensino médio tratam desse tema superficialmente, e ainda, muitas vezes, não estabelecem uma seqüência coerente com o modelo escolhido e também não há uma contextualização deste conteúdo.

No curso de graduação, na disciplina de química geral, os alunos têm uma noção sobre quais são as principais forças intermoleculares. Contudo o problema

persiste. O conteúdo de forças intermoleculares é transmitido ao aluno através de uma classificação dos diferentes tipos de forças. Essas são divididas em categorias, sendo que cada uma possui certas propriedades e algumas equações características, como a expressão de potencial de interação de cada uma. No entanto, não se tem uma discussão sobre a natureza de cada uma das interações. Não se questiona se essa natureza é diferente para cada uma delas, ou se possuem uma mesma origem. Não se apresenta valores de energia de interação para efeito de comparação, e a partir disto, tentar entender se há uma regra ou apenas uma tendência em determinados grupos de moléculas. O assunto é pouco discutido e, na maioria dos casos, cada uma das forças intermoleculares é apresentada individualmente, sem qualquer correlação entre si e, principalmente, sem conexão com situações significativas do dia-a-dia do estudante. Desta maneira, o principal problema com relação ao ensino de forças intermoleculares é a falta de contexto significativo para o aluno,

Frases como “um tipo especial de atração dipolo-dipolo forte é ligação hidrogênio, em que, um átomo de hidrogênio serve como uma ponte entre dois átomos eletronegativos, seguro por uma ligação covalente e o outro por forças puramente eletrostáticas” (Morrison et al, 1992). Nesta afirmação, percebemos que não há nenhuma referência ao caráter covalente da interação. Segue-se apenas o modelo tradicional. Em outros momentos, quando se discute solubilidade de compostos, fala-se das forças intermoleculares formadas entre soluto e solvente, em destaque, a água. Utiliza-se a formação da ligação hidrogênio para justificar a facilidade da água em dissolver alguns compostos, mas não se utiliza essa interação para justificar ou discutir a força ácida de alguns compostos (Solomons et al, 2002). Ou mesmo, quando se afirma que “quanto menos efetiva a superposição de orbitais, mais fraca é a ligação covalente e mais forte é o ácido” (Solomons et al, 2002; March, 1992; Canham et al, 2003). Há uma restrição do conceito ácido-base de Bronsted-Lowry a uma regra em particular.

Em se tratando de ligação hidrogênio, os livros utilizados na graduação apenas enfatizam algumas características que nem sempre correspondem aos fenômenos observados em aulas práticas. As regras e algumas equações relacionadas a determinados parâmetros são apresentadas sem discussões e questionamentos. A maioria destes livros indica que as únicas ligações hidrogênio que importam, devido ao seu alto valor energético, são as estabelecidas por hidrogênio e átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio (Huheey et al, 1993; Shriver et al, 2003).

Contudo, precisamos ser mais críticos e nos questionarmos como realmente deveríamos pensar nas ligações hidrogênio. Será que é mesmo só uma interação de átomos de hidrogênio com átomos bastante eletronegativos? Será que as ligações hidrogênio podem ser convenientemente representadas apenas pelos “pontinhos” estabelecidos entre esses elementos eletronegativos e o hidrogênio? Desta maneira, como devemos interpretar a ligação hidrogênio?

Outro ponto interessante a se discutir é sobre qual o nome mais apropriado para essas interações em estudo e como classificá-las. Há certa confusão entre diferentes autores. Huheey (1993) classifica como forças químicas, todas as interações, desde a ligação covalente até as interações intermoleculares, como as ligações hidrogênio. Entretanto, Myers (1999) classifica as ligações efetivas entre átomos, ligações covalentes, onde existe uma atração simultânea dos núcleos pelos mesmos elétrons, como sendo interações químicas. Já as forças intermoleculares, este considera como sendo forças físicas. Como poderíamos solucionar esse impasse?

1.2.1 – A “essência” das forças intermoleculares.

As forças intermoleculares têm essencialmente natureza eletrostática. São classificadas em diversas categorias, porém possuem a mesma origem

fundamental. Encontramos força iônica, forças de van der Waals, forças hidrofóbicas, ligações hidrogênio e forças de solvatação, que são resultados dessa classificação. Essas forças são ainda subdivididas em fortes e fracas, e, conseqüentemente, interações a longa e curta distância (Ratajczak et al, 1980).

Mas na realidade o que ocorre quando aproximamos moléculas, átomos ou íons uns dos outros?

A conseqüência dessa aproximação é chamada “perturbação”, e esta perturbação pode levar à formação de ligações químicas efetivas ou apenas uma interação química.

Uma interação química significa que as espécies se atraem ou se repelem entre si, sem que ocorra a quebra ou formação de novas ligações químicas. Quando discutimos este tema, devemos pensar que o limite entre uma ligação química e uma interação está associado à sobreposição de orbitais e, conseqüentemente, à sua energia. O interessante é que as características dos compostos estão intimamente relacionadas com a natureza das interações existentes entre suas moléculas. E essas interações intermoleculares surgem devido às forças que são essencialmente de natureza elétrica, e fazem com que uma molécula influencie o comportamento de outra molécula em suas proximidades.

No estudo de forças químicas, a distância entre as espécies é imprescindível, visto que, influencia diretamente nos valores de energia de interação. E a distância entre as espécies depende do chamado raio de van der Waals das mesmas.

Podemos citar um exemplo de interação eletrostática como o que se segue: aproximamos dois íons, sendo um deles o átomo de potássio (K) e o outro o átomo de flúor (F).

O que ocorre é que, na formação do íon, o potássio tem seu raio diminuído de 227 pm para 138 pm, e o flúor tem seu raio aumentado de 71 pm para 133 pm. No entanto, o íon de flúor terá o dobro do tamanho, porém com a

mesma carga nuclear. E o íon de potássio terá seu raio diminuído, e também, com a mesma carga. Podemos observar a formação dos respectivos íons e a perturbação entre os íons através da **Figura 1**.

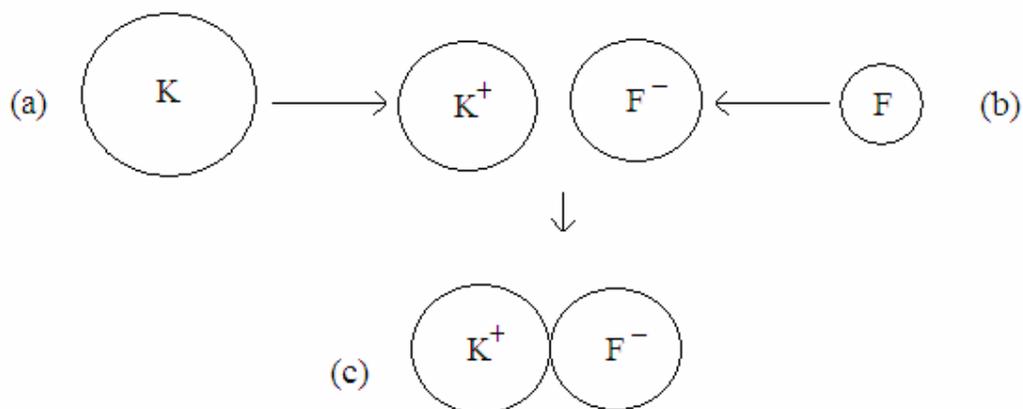


Figura 1 – Representação da formação dos íons K^+ e F^- , respectivamente em (a) e (b) e a interação entre os respectivos íons K^+ e F^- em (c).

A consequência desta perturbação é que, o núcleo do íon potássio atrairá os seus elétrons e os elétrons do outro íon também, visto que, mesmo tendo seu tamanho diminuído, a sua carga nuclear se mantém, desta maneira, continua a exercer atração na mesma região antes de se transformar em íon positivo (K^+).

Esta é uma interação física, pois não ocorrem mudanças na natureza das espécies. Esta maneira de pensar pode ser aplicada às outras interações, como íon-dipolo e dipolo-dipolo. Essas interações se originam do contato não reativo entre duas espécies e esse simples fato leva, por exemplo, à ocorrência de diversos fenômenos, tais como a alteração da reatividade (Huheey et al, 1993). No tópico 3.2, compreenderemos como essas perturbações, em evidência as ligações hidrogênio, alteram a reatividade da água.

Essas divisões entre os tipos de forças intermoleculares muitas vezes são úteis, porém podem levar à confusão também. Em muitos casos, adotam diferentes termos e conceitos para enfatizar os diferentes aspectos dessas interações que, na essência, são as mesmas (Myers, 1999).

Em uma possível classificação, consideram-se como forças químicas, as conhecidas ligações covalentes. Estas ligações químicas são muito fortes entre átomos. Elas são limitadas às interações entre os átomos envolvidos diretamente na formação da molécula e reações químicas formais. As ligações covalentes são localizadas, sendo seu limite de ação contido na região entre os átomos, e são de curto alcance no sentido que agem sobre uma distância muito pequena, de 0,1-0,2 nm (Myers, 1999; Rocha, 2001).

Já as forças físicas são as interações eletrostáticas e forças de van der Waals. Estas são classificadas como interações físicas porque agem sobre distâncias muito maiores do que aquelas das ligações covalentes e produzem efeitos pronunciados nas interações entre espécies, como íon-íon, moléculas polares-íons e molécula apolares-moléculas apolares (Weinholk et al, 2005).

Assim, teoricamente, é conveniente classificar as forças intermoleculares em interações de curto e longo alcance. No entanto, na prática, o limite preciso entre estes dois tipos de interação é difícil de ser localizado com precisão. (Hamilton et al, 1968)

Talvez a diferença essencial entre interações de curto e longo alcance, é que, nas de longo alcance, o princípio da imperceptibilidade (indistinção) de elétrons no par interagindo pode ser desprezado. Entretanto, nas de curto alcance, esta suposição não é válida, desde que a sobreposição das nuvens eletrônicas de duas moléculas interagindo seja de grande significância e consequentemente a função de onda total deve ser assimétrica com respectiva troca de todos pares de elétrons (Ratajczak et al, 1980).

Para estudos teóricos de forças intermoleculares, pode-se usar teoria da perturbação, bem como a aproximação variacional de mecânica quântica. Os

métodos SCF ab-initio tem sido amplamente usados. (Morokuma, 1977; Kollman, 1977)

As principais aplicações dos métodos de orbital molecular no estudo de interações moleculares são: encontrar a energia mínima na superfície potencial para moléculas interagindo, predizer a estrutura geométrica, energia de interação e espectro vibracional, além de calcular a função de onda para o sistema molecular e outras propriedades como momento dipolo e polarizabilidade.

Já as forças de van der Waals são de grande importância no momento de explicar alguns fenômenos moleculares, sendo que uma de suas características marcantes é a fraca intensidade de sua força, porém são as mais universais, ou seja, sempre presentes. Geralmente essas interações atingem de 1 a 10 kcal/mol, o que confirma sua fraca intensidade. É interessante notar que ligações covalentes podem atingir energias de valores muito mais altos, da ordem de centenas de kcal/mol (Jeffrey, 1997). Percebemos que as ligações covalentes se sobrepõem às interações de van der Waals. Porém, na maioria das vezes, o seu papel é importante para explicar fenômenos em que não há possibilidade de ocorrer ligação covalente (Ratajczak et al, 1980).

As interações de van der Waals podem ocorrer em distâncias em que não ocorre troca de elétrons, ou praticamente nenhuma sobreposição de orbitais. Pelo menos quatro componentes contribuem para a formação das interações de van der Waals.

Temos a contribuição conhecida por energia de orientação. Esta é um tipo de força atrativa, e está presente em arranjos moleculares cujas espécies apresentam um momento de dipolo elétrico permanente. Outra força atrativa, porém de menor contribuição, é a energia de indução, e acontece entre uma molécula com um dipolo permanente e uma outra espécie que não o possui. É interessante notar que essa contribuição depende do quão polarizável é a espécie quando em contato com outra que possui dipolo permanente.

Apesar da importância das energias de indução e de orientação, a força atrativa de maior contribuição às interações de van der Waals é a conhecida energia de dispersão. Em 1930, London desenvolveu um tratamento mecânico-quântico que permitiu uma maior compreensão desta força. Neste tipo de força, consideramos que entre duas espécies que se aproximam, sem que haja uma superposição entre as mesmas, ocorre apenas uma perturbação de uma sobre a outra. Entretanto, não podemos associar a esta força, uma sobreposição de densidade eletrônica. Uma espécie sente atração pela densidade eletrônica da outra espécie, e o contrário também ocorre. E a quarta componente das forças de van der Waals é de natureza repulsiva.

As forças de dispersão são conhecidas também como forças de London. Estas forças são então componente majoritária das forças de van der Waals. Por isso, muitas vezes, refere-se a essas interações como forças de dispersão de London.

Essas forças são decisivas em fenômenos como condensação de moléculas não polares, ponto de ebulição de compostos, tensão superficial, adsorção e adesão, lubrificação e estruturas e interações de polímeros sintéticos, proteínas e outros complexos sistemas biológicos. (Jeffrey, 1997)

Mas quando avaliamos uma interação, podemos associar a natureza eletrostática para todas as forças intermoleculares. Entretanto, devemos pensar que uma interação não possui caráter puramente eletrostático. Temos que considerar o chamado caráter covalente. Mas o que é este caráter covalente de uma interação?

É notável que ainda não discutimos a força intermolecular ligação hidrogênio. Antes de especificá-la, precisamos definir o modelo mais representativo para discuti-la, e sendo o foco principal deste trabalho, necessitamos entender como se deu a formação do conceito desta interação. Após, precisamos conhecer sua natureza, como podemos classificá-la e principalmente, em quais situações do dia-a-dia podemos aplicá-la.

Assim, o próximo tópico abordará a questão do melhor modelo para representar a ligação hidrogênio, e como a escolha do modelo é determinante para o entendimento do conceito desta força intermolecular. E voltando à questão anteriormente proposta: o que é o caráter covalente de uma interação? Considerando todas as componentes de uma interação, qual o melhor modelo para interpretá-la?

1.3 - A escolha do modelo mais representativo para ligação hidrogênio: modelo tradicional eletrostático versus modelo eletrostático com contribuição covalente.

É preciso destacar que a escolha do modelo para interpretar uma interação é fundamental, visto que, a partir deste modelo devemos interpretar todas as propriedades e características dos sistemas em estudo. Por isso, muitas vezes, é complicado escolher o melhor modelo, pois, na maioria das vezes não precisamos “abandonar” uma idéia, um pensamento, em detrimento de outro.

Considerando as forças intermoleculares, especialmente, as ligações hidrogênio, podemos inicialmente interpretá-las a partir do modelo puramente eletrostático. Neste modelo, consideramos apenas a componente eletrostática, sendo que uma espécie é atraída por outra e vice-versa simplesmente por atrações coulômbicas.

No entanto, quando ocorre uma perturbação de uma espécie por outra, além da contribuição eletrostática devido à atração coulômbica, há também uma polarização entre essas espécies. Essa polarização nos leva a pensar em outra componente que é o caráter covalente.

O caráter covalente existe quando há uma certa interpenetração de orbitais entre as espécies que estão se perturbando, que acarreta em conseqüências para o sistema em análise. Assim, por exemplo, quando estudamos ligações

hidrogênio, não devemos considerar apenas os conhecidos pontinhos entre o átomo de hidrogênio e a outra espécie, que geralmente é um átomo muito eletronegativo, como oxigênio e nitrogênio: (O – H N).

Desta maneira, a partir de agora, o modelo que será a base para a discussão de situações em que temos formação de ligação hidrogênio será o modelo eletrostático com caráter covalente. A componente eletrostática ainda é majoritária, no entanto, temos a participação de outras componentes, sendo que a covalente, apesar de sua pequena contribuição, possui importância fundamental. A ligação hidrogênio possui uma direcionalidade pronunciada que é proporcionada pela componente covalente.

A ligação hidrogênio encurta a distância entre o hidrogênio e o núcleo ao qual pertence o par de elétrons isolado. Esta distância torna-se muito mais curta que a soma dos raios de van der Waals correspondentes aos átomos. Um exemplo encontrado na literatura é a piridina interagindo com etanol por ligação hidrogênio, sendo que a distância de 270 pm cai para 180 pm. (Huyskens et al, 1991). Quando se forma a ligação hidrogênio, concomitantemente, a ligação covalente em que participava o hidrogênio, torna-se mais fraca, ocorrendo um distanciamento de cerca de 3 pm entre o núcleo de hidrogênio e o outro átomo ao qual estava ligado covalentemente. Essa diminuição de tamanho parece que não é muito importante, porém é maior que as perturbações provocadas pelas forças de van der Waals quando pensamos em valores energéticos.

O que queremos mostrar com esse exemplo, é que a contribuição covalente faz diferença no comportamento de um sistema que apresenta este tipo de interação intermolecular. Assim, somente atrações coulômbicas não auxiliam no entendimento das forças intermoleculares, principalmente, das ligações hidrogênio. Precisamos de algo a mais, que se traduz como a contribuição covalente para o modelo eletrostático.

Agora, discutiremos alguns aspectos e fatos históricos que levaram à descoberta da existência da ligação hidrogênio e, principalmente, como o conceito desta interação se desenvolveu ao longo dos anos.

1.4 - Formação do conceito de ligação hidrogênio: aspectos históricos como forma de perceber o desenvolvimento de seu entendimento.

É interessante observar como conseguimos explicar várias propriedades dos compostos, utilizando as ligações hidrogênio como argumento.

Antes de discutirmos a ligação hidrogênio em si, como ela se estabeleceu, quais são as principais características dos participantes, sistemas do cotidiano em que estão presentes e como influenciam nestes, devemos nos questionar, por exemplo, quando e quem propôs a existência da ligação hidrogênio. E sendo um pouco mais curioso, podemos tentar ainda, compreender as condições e os pensamentos que levaram à sua classificação. Seria interessante, também, evidenciar os conceitos químicos que já se conhecia, ou que talvez já se tivesse certa idéia, e como foram articulados para tentar compreender a natureza da ligação hidrogênio. Devemos pensar nos aspectos históricos da ligação hidrogênio, não como mera informação a respeito de ciência ou como surgiu o termo ligação hidrogênio, mas sim como um instrumento de formação de conceitos e conhecimentos.

O desenvolvimento da teoria desta interação intermolecular ocorreu a partir de 1920. É interessante observarmos que isto coincide com o momento em que a teoria quântica também estava se desenvolvendo e começava a ser utilizada para explicar a natureza ou as propriedades das moléculas.

Ao consultar a literatura desta época, constatamos muitas observações e discussões que poderiam ser tomadas como evidências da existência das

ligações hidrogênio. Veremos alguns exemplos interessantes que começaram a ser debatidos e questionados e, provavelmente, foram a idéia inicial desta interação intermolecular como uma interação representativa para diversos sistemas.

Segundo Pauling (1939), o conceito de ligação hidrogênio, deve ser atribuído a M. L. Huggins e, independentemente, a W. M. Latimer e W. H. Rodebush. Frequentemente, o artigo destes últimos é citado como a descoberta da interação. Mas quais seriam essas evidências que mostram a existência da ligação hidrogênio? A partir de quais conceitos e idéias, propuseram a força intermolecular em discussão?

O artigo referenciado como a descoberta da ligação hidrogênio, possui como título, “Polaridade e Ionização do ponto de vista da Teoria de Valência de Lewis” (Latimer e Rodebush, 1920). Neste, os autores destacam a importância da eletroafinidade para explicar algumas propriedades apresentadas por certas substâncias, como a solubilidade de sais e a formação de complexos em solução. Inicialmente ocorreram algumas observações sobre as estruturas de Lewis de alguns compostos e, principalmente, como se determinava a eletronegatividade de um átomo, pensando no que chamavam de “quantidade de atração da carga nuclear pelos elétrons de valência do átomo”.

Após, foram feitas discussões relativas ao solvente utilizado, relacionando sua capacidade de atuar na dissolução ou ionização de determinados compostos. Neste trabalho, os solventes utilizados eram água e ácido sulfídrico e foi citado no mesmo que uma constante dielétrica abaixo de oito para um solvente, acarretaria em dificuldades para se dissolver um sal. Desta maneira, percebemos que a água já era notada por suas características diferentes e intrigantes.

Analisando ainda a mesma referência, é interessante observar a questão relativa à solubilidade. Esta é, certamente, afetada por muitos fatores, mas parece bastante provável que a razão para a pequena solubilidade de sais em líquidos de baixa constante dielétrica, é a inabilidade do solvente em neutralizar

as forças eletrostáticas entre os íons. Aqui percebemos que já se fazia alusão às forças químicas, sem realmente conhecê-las ou mesmo identificá-las. Já se pensava que a função do solvente era neutralizar as cargas, sem conhecer que tipo de interação estava presente. Mas o que seria neutralizar as forças eletrostáticas entre íons? Essa questão, nos dias de hoje, leva-nos a pensar em algum tipo de interação entre solvente e soluto. Mas o que foi proposto para tal problema entre os anos de 1920 e 1930?

Atualmente temos argumentos que relacionam a solubilidade de sais a forças intermoleculares, em especial as ligações hidrogênio. Podemos perceber que através dos experimentos realizados por Latimer e Rodebush (1920), chegou-se à conclusão que a solubilidade de tais compostos está relacionada à incapacidade do solvente em neutralizar as forças entre os íons positivos e negativos. Existe uma tendência em utilizar forças químicas como forma de explicar a solvatação, embora não as conhecessem.

É interessante observar até o momento, como os conceitos químicos eram tratados a fim de explicar uma característica de suma importância de um composto, que é a sua solubilidade em água. E o mais importante é como toda esta discussão envolta de conceitos acarretaria em propostas que norteariam pesquisas nas mais diversas áreas, como a proposição da força intermolecular ligação hidrogênio.

Em seqüência, a polaridade é explicada pela transferência de um núcleo hidrogênio de uma molécula para outra. Aliás, o átomo de hidrogênio se torna um destaque, em meio a essa discussão. Como as propriedades dos compostos foram analisadas em função de eletronegatividade relativa do elemento, da carga nuclear, da distância dos elétrons de valência ao núcleo e do número de camadas eletrônicas, fica evidente a importância do átomo de hidrogênio, visto que o mesmo apresenta apenas um elétron ocupando uma única camada.

Por apresentar essas características, o núcleo do átomo de hidrogênio pode se aproximar muito dos elétrons de um determinado átomo, em uma provável

ligação química. Este ponto é de suma importância, pois aqui já podemos perceber o direcionamento em relação à atração da nuvem eletrônica de outro átomo, pelo núcleo do átomo de hidrogênio, o que conseqüentemente levará à polarização da interação.

Ao pensar no átomo de hidrogênio como sendo um núcleo que está exposto e que exerce uma atração por outra espécie, estavam iniciando uma discussão sobre ligações hidrogênio, sem saber que estavam falando dessa específica interação intermolecular. Claro que, visto sob o ponto de vista atual, todos estes argumentos são óbvios. Talvez seja neste momento que ocorra a introdução do estudo da ligação hidrogênio, feita por Latimer e Rodebush.

Na realidade ainda não é um estudo específico desta interação, mas uma mobilização de alguns conceitos que já se conheciam nesta época, e que levaram a uma nova idéia para justificar algumas propriedades de compostos. No mesmo artigo, após algumas relações entre acidez e comportamento dos compostos NH_3 , H_2O e HCl em relação ao núcleo do átomo de hidrogênio, propuseram que a solução é constituída de agregados de moléculas, e ainda, que o núcleo do hidrogênio é “preso” entre 2 octetos, sendo que esta característica é que formará uma “ligação fraca”.

Desta maneira podemos observar que a ligação hidrogênio já é introduzida, apesar de ainda não ter sido mencionada. Ainda notamos algo interessante nesta proposta, a idéia discutida é para átomos de hidrogênio ligados a elementos altamente eletronegativos, quando em interação. Assim, têm-se um núcleo do átomo de hidrogênio, atraindo ou sendo atraído, simultaneamente, por dois octetos, ou ainda melhor, por dois pares de elétrons.

Naquela época, ainda não se discutia orbital, mesmo porque a quântica ainda estava sendo desenvolvida. Também não se mencionou ligação hidrogênio, apenas tinham um princípio da idéia, algumas sugestões, uma maneira de pensar numa ligação “fraca” entre hidrogênio e os dois octetos

vizinhos. Observamos o átomo de hidrogênio “seguro” por dois octetos completos na **Figura 2**.

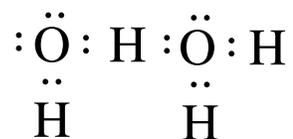


Figura 2 – Átomo de hidrogênio “seguro” por dois octetos indicando a idéia inicial de ligação hidrogênio em um aglomerado de moléculas de água.

Podemos notar que toda essa discussão baseava-se em torno das idéias de G. N. Lewis a respeito de adutos ácido-base e teoria de valência, em que temos um doador e um receptor de pares de elétrons e a formação de um octeto de elétrons na camada de valência. Lewis chegou a escrever em uma seção, em que o título de seu trabalho, “*Hidrogênio Bivalente*”, era provocativo e instigava questionamentos em relação às idéias já estabelecidas.

Nota-se pelo título, o tom crítico em relação aos trabalhos anteriores, em que temos um átomo de hidrogênio ligado simultaneamente a dois octetos.

Após 1930, Pauling escreveu um artigo sobre a natureza da ligação química, em que discutiu o íon bifluoreto $[\text{F}:\text{H}:\text{F}]^-$, já utilizando o termo ligação hidrogênio para essa espécie formada. Provavelmente, foi a primeira vez em que se empregou esta expressão para um átomo de hidrogênio entre dois elementos muito eletronegativos.

Chegou-se a pensar que ocorria a formação de duas ligações covalentes pelo átomo de hidrogênio. Idéia que se iniciou com Latimer e Rodebush, em que tínhamos o átomo de hidrogênio entre dois octetos.

Tendo como modelo quântico, a teoria de ligação de valência, sabemos que o átomo de hidrogênio possui apenas um orbital disponível para estabelecer

uma ligação química efetiva, e que, portanto, poderia formar apenas uma ligação covalente. É interessante deixar registrado que Pauling disse que a primeira menção da ligação hidrogênio foi feita por Moore e Winmill. E de fato, ambos os artigos, de Latimer e Rodebush (1920), e ainda de Huggins (1922) utilizaram também como exemplo dessa interação ainda desconhecida, a estrutura do hidróxido de trimetilamônio proposta por Moore e Winmill, que pode ser vista na **Figura 3**.

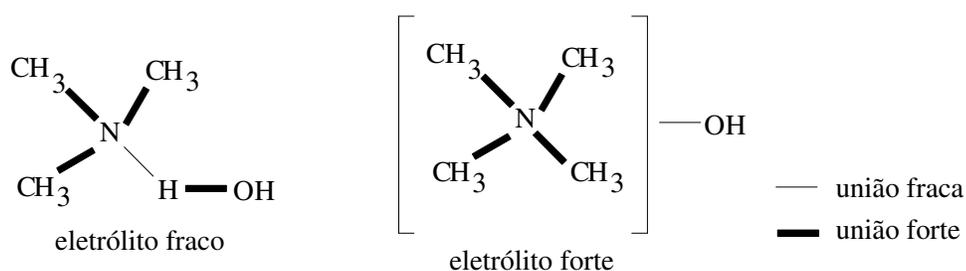


Figura 3 – Estruturas propostas por Moore e Winmill para hidróxido de trimetilamônio e hidróxido de tetrametilamônio, em que teríamos a primeira menção relativa à ligação hidrogênio estabelecida entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio.

Neste artigo, em que os autores trabalham com algumas aminas em solução, para determinar constantes de dissociação, condutividade molecular, efeito da viscosidade da solução e efeito de hidrólise, tínhamos uma discussão interessante sobre as prováveis causas que levam, por exemplo, o hidróxido de trimetilamônio a ser um eletrólito fraco. No trabalho original, foram utilizadas duas estruturas, do hidróxido de trimetilamônio e do hidróxido de tetrametilamônio, e a partir destas passou-se a discutir o tipo de interação que ocorria entre os átomos de nitrogênio e os grupos alquila, e principalmente a ligação entre o nitrogênio e o hidrogênio no hidróxido de trimetilamônio. Neste momento, experimentalmente, constatou-se que era um eletrólito fraco, visto

que não houve liberação de íons em solução, mas sim moléculas de água e de trimetilamina, levando a conclusão que essa interação entre nitrogênio e hidrogênio é uma “união fraca”.

A mesma discussão é feita para o hidróxido de tetrametilamônio. Mas neste caso, a interação entre o grupo hidroxila e o tetrametilamônio é fraca, assim libera-se íons OH^- considerando o composto como sendo um eletrólito forte. Desta maneira a ligação hidrogênio foi utilizada para justificar a formação de íons em solução em 1912 por Moore e Winmill, sem contudo utilizar o termo ligação hidrogênio e muito menos discutir como se dá a formação e o meio dessa interação.

Neste momento, é interessante falarmos um pouco sobre as idéias de Huggins sobre a interação discutida. Em 1936, ele publicou um artigo sobre as ligações hidrogênio em compostos orgânicos. Na realidade, Huggins preferia o termo pontes de hidrogênio ao invés de ligações hidrogênio.

Em seu trabalho, apresentou vários pontos que até hoje são discutidos em relação às propriedades de compostos orgânicos, como a solubilidade em água e ainda, apontou que muitas vezes certas propriedades são explicadas de maneira bem superficial através de fatores como forças de van der Waals, polaridade, efeito estérico e outros. Disse que a formação e a existência dessas pontes de hidrogênio eram suficientes para justificar determinadas características de compostos orgânicos.

Notamos que Huggins já estabelecia algumas diferenciações para as pontes de hidrogênio, chamando algumas pontes de forte e outras de fraca. Ele ainda não justificava a força da interação através de idéias como interpenetração de orbitais e caráter covalente, mas comparava a miscibilidade de compostos como anilina, fenol e nitrobenzeno em água. Mas qual o critério adotado nestas comparações? Quanto mais solúvel em água, mais forte é a ponte. Desta forma, como a anilina e o fenol são mais solúveis em água do que o nitrobenzeno, as pontes de hidrogênio com água seriam mais fortes.

Apresentou também as objeções à formação das pontes. Disse que a teoria de pontes de hidrogênio dá ao átomo de hidrogênio uma valência de dois e de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, a camada K de um átomo de hidrogênio não pode conter mais do que dois elétrons. Contudo a ponte envolve elementos bastante eletronegativos, assim os pares eletrônicos estão mais próximos destes do que do hidrogênio. Percebemos neste ponto que, mesmo ainda não estabelecendo a participação majoritária do caráter eletrostático na ligação hidrogênio, Huggins, para não fugir ao princípio de Pauli, disse que os elétrons estão praticamente deslocados em direção aos átomos mais eletronegativos que compõe a interação.

Ele postulou que existe para as pontes de hidrogênio um estado “iônico”. Este estado, para Huggins é consequência de suas estruturas de ressonâncias já propostas por Pauling, como mostrado na **Figura 4**. Lembrando que o modelo quântico adotado prevê o somatório destas contribuições, tanto iônica quanto covalente, que discutiremos mais adiante.

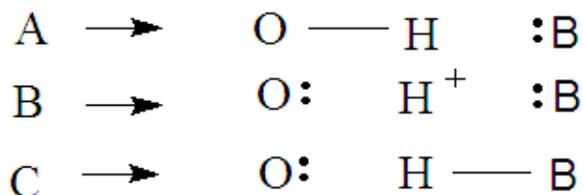


Figura 4 – Estruturas de ressonância A, B e C para a ligação hidrogênio segundo proposta de Pauling em seu livro “A Natureza da Ligação Química”.

Ainda neste artigo, falou sobre a força das pontes de hidrogênio, mostrando o quanto é fraca em relação à ligação covalente convencional. Mas o que chama a atenção ao discutir força, é que para Huggins, a facilidade de dissociação de pontes de hidrogênio era devido, primeiramente, à grande

interpenetração de maneira repulsiva entre os átomos eletronegativos. Aqui podemos perceber idéias compatíveis com Pauling.

Outro ponto interessante que podemos notar neste artigo, é que já se começava uma tendência em classificar esta interação ainda pouco conhecida. A força da ligação hidrogênio já era comparada entre compostos variados. Hoje temos nossa classificação com seus limites bem definidos, sendo que a mesma pode ter sido iniciada por Huggins.

Em seu livro, Pauling falou dessa interação ânion-ânion que pode ocorrer, estabelecendo um número de coordenação de dois para o hidrogênio, pois um ânion a mais seria inviável devido à maior repulsão. Já Huggins, utilizou este argumento de repulsão entre os átomos eletronegativos (ânions) para dizer que a ligação hidrogênio é fraca.

Fenômenos como a desnaturação de proteínas é justificada pela quebra de pontes de hidrogênio entre as cadeias em interação, já proposto por Mirsky e Pauling.

Considerando o modelo quântico atual para explicar a ligação hidrogênio, temos um problema. O átomo de hidrogênio só pode estabelecer uma ligação covalente efetiva, pois possui apenas um orbital disponível para tal. Qual seria a solução para esse impasse, considerando o desenvolvimento histórico do conceito de ligação hidrogênio?

Pauling, que já conhecia a teoria de ligação de valência, reconheceu que o átomo de hidrogênio com apenas um orbital disponível, não poderia formar mais que uma ligação covalente pura. Como consequência, a outra interação deveria ser somente de natureza eletrostática. Mas como seria esta interação? Pauling já estava pensando no caráter covalente de uma interação majoritariamente eletrostática? Ou pensava que poderia haver uma outra contribuição para esta interação do átomo de hidrogênio com a outra espécie?

Em seu livro, *A Natureza da Ligação Química (1939)*, Pauling usou esferas rígidas para mostrar a ligação hidrogênio. Evidenciou que ao se

estabelecer a interação entre o átomo de hidrogênio e outros dois átomos, uma terceira espécie (ânion) não conseguiria alcançar o hidrogênio, devido ao contato ânion-ânion. Teríamos uma repulsão tão forte que não compensaria energeticamente na formação do aglomerado, assim o átomo de hidrogênio teria um número de coordenação igual a dois. Talvez neste momento pudéssemos pensar em efeito estérico. Mas ao imaginarmos o hidrogênio positivo (H^+), não podemos pensar em efeito estérico, pois seu volume atômico é muito pequeno em relação às outras espécies. Desta maneira, talvez o contato entre íons de mesma carga - forte repulsão - seja mais propenso a explicar essa primeira idéia de Pauling.

Ainda, Pauling afirmou que somente os átomos mais eletronegativos poderiam formar ligação hidrogênio e essa força cresce conforme o aumento na eletronegatividade dos átomos ligados. Hoje sabemos que isso não é verdade, pois temos até ligações hidrogênio formadas com anéis aromáticos ou mesmo com alguns metais de transição.

Pauling (1939) foi o primeiro a falar sobre o efeito das ligações hidrogênio nos pontos de ebulição de algumas substâncias, quando comparadas a outras. Por exemplo, o caso específico da água, que apresenta ponto de ebulição maior que H_2S , H_2Se e H_2Te , devido ao aumento nas forças intermoleculares que apresentam ligações hidrogênio mais fortes entre suas moléculas. E ainda afirmou que o problema da estrutura da água líquida é muito interessante, mas está longe de ser resolvido. Hoje, um dos modelos mais representativos para a estrutura da água é de um icosaedro, compreendido como cluster de moléculas de água. (Frank e Wen, 1957).

Um ponto interessante e de fundamental importância é a questão sobre as estruturas de ressonância propostas para a ligação hidrogênio. O primeiro a utilizar esse artifício foi Pauling. Mas quais são essas estruturas e qual sua relação com o modelo que estamos utilizando para explicar a ligação hidrogênio?

Ao todo foram três estruturas de ressonância propostas, que podem ser vistas na **Figura 4**.

A descrição das contribuições dessas estruturas de ressonância em termos de porcentagem para a ligação hidrogênio foi feita da seguinte maneira: estrutura A contribui com cerca de 60%, estrutura B com 34% e estrutura C com 6%. Assim utilizando estas estruturas de ressonâncias, podemos perceber que cada uma delas contribui um pouco para a estrutura real apresentada pela ligação hidrogênio de um sistema. Podemos pensar que esta estrutura real apresenta um comportamento intermediário entre as três estruturas propostas por Pauling.

Mais quais seriam os argumentos que Pauling utilizou ao atribuir um grau de participação de uma estrutura de ressonância para a ligação hidrogênio?

Quando imaginamos um sistema, cuja estrutura se apresenta como várias possibilidades de ocorrência, devemos pensar que quanto maior o número de ligações estabelecidas, maior será a atração simultânea entre os átomos envolvidos pelos elétrons, o que constitui uma situação energeticamente favorável. É interessante colocar neste momento, o porquê de uma estrutura prevalecer sobre a outra. Além disso, quando ocorre uma deslocalização eletrônica em uma estrutura molecular, temos a presença de duplas ou triplas ligações, o que indica que são os elétrons pi que estão deslocalizados. Desta forma, quais são os elétrons que estão deslocalizados na ligação hidrogênio?

Quando pensamos na ligação hidrogênio e estabelecemos diversas formas de representá-la, estamos na realidade, distribuindo elétrons em posições diferentes ao redor dos átomos que a compõe. Esta posição depende de vários fatores, como por exemplo, a eletronegatividade de um átomo quando em interação com outros. Ao observamos a proposta de Pauling, notamos que a contribuição “A” representada na **Figura 4**, é a estrutura que corresponde ao comportamento predominante do sistema em interação. E nesta fica bem claro que os elétrons não ligantes do átomo de oxigênio estão mais próximos a este

devido a sua maior eletronegatividade em relação ao átomo de hidrogênio. Quanto maior o número de estruturas de ressonância para o sistema em estudo, maior é sua estabilidade.

É necessário constatar que Pauling já dizia que não existia uma mudança entre as estruturas de ressonância para a ligação hidrogênio, mas o que ocorre na verdade, é uma situação intermediária entre todas elas, sendo que a estrutura real apresenta um caráter com certa contribuição diferenciada de cada uma. Esta diferenciação é causada por vários fatores, como eletronegatividade, densidade de carga, número de ligações efetivas e essa diferença entre várias espécies que estão em ressonância.

Desta maneira, após este ponto de vista da história que permeia a utilização da força intermolecular ligação hidrogênio, precisamos destacar algumas questões que estabelecem uma ponte entre os modelos diferentes para interpretar uma molécula, ou um sistema em que associamos várias moléculas.

Desde que, Latimer e Rodebush (1920), afirmaram que o hidrogênio é mantido entre dois octetos, o que constituía em uma ligação fraca, e Pauling disse que um átomo de hidrogênio, com apenas um orbital com possibilidade de interagir, não poderia formar mais que uma ligação covalente pura, têm-se visões contrárias em relação à ligação hidrogênio. No caso de Latimer e Rodebush, inicialmente, pensaram que existia sim duas ligações covalentes efetivas, já Pauling acreditava que existia apenas uma ligação covalente efetiva entre o hidrogênio e um dos átomos. Entre a outra espécie e o átomo de hidrogênio existia apenas uma atração eletrostática. Talvez neste momento fosse interessante pensarmos na ligação hidrogênio sob os aspectos de um outro modelo, mais representativo e que resolva esses problemas relacionados ao hidrogênio e suas possíveis interações.

Aproveitando os dizeres de Pauling, ao afirmar que um átomo de hidrogênio estabelece apenas uma ligação covalente com uma espécie, e com a outra, formaria uma interação de caráter puramente eletrostático, podemos notar que a ligação hidrogênio é explicada até aqui pelo modelo clássico, ou de comportamento puramente eletrostático. Seria considerar um modelo baseado em esferas rígidas que se atraem eletrostaticamente, sem ocorrer nenhuma espécie de perturbação de uma pela outra.

No entanto, ao longo dos anos, com o desenvolvimento do modelo mecânico-quântico, observou-se que várias características das ligações hidrogênio, ou mesmo de compostos que a estabelecem entre si, não iam de encontro à proposta de um modelo puramente eletrostático. Perceberam que a ligação hidrogênio é mais direcional que outras interações intermoleculares e ainda notaram que esta possuía uma força mais intensa que o comum, chegando em alguns casos, a possuir intensidade em força equivalente às ligações covalente fracas. Considerando todas estas questões, que hoje podemos explicar até determinado ponto, como resolveriam estes problemas?

Pauling propôs as estruturas de ressonância para a ligação hidrogênio. Como já foi considerado, estas estruturas não são exatas, assim a estrutura real do sistema em ligação hidrogênio é um intermediário entre as várias propostas. Desta maneira, podemos entender que Pauling começou a expressar uma nova contribuição para as ligações hidrogênio através das estruturas de ressonância. Seria a contribuição covalente ao modelo de caráter predominantemente eletrostático. O modelo clássico enfatizava as forças coulômbicas de longo alcance, sem nenhuma contribuição efetiva de tipos de ressonância. E o modelo eletrostático com contribuição covalente considerava as perturbações entre as espécies em interação. Desta maneira, Pauling considerou em seu modelo quântico, todas as contribuições, iônica e covalente. No entanto, suas idéias pararam nesse somatório de componentes; digamos que faltou um passo para

propor um novo modelo para tentar compreender a natureza deste tipo de interação. É importante destacar que Pauling estabeleceu praticamente todos os alicerces da TLV, entretanto não chegou a pensar em um novo modelo que previa a deslocalização de elétrons em determinadas regiões do espaço (previsto pela TOM).

Considerando todo esse desenvolvimento histórico do processo de construção do conhecimento a respeito a ligação hidrogênio, precisamos buscar novos argumentos em um outro modelo mais completo. Um modelo que preencha essas lacunas não explicadas pelo modelo de Pauling.

Desta forma, a partir de agora vamos discutir um pouco mais sobre a “natureza da ligação hidrogênio” vista sob um modelo mais amplo, mais claro e que realmente explique as propriedades e características dos compostos que as possuem. Não importa se essas interações são fortes ou fracas, mas sim que são fundamentais para explicar diversos fenômenos.

A partir da discussão sobre modelo, sobre o melhor conjunto de idéias para interpretar as ligações hidrogênio e também como se deu seu desenvolvimento ao longo dos anos, voltamos à questão anteriormente proposta: qual a natureza da ligação hidrogênio, como a mesma se classifica e quais são suas principais propriedades vista sob o foco do modelo eletrostático com caráter covalente?

1.5 - A natureza da ligação hidrogênio, seus limites e suas contribuições.

Inicialmente, é necessário estabelecermos alguns critérios para compreendermos a natureza da ligação hidrogênio e até onde vai seu alcance. Quando falamos deste tipo de interação, logo imaginamos a participação de pelo

menos três átomos, sendo que, cada um dos participantes possui características que lhe são próprias e, ao interagir uns com os outros produzirão efeitos muitas vezes inesperados.

Desta maneira, de agora em diante, devemos pensar na ligação hidrogênio como uma interação de grupo e que por consequência terá também propriedades de grupo e não mais características de cada espécie individualmente.

Outro ponto importante e interessante sobre ligações hidrogênio é que essa interação possui algumas contribuições em sua natureza, sendo que as mesmas têm sua participação de acordo com os tipos de átomos envolvidos na interação. Mas quais seriam essas componentes e como elas variam segundo as espécies que estão interagindo?

Todas as características das ligações hidrogênio variam de acordo com os grupos que estão interagindo diretamente e também aqueles que fazem parte da molécula, porém não estão em contato direto com outra molécula. Alguns grupos ou átomos possuem características que afetam a interação, sendo que alguns deles são retiradores de densidade eletrônica, enquanto que outros são doadores.

Voltando agora à questão da natureza da ligação hidrogênio, devemos pensar que ao aproximarmos moléculas que podem estabelecer este tipo de interação, ocorrerá uma perturbação entre as mesmas. Não um efeito de apenas uma molécula sobre a outra, mas sim efeitos atrativos e repulsivos de várias moléculas entre si.

Pensando nas contribuições para a ligação, é importante destacarmos que a componente eletrostática é predominante em qualquer tipo de ligação hidrogênio. Essa contribuição atrativa surge do fato de aproximarmos moléculas que apresentam densidades de carga contrárias em determinados pontos, e por consequência temos uma atração coulômbica.

No entanto, o ponto essencial para entender a natureza das interações, não é pensarmos apenas em um modelo puramente eletrostático. A questão é que a

ligação hidrogênio apresenta algumas propriedades que requerem cuidados para interpretá-la. Pensando desta maneira, o que nos leva a buscar outros modelos para compreender as ligações hidrogênio? Ao observarmos a **Tabela 1**, não bastaria apenas classificar estas interações de acordo com a contribuição eletrostática e utilizar argumentos que o modelo puramente eletrostático prevê? Não poderíamos apenas considerar, por exemplo, que uma ligação hidrogênio é mais forte quanto maior for sua componente eletrostática?

O problema é que surge, neste momento, uma característica marcante das ligações hidrogênio, desde as mais fracas até as mais fortes, uma propriedade fundamental e que faz com que a ligação hidrogênio seja tão comum, porém específica. Essa característica da interação em estudo, é a sua direcionalidade. Mas qual contribuição pode nos levar a pensar em um outro tipo de modelo para tentar justificar essa direcionalidade?

Tabela 1 – Componente de energia (em kcal/mol) de alguns tipos de ligações hidrogênio, evidenciando as contribuições eletrostáticas (ES) e transferência de carga (TC) e energia total da interação (E).

Receptor de H ⁺	Doador de H ⁺	ES	TC	P	D	RT	E
NH ₃	HF	-25,58	-4,09	-1,99	-0,70	15,99	-16,37
H ₂ O	HF	-18,89	-3,09	-1,59	-0,39	10,49	-13,47
HF	HF	-8,19	-3,19	-0,39	-0,29	4,49	-7,57
NH ₃	H ₂ O	-13,99	-2,39	-1,09	-0,39	9,49	-8,37
H ₂ O	H ₂ O	-10,49	-2,39	-0,60	-0,50	6,20	-7,78
NH ₃	NH ₃	-5,69	-1,29	-0,60	-0,20	3,60	-4,18
H ₂ O	NH ₃	-4,59	-1,49	-0,29	-0,20	2,50	-4,07
NH ₃	HCH ₃	-0,60	-0,70	-0,29	-0,00	0,51	-1,08
H ₂ O	HCH ₃	-0,49	-0,89	-0,10	-0,00	0,51	-0,97

Ao pensarmos nessa propriedade da interação, devemos levar em consideração a distância entre as espécies participantes. Desta maneira, talvez uma observação com relação a essa distância, que é menor que a soma dos raios de van der Waals, nos leve a imaginar que em algum momento dessa interação, ocorra atração simultânea dos núcleos envolvidos pelos mesmos elétrons. Não estamos falando de qual átomo é mais eletronegativo e vai atrair densidade eletrônica, ou se a ligação se torna polarizada ou não; na realidade, estamos apenas constatando que existe uma atração simultânea em algum ponto. E ao imaginarmos a atração simultânea, na verdade estamos considerando o grau de covalência da ligação hidrogênio. Mas qual seria a diferença entre ligação covalente e caráter covalente de uma ligação hidrogênio? Se considerarmos esse grau de covalência, como fica nosso modelo para explicar a natureza da ligação hidrogênio?

Antes de buscarmos respostas para todas essas questões, precisamos de um parâmetro experimental que nos forneça subsídios para utilizar esse caráter covalente. Desta maneira, devemos observar na **Tabela 1**, a componente de transferência de carga ou se preferirmos uma expressão mais comum, a componente de grau de covalência. Enfatizando que, nesta tabela, o dímero em ligação hidrogênio é formado por um receptor e um doador de H^+ , segundo o modelo ácido-base de Bronsted. A decomposição da energia de interação em suas componentes é fundamental no entendimento da natureza da ligação hidrogênio. Essas componentes foram muito bem estudadas no passado. (Morokuma, 1977; Umeyama e Morokuma, 1977; Kollman et al, 1970; Morokuma, 1971).

Além das componentes eletrostática (ES) e covalente ou transferência de carga (TC), temos ainda outras três componentes, que são: dispersão (D), polarização (P) e forças de repulsão (RT). Sendo que, a polarização é o efeito da distorção das distribuições eletrônicas do grupo doador e do grupo receptor de H^+ .(Jeffrey, 1997)

Após observarmos os dados que dispomos para as várias interações e suas respectivas contribuições, podemos entrar com a problemática: assumindo que a ligação hidrogênio seja de caráter puramente eletrostático, como poderíamos explicar a sua especificidade, direcionalidade e força?

A partir de agora, esse modelo puramente eletrostático não serve mais para explicar e direcionar nossa discussão sobre ligações hidrogênio. Para tentar compreender a natureza da interação, vamos acrescentar uma outra contribuição: a componente de transferência de carga.

Basicamente, a ligação hidrogênio pode ser considerada com um tipo específico de interação doador-receptor de elétrons que está dentro de uma faixa de médio a forte alcance de interação. Temos envolvido a transferência de elétrons de um orbital ocupado de uma molécula para o orbital vazio de outra molécula. Pensando em termos de teoria do orbital molecular, está ocorrendo uma interação homo-lumo. E para pensarmos desta forma, estamos considerando que existe uma contribuição covalente ou covalência na formação da ligação hidrogênio.

Sendo a ligação hidrogênio forte ou fraca, a componente predominante é a eletrostática, porém não é a única. Analisando a mesma tabela, podemos observar que quanto mais forte a ligação hidrogênio, maior a contribuição covalente para a mesma.

Analisando essa diminuição gradual da contribuição eletrostática, percebemos que, em um determinado momento, essa componente se torna tão pequena que podemos neste ponto pensar no limite da ligação hidrogênio. Mas qual é esse limite?

O que dá a especificidade da ligação hidrogênio é a sua direcionalidade devido ao caráter ou componente covalente. Contudo, não podemos esquecer que, a componente que ainda comanda a interação é a contribuição eletrostática. Desta maneira, podemos pensar que, ao se perder a contribuição eletrostática em detrimento às outras componentes, talvez devêssemos pensar que o limite é o

momento que a ligação hidrogênio vai deixando de ser direcional, chegando ao ponto em que se torna equiparável às forças de van der Waals, uma interação intermolecular praticamente não direcional.

Continuando com esse mesmo raciocínio, precisamos definir os limites entre uma ligação hidrogênio fraca e forças de van der Waals. Mas pra que definir esses limites? E quais seriam os exemplos de ligações hidrogênio tidos como limite?

Esse limite estabelecido para ligações hidrogênio é importante e fundamental, pois todas as propriedades que analisamos, todos os exemplos que dispomos para entender a interação não teriam validade, pois não saberíamos qual o tipo de força intermolecular está prevalecendo no sistema em estudo. Na verdade o termo ligação hidrogênio não teria sentido, muito menos suas características, pois qualquer espécie que se aproximasse de um grupo X – H seria uma ligação hidrogênio. Seria um termo químico sem utilidade alguma. (Desiraju et al, 1999).

Assim, temos como limite definido, praticamente todas as interações do tipo (C – H O), (C – H N), (C – H π). Muitas vezes este último exemplo é considerado a ligação hidrogênio mais fraca de todas. São conhecidas como interações de fronteira entre forças de ligação hidrogênio e forças de van der Waals. (Desiraju et al, 1999; Jeffrey, 1997).

Desta forma, após discutirmos toda essa questão da natureza da ligação hidrogênio e seus limites, podemos perceber que ao utilizar um modelo puramente eletrostático para explicar ligações hidrogênio, desde as interações mais fracas às mais fortes, não estamos adotando um modelo que é uma aproximação da real situação. Estamos na verdade, utilizando um modelo não representativo e que não explica uma série de propriedades. No caso das ligações hidrogênio, não conseguimos explicar a sua direcionalidade pronunciada. E mais importante, algumas características de compostos que apresentam essa capacidade de interagir por ligações hidrogênio, só podem ser

explicadas considerando o caráter covalente, a partir do qual se faz o tratamento de orbital molecular. (Pimentel et al, 1960; Vinogradov et al, 1971)

Voltando então à questão proposta: qual seria a diferença básica entre ligação hidrogênio e ligação covalente? Poderíamos talvez dizer que a ligação hidrogênio é como uma ligação covalente, a diferença básica seria na força. Neste caso, as ligações hidrogênio são extremamente mais fracas que as ligações covalentes. Esse pensamento vem do fato de considerar o caráter covalente para as interações de hidrogênio (Martin, 1999). Como em uma ligação covalente, ao combinarmos o HOMO de uma molécula capaz de estabelecer ligação hidrogênio, com o LUMO de outra molécula, que também possui a mesma característica, teremos como resultado um sistema em que a reatividade das moléculas é menor, devido ao fato de ocorrer um abaixamento da energia do HOMO desse sistema. Assim o modelo que utilizamos para tentar entender a formação da ligação hidrogênio entre várias moléculas, é o **modelo eletrostático com caráter covalente**. Assim, a partir de agora, ao falarmos de ligações hidrogênio, devemos pensar nas mesmas como sendo uma interação de grupo, onde há uma interpenetração dos orbitais dos participantes. E esta interpenetração é uma atração simultânea dos núcleos participantes pelos mesmos elétrons, o que acarreta para esse sistema algumas características peculiares como a direcionalidade e a natureza deformável da ligação hidrogênio. Mas o que é essa direcionalidade da ligação hidrogênio?

Na realidade, a direcionalidade da ligação hidrogênio é a orientação de aproximação do doador de próton e do receptor. É interessante notar que a componente eletrostática não é a que mostra a maior dependência angular. A maior mudança angular é devido à variação na contribuição de transferência de carga, que preferimos chamar de componente covalente (Hamilton et al, 1968).

Se utilizarmos a água como exemplo, a sua direcionalidade se torna mais adequada, à medida que, quanto mais eletronegativo for o átomo ligado covalentemente ao hidrogênio, mais forte é a ligação hidrogênio com uma

molécula de água, e assim o hidrogênio é mais ácido (Hamilton et al, 1968). Muitas vezes é falado que este hidrogênio é um “próton nu” ou hidrogênio parcialmente “desprotegido” de nuvem eletrônica, visto que sua densidade eletrônica está deslocada em direção ao outro átomo.

Outra característica marcante da ligação hidrogênio, é sua linearidade. A partir de cálculos mecânico-quântico, sugere-se que é possível curvar a linearidade do próton em relação às espécies que o mesmo interage diretamente, em cerca de 10 a 15° sem requerer muita energia (aproximadamente 0,6 Kcal/mol) (Vinogradov et al, 1971). Esses desvios da linearidade parecem ser controlados principalmente pelo balanço de mudanças (troca) na energia eletrostática e forças repulsivas. Um pequeno desvio do hidrogênio no eixo da ligação hidrogênio (Y – H X), leva a uma redução da estabilidade do sistema, visto que, o dipolo H – Y fica desalinhado do centro eletronegativo X. A geometria linear da ligação hidrogênio otimiza a interação eletrostática, deixando-a mais forte.

Assim, se o ângulo formado entre as espécies em ligação hidrogênio for mais próximo de 180°, a interação se torna mais forte. E qualquer desvio desta linearidade, a tendência é a interação tornar-se enfraquecida.

Outro aspecto importante a se destacar, é que as ligações hidrogênio são sensíveis à temperatura. Um aumento de temperatura altera também o movimento vibracional da ligação covalente (H – Y), que aumenta o desvio angular da ligação hidrogênio (X H – Y), com isso há um enfraquecimento da interação. Entretanto, nas situações cotidianas que apresentaremos em vários itens do capítulo 3, a questão energética e sua influência na força das ligações hidrogênio será mais bem discutida.

Podemos afirmar que, a ligação hidrogênio é capaz de controlar e dirigir as estruturas das moléculas porque é suficientemente forte e também direcional (Desiraju et al, 1999). Pimentel e McClellan (1960), afirmaram que “A ligação hidrogênio existe quando existe evidência de uma ligação, e existe evidência que

esta ligação estericamente envolve um átomo de hidrogênio já ligado com outro átomo”.

Esta afirmação não diz nada sobre a natureza dos átomos envolvidos, nem X nem Y em uma possível ligação hidrogênio ($X \cdots H - Y$). Já Steiner e Saenger (1993) consideram uma ligação hidrogênio como qualquer interação coesiva onde H possui uma carga positiva e X possui uma carga total ou parcialmente negativa, sendo que a carga de Y é mais negativa que de H.

Primeiramente, percebemos nesta colocação que uma carga positiva no átomo Y não é impedida. Não é necessário para uma ligação hidrogênio ser forte para conservar muitas características, assim uma ligação hidrogênio, em sintonia com Pimentel e McClean, é definida então em termos fenomenológicos preferencialmente ao energético. (Desiraju et al, 1999).

A partir deste ponto de vista, tanto de Pimentel e McClean (1960), quanto de Steiner e Saenger (1993), podemos dizer que as ligações hidrogênio podem ser classificadas quanto à sua força.

As ligações hidrogênio possuem uma energia que varia de 0,5 kcal/mol a 40 kcal/mol. As ligações hidrogênio muito fracas são quase que indistinguíveis das interações de van der Waals, enquanto que as mais fortes são mais fortes do que algumas ligações covalentes muito fracas.

A classificação das ligações hidrogênio possui algumas variações. Desiraju considera-as como sendo muito forte, forte e fraca. Já Jeffrey considera as mesmas como sendo forte, intermediária e fraca. No entanto, o nome que se dá para o tipo de ligação hidrogênio quanto à sua força não é problemático para o entendimento da sua natureza.

Ligações hidrogênio muito fortes são formadas por doadores e aceptores não usualmente ativados, frequentemente em uma situação intramolecular. Geralmente são formadas entre um ácido e sua base conjugada ou entre uma base e seu ácido conjugado, visto que, nestes casos, temos um grupo carregado. Em uma ligação hidrogênio muito forte a contribuição por transferência de carga

é alta, possuindo natureza com alto caráter covalente (Gilli et al, 1994). Em ligações hidrogênio fortes, a contribuição eletrostática é dominante, sendo que os termos atrativos contribuem de 60 a 80% para a energia total da interação.

Já nas ligações hidrogênio fracas, a contribuição é menor, sendo que nas ligações hidrogênio mais fracas, como (C – H O), o termo eletrostático pode ser da mesma magnitude ou até mesmo menor do que o termo de dispersão. (Desiraju et al, 1999).

E esta última observação é interessante simplesmente pelo fato de que, à medida que a polaridade dos grupos em interação diminui, a contribuição eletrostática cai gradualmente, sendo que o termo de dispersão permanece inalterado. Ao fim, como o termo eletrostático tornou-se até mesmo mais fraco energeticamente que o termo de dispersão (van der Waals), a interação total torna-se energeticamente mais baixa e menos direcional, e as ligações hidrogênio tornam-se como as forças de van der Waals. Como já foi mencionado, o limite desta interação é a ligação hidrogênio muito fraca: C – H π . Através da **Tabela 2**, podemos notar algumas propriedades das ligações hidrogênio muito fortes, fortes e fracas (Desiraju et al, 1999).

Tabela 2 – Propriedades das ligações hidrogênio muito fortes, fortes e fracas.

Propriedades	Muito fortes	Fortes	Fracas
Energia de ligação (kcal/mol)	15 – 40	4 – 15	<4
Covalência	Pronunciada	Fraca	Desprezível
Contribuição eletrostática	Dominante	Dominante	Moderada
Comprimento da ligação hidrogênio (pm)	120 – 150	150 – 220	200 – 300
Ângulo da ligação hidrogênio (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 180
Exemplos mais comuns	[F.....H.....F] [N.....H.....N] ⁺	[O – H O – H] [N – H O = C]	[C – H O] [O – H π] [C – H π]

Até este ponto da dissertação, evidenciamos as várias propriedades e características da ligação hidrogênio, mas principalmente, discutimos a natureza desta interação e como esta natureza influencia em suas propriedades. A partir do tópico 3.1, mostraremos diversos sistemas e situações que fazem parte da vida de uma pessoa comum ou situações que fazem parte da atividade profissional de um químico, e através destas, discutiremos como essas diversas propriedades da ligação hidrogênio o condicionam.

Um detalhe importante nos chama atenção. Por que estamos escrevendo “ligação hidrogênio” e não “ligação de hidrogênio”?

Antigamente, o nome mais comum era ponte de hidrogênio. Entretanto, o conceito de “ponte” em química é totalmente diferente de ligação hidrogênio. Ponte geralmente é utilizada mostrar uma ligação química 3 centros, 2 elétrons (3c, 2e), como por exemplo, quando se faz a estrutura do diborano. Já o conceito ligação hidrogênio evidencia uma interação molecular, como já discutida. A União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC, recomenda o termo ligação hidrogênio e não recomenda o uso de “ligação de hidrogênio”.

1.6 - Por que escolher ligação hidrogênio como tema principal do trabalho?

A escolha do tema está vinculada à sua importância em diversos fenômenos que observamos ao nosso redor, sejam fenômenos naturais que acontecem com qualquer pessoa, ou situações relacionadas às diversas atividades de um químico. Mas talvez, a maior motivação por ter escolhido ligações hidrogênio como o tema de uma dissertação de mestrado, é pela oportunidade de produzir um material contextualizado que discute o conteúdo de química propriamente dito, mas que também auxilie o estudante de licenciatura

e o professor a se prepararem de forma crítica e construtiva para o conhecimento sobre interações e conteúdos afins, e que certamente será útil em suas aulas.

O assunto “ligações hidrogênio” possibilita a escrita de um texto com um “olhar diferente”, buscando uma abordagem diferenciada, que preza pela discussão de conceitos e modelos, associados às situações-problemas. Este tema é fácil de ser explorado em situações cotidianas, no entanto, é preciso habilidade para discuti-las em função do modelo eletrostático com caráter covalente, visto que, tradicionalmente, o conceito desta interação é abordado segundo o modelo puramente eletrostático.

É importante destacarmos que, a escolha deste tema se deu pela ausência de textos direcionados principalmente para o nível médio, e também para o nível superior. Chama-nos atenção para o fato de que ele não é abordado adequadamente durante a formação acadêmica.

1.7 - Contextualizando as ligações hidrogênio em situações cotidianas e em fenômenos naturais.

Inicialmente, tínhamos vários caminhos para escrever o texto. Poderíamos explicar cada uma das propriedades das ligações hidrogênio individualmente e depois aplicá-las em situações cotidianas. Ou poderíamos evidenciar as diversas situações (contextos) e em seqüência, explicar cada propriedade da ligação hidrogênio. No entanto, optamos por apresentar as diferentes situações cotidianas, gradualmente, em que para justificá-las com argumentos de interações químicas, principalmente ligação hidrogênio, evidenciamos uma ou duas propriedades e a partir daí, explicamos o fenômeno em evidência, abordando os principais pontos característicos dessa propriedade da ligação hidrogênio.

A primeira situação cotidiana é colocada propositalmente para despertar a curiosidade juntamente com o “repensar” em modelos químicos para interações intermoleculares. A questão central é por que devemos pensar em ligação hidrogênio através de um novo modelo, e a partir desse conjunto de idéias mais representativas, discutir a interação nas outras situações propostas ao longo deste trabalho.

Após a primeira situação cotidiana proposta, o modelo utilizado passa a ser o eletrostático com contribuição covalente, desta maneira, as várias propriedades das ligações hidrogênio vão sendo colocadas, gradativamente, ao longo dessas situações. É bom destacar que as propriedades da interação são discutidas em função desse novo modelo.

É interessante que o leitor não altere a seqüência de leitura dos tópicos do desenvolvimento do trabalho. As propriedades e características da ligação hidrogênio vão sendo colocadas gradativamente, e o aprendizado de cada uma, conseqüentemente, leva a outros questionamentos que serão respondidos em outra situação cotidiana, com uma nova abordagem. Cada tópico possui uma conexão lógica com o próximo item.

Ao final, constatamos que a água faz parte de todos os fenômenos e situações, ou como componente principal, ou como meio reacional. Desta maneira, considerando sua participação fundamental, decidimos elaborar um tópico evidenciando sua importância. Sabendo que a água é o composto que possui maior potencial em estabelecer ligação hidrogênio, pensamos em correlacionar de alguma forma a formação das ligações hidrogênio com a importância da água para a vida no planeta.

Assim, decidimos colocar algumas suposições interessantes, em que modificamos a força da ligação hidrogênio e ainda relacionamos essa alteração com as diferentes situações cotidianas propostas nesta dissertação. Percebemos que esta mudança na principal propriedade da ligação hidrogênio – sua força -

faz toda a diferença quando pensamos que a existência de vida no planeta e sua continuidade são condicionadas e dependentes da água.

Acreditamos que este material seja útil para os alunos que cursarão uma possível disciplina cujo tema seja interações químicas, além de auxiliar o professor como material complementar para suas aulas. O texto busca a todo o momento uma posição questionadora e formativa, sugerindo uma seqüência que faça sentido para o leitor através de contextos que abordam situações do corriqueiro de nossas vidas.

CAPÍTULO 2: OBJETIVO

‘O saber se aprende com os mestres. A sabedoria, só com o corriqueiro da vida’.

Cora Coralina

Elaborar um texto em que utilizamos situações do cotidiano para discutir alguns modelos de química pertinentes ao conteúdo principal abordado - ligações hidrogênio. Pretendemos abordar alguns conceitos relacionados a esta interação molecular e relacioná-los às diversas situações do dia-a-dia e, com isso proporcionar uma aprendizagem significativa ao estudante.

Almejamos que o texto seja organizador de idéias, conceitos e definições, norteador e formativo, e que instigue a curiosidade, com a função de ensinar química através dessas situações, mas também que o texto gere dúvidas e questionamentos sobre o tema.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é a observação e o entendimento de como as ligações hidrogênio influenciam fatos e fenômenos cotidianos que ocorrem a todo momento em nossas vidas, precisamos ter uma visão diferente em relação a essas interações, enfatizando o olhar crítico e investigativo.

CAPÍTULO 3: DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO



“Digo: o real não está na saída nem na chegada: ele se dispõe para a gente é no meio da travessia”

João Guimarães Rosa

3.1 – O armazenamento de certos tipos de alimentos no refrigerador.

Muitas vezes nos deparamos com algumas situações bem intrigantes e que nos levam a pensar nas razões que condicionam a ocorrência destes fenômenos. Por exemplo, por que devemos ter certos cuidados ao armazenar determinados tipos de alimentos no refrigerador?

Quando colocamos esta questão, queremos, na realidade, destacar algumas questões como: por que dois bifés fatiados, se colocados juntos, se unem? Ou por que dois picolés sem embalagem também se unem? Ou mesmo quando se coloca fatias de queijo uma sobre a outra, depois fica difícil de separá-las. E ainda percebemos que, se colocarmos a mão sobre gelo contido no refrigerador, esta se “gruda” no gelo.

Todos estes fenômenos são muito comuns em nosso cotidiano, e nem percebemos a razão de sua ocorrência. Inicialmente, nos referimos a substâncias completamente diferentes, no entanto, os fenômenos pelos quais as mesmas passam, possuem algo em comum. Mas o que tudo isso que foi exposto têm em comum?

Pensando nesta última pergunta, o queijo, por exemplo, é um alimento sólido, feito a partir do leite de alguns tipos de mamíferos, é produzido pela coagulação do leite e é considerado um ótimo complemento alimentar devido ao alto teor de gordura, proteína, cálcio e fósforo. No entanto, uma das principais vantagens que o leite proporciona ao ser humano, é quantidade de água em sua composição, sendo que o teor de umidade do queijo varia de 55 a 75%.

No exemplo dos picolés, para que ambos não se grudem, é preciso proteger com uma determinada embalagem. Sendo que esta idéia vale também para o exemplo dos bifés, quando colocados em uma geladeira (**Figura 5**).



Figura 5 – Ilustração evidenciando que para os bifes não se grudarem, é necessário protegê-los com uma determinada embalagem.

O que todos esses exemplos têm em comum, e na realidade, poderíamos citar vários outros em diversas situações, é que todos possuem uma camada externa de água. Desta maneira, a água possui algum tipo de destaque, visto que, em todos esses fenômenos, desde o gelo presente no refrigerador até o problema relacionado à embalagem dos picolés e bifes, ela está presente na superfície de contato entre uma espécie e outra.

A água possui uma interação molecular diferente da maioria das outras substâncias. Suas forças atrativas são conhecidas por ligações hidrogênio, e é esta interação a responsável pela “união” entre as fatias do queijo, ou pelo fato de “grudar” o gelo seco na mão, ou qualquer outro exemplo que possua uma camada de água que entre em contato direto com outra camada de água.

O fato de evidenciarmos estes exemplos no refrigerador, é que, quando há um abaixamento da temperatura do sistema, a formação da interação por ligação hidrogênio se torna mais efetiva. Por isso, o título desta primeira situação cotidiana nos remete ao refrigerador, que é uma condição não ambiente, em que substâncias que possuem essa camada de água, provavelmente, unir-se-ão.

Mas como se dá essa união entre partes diferentes, como no caso das fatias de queijo?

Como já foi dito, a força responsável por essa união é a ligação hidrogênio, mais especificamente, o seu caráter eletrostático. Podemos destacar que, qualquer força que possua apenas a contribuição eletrostática, apresentará um caráter multidirecional. Essa contribuição eletrostática da ligação hidrogênio é que condiciona a união entre as partes distintas do queijo, ou do gelo seco com a mão e qualquer coisa que tenha água.

A partir do momento, em que temos camadas de água em partes diferentes que se aproximam, ocorrerá a formação da ligação hidrogênio, assim, teremos a formação de um retículo de moléculas de água comum entre as partes distintas. Com o abaixamento da temperatura, por exemplo, dentro do refrigerador, há um favorecimento na formação de ligações hidrogênio, condicionada pelo caráter eletrostático, o que acarreta na formação de um arranjo comum. E esse “simples” fato, que é a formação de um retículo comum, acarreta na união entre partes diferentes. Se há um favorecimento, percebemos que a ligação hidrogênio é resultado do abaixamento da temperatura, visto que o fator cinético é determinante neste tipo de fenômeno. Com a diminuição da velocidade das moléculas, proporcionada pelo abaixamento da temperatura, estas moléculas de água terão maior propensão a se aproximar umas das outras, levando à formação da ligação hidrogênio. A ligação hidrogênio é a responsável pelo fenômeno, no entanto, a sua formação é condicionada pelo abaixamento da temperatura e por aspectos cinéticos das moléculas presentes no sistema.

E ainda, logo percebemos que, se não tiver a presença dessa camada de água líquida, não ocorrerá a formação desse retículo comum, conseqüentemente, as substâncias não se grudarão.

Por isso, é preciso ter cuidados no armazenamento de alimentos no refrigerador, visto que, se for alimentos que possuem uma camada de água, é necessário secá-los ou embalá-los de maneira que não ocorra contato água-água.

Se isso não fosse importante, poderíamos colocar picolé sem embalagem um sobre o outro no refrigerador, ou mesmo, bife sobre bife.

A interação por ligação hidrogênio, por possuir esse caráter eletrostático, é representada através de “pontinhos” entre as moléculas de água. E são essas interações que proporcionam a união entre camadas de água.

Desta forma, aproveitando esses fenômenos cotidianos, ou mesmo algumas situações na vida profissional de um químico, utilizaremos esses fatos como contexto para evidenciar as várias propriedades das ligações hidrogênio, agora vistos sob um modelo mais abrangente e significativo. Esse modelo, além de abranger o caráter eletrostático da ligação hidrogênio, evidenciará, agora, a componente covalente, que até o momento, não lhe foi dada importância.

Nessa primeira situação, queríamos apenas mostrar que o modelo tradicional para a ligação hidrogênio, para um determinado nível de ensino, é o suficiente. Entretanto, se quisermos compreender algo a mais nestes fenômenos, precisaremos, muitas vezes, da componente covalente.

A partir da próxima situação, explicitaremos a importância e o significado da contribuição covalente para a ligação hidrogênio.

3.2 – Por que uma garrafa com água líquida pode quebrar dentro do freezer? Cooperatividade e um novo modelo para interpretar a ligação hidrogênio.

Uma situação corriqueira com a qual nos deparamos algumas vezes é o simples fato de colocarmos uma garrafa de vidro com refrigerante dentro do freezer, e depois de algum tempo, observarmos que a mesma quebrou. Uma outra situação curiosa, que muitas vezes acontece, é quando alguém pede alguma bebida em um bar, e o garçom coloca bastante gelo dentro do copo; observando a situação, nos parece que após o derretimento do gelo, o líquido

transborde devido à quantidade de gelo que se adicionou. No entanto isto não ocorre. Se deixarmos o copo, com gelo e líquido, parado até a completa fusão do gelo, o nível do líquido não sofre uma mudança perceptível.

Como poderíamos explicar estes fenômenos? Existe alguma relação entre os fatos ocorridos e a formação das ligações hidrogênio? As situações propostas fazem parte de nosso cotidiano e possuem uma importância relevante, sendo que coloca em discussão a água e suas propriedades.

A água é o composto mais abundante na superfície do planeta e de fundamental importância para a evolução da vida, possuindo a maior participação em diversos fenômenos que ocorrem em nosso cotidiano (Stillinger, 1980). Poderíamos até pensar que a vida se traduz na forma de interações entre água e moléculas biológicas.

Na realidade, são vários os fenômenos que poderíamos utilizar para tentar compreender a água e suas interações. Por esse motivo e, principalmente, buscando respostas para as situações propostas, precisamos de um modelo que seja o mais representativo possível para compreender as propriedades da água.

No entanto, percebemos que ainda não temos um modelo que seja unânime em prever e explicar o comportamento da água seja sólida, líquida ou gasosa, em diferentes situações, pura ou na presença de outras substâncias. Este composto possui algumas propriedades que se manifestam de formas diferentes, muitas vezes “misteriosas”, e que requerem um modelo mais aprimorado para justificá-las.

Antes de procurarmos respostas para o motivo pelo qual a garrafa se rompe após a solidificação do líquido, devemos escolher um modelo para compreender a água enquanto substância. Quais seriam as características de um “bom” modelo para estudar a água?

O ponto fundamental para estudá-la, especificamente, a água no estado líquido, é considerar que temos um sistema dinâmico, em que as moléculas estão em movimento, se reorientando a cada instante, em um intervalo de tempo de

cerca de 10^{-12} segundos (Kochmarksy, 1996). Desta forma, qualquer interação entre as moléculas de água não é fixa, imutável, visto que temos uma situação dinâmica. Entretanto, não queremos passar a idéia que temos um verdadeiro “caos”. Na realidade, existe sim uma certa orientação entre as moléculas de água, que é determinada pelos vários tipos de forças presentes no sistema, desde van der Waals a dipolo permanente. A idéia mais interessante, neste momento, é pensarmos em termos estatísticos para compreender o sistema dinâmico. Há uma probabilidade de orientação das moléculas para cada região do sistema. Cientificamente, é possível qualquer tipo de orientação das moléculas de água, no entanto, estatisticamente, algumas situações são prováveis e outras não são prováveis de ocorrência. Poderíamos até pensar, por exemplo, em um mol de água, quantas moléculas estão orientadas favoravelmente para formar uma ligação hidrogênio, ou duas ligações hidrogênio, ou mais ligações hidrogênio? Volta-se à questão termodinâmica estatística.

3.2.1 - Comportamento da Água: Cooperatividade de Ligações Hidrogênio.

Quando falamos em ligações hidrogênio, a água se destaca pelo fato de possuir um dos maiores potenciais em formar este tipo de interação. Deve-se destacar que suas moléculas, ao estabelecerem forças intermoleculares relativamente fortes, apresentam uma alta tensão superficial, e isto lhes confere a forma líquida à temperatura e pressão ambientes (Atkins et al, 2005).

As propriedades da água se tornam interessantes e levam a diversos questionamentos no intuito de buscar respostas para compreender seu papel nas mais diversas situações. E claro, como a água é fundamental em processos dos mais variados, é importante que consideremos a água sob o ponto de vista dos argumentos da química.

Sendo a água participante de vários fenômenos, devemos sempre associar o fato à presença das interações moleculares por ligação hidrogênio. No entanto, neste momento, precisamos dar destaque a outra propriedade da ligação hidrogênio, que é o fato de ao longo da extensão de várias moléculas de água, as ligações hidrogênio apresentarem a chamada cooperatividade.

Mas o que seriam ligações hidrogênio cooperativas? Uma das características da molécula de água é possuir um número de coordenação igual a quatro, em média, que pode ser visto na **Figura 6**.

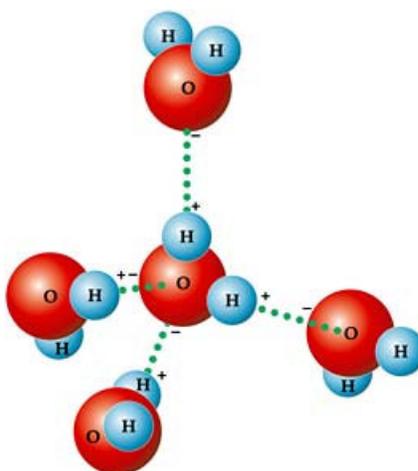


Figura 6 – Coordenação tetraédrica de moléculas de água.

No entanto, momentaneamente o número de coordenação da molécula de água pode ser equivalente a três, o que leva a estrutura deste pequeno agrupamento a se apresentar praticamente planar, formando um arranjo trigonal plano (Keutsch et al, 2001). Atentos a este fato, temos agora um sítio vago que é possível de formar outra interação. Moléculas ou apenas hidrogênio (H^+) podem migrar-se para estes sítios vagos e se reagruparem em torno de outras moléculas. Complementando, esta migração de H^+ não requer um gasto energético alto, somente de uma ligação hidrogênio (Keutsch et al, 2001).

Uma dúvida que surge é que, ocorrendo esse rearranjo de moléculas, e como consequência, de densidade eletrônica também, as moléculas de água vizinhas não sentem essa mudança? Qual é o mecanismo de resposta a esse estímulo?

Quando uma ligação hidrogênio se forma entre duas moléculas de água, como consequência há uma mudança na redistribuição de elétrons ao redor dos átomos de oxigênio da molécula. E esta mudança na distribuição eletrônica, altera também a tendência das moléculas em estabelecer outras ligações hidrogênio. Essa interação pode ser vista como uma insipiente reação de transferência de próton, sendo que talvez o primeiro passo para uma transferência de próton seja a formação da ligação hidrogênio. Desta maneira, considerando tal hipótese, podemos dizer que após ser estabelecida, a interação permite que haja uma redistribuição de elétrons entre o oxigênio doador de próton e o átomo de oxigênio receptor de outra molécula.

O átomo de oxigênio que doa o próton terá aumentada sua densidade eletrônica, sendo este o elemento mais eletronegativo. E este fato acarretará em consequências para o agrupamento de moléculas, pois esse átomo que doou o próton terá agora maior capacidade para formar outra ligação hidrogênio visto que possui alta densidade eletrônica em sua região do espaço (Heggie et al, 1996).

Outro ponto interessante, é que este processo não ocorre em etapas. Na verdade, ele é concomitante, sendo que ao mesmo tempo está ocorrendo o processo de transferência do próton de uma molécula para outra, e esta mesma molécula que doou, também está interagindo com outra molécula vizinha por ligação hidrogênio.

O aumento da capacidade de formar novas ligações hidrogênio devido à polarização que redistribui os elétrons nas regiões dos átomos de oxigênio doadores e receptores de próton leva a esse fenômeno conhecido como

cooperatividade ou ligações hidrogênio cooperativas (Desiraju et al, 1999; Jeffrey, 1997; Luck et al, 1997).

Como podemos percebê-la em uma rede de moléculas de água interagidas?

Ligações covalentes como O – H e N – H talvez sejam os melhores exemplos para evidenciar ligações em que o átomo de hidrogênio esteja mais desprotegido, ou seja, onde há uma deformação da densidade eletrônica em favor dos átomos mais eletronegativos, neste caso oxigênio e nitrogênio. Esta deformação eletrônica gera uma maior polarização.

Agora pensando na molécula de água, que é formada por duas ligações covalentes de oxigênio e hidrogênio, temos um aumento na polarização. E continuando nessa linha de pensamento, se tivermos várias moléculas de água em interação, o fator polarizabilidade da rede destas n moléculas produzirá o efeito cooperativo das ligações hidrogênio (Jeffrey et al, 1991).

Quando comparamos valores de energia de ligações hidrogênio individualmente em relação a um conjunto de ligações hidrogênio de um agrupamento de várias moléculas, neste caso o composto água, notamos que o valor da energia total é muito superior à soma das energias de ligação hidrogênio individuais (Gilli et al, 1993). Esta é a principal evidência da cooperatividade das ligações hidrogênio.

Esta propriedade das ligações hidrogênio aumenta por que a habilidade de grupos doadores e aceptores para formar a interação é induzida por um aumento na polaridade. Qual seria um possível mecanismo?

Uma vez que há a presença de vários grupos funcionais agindo simultaneamente como doadores e receptores, no exemplo específico da água, os átomos de oxigênio são os sítios que agem como doadores e receptores, e a partir do momento que formam estruturas estendida e contínuas, cada ligação hidrogênio individualmente aumenta a força da outra por mútua polarização (Jeffrey, 1993). Como visto anteriormente, ao passo que um átomo de oxigênio

transfere um átomo de hidrogênio, sua densidade eletrônica fica mais próxima de sua região, aumentando a polarizabilidade, e este átomo de oxigênio também age como receptor de próton que vem de outra molécula de água. Lembrando que polarizabilidade é o quanto uma densidade eletrônica é deformável em um sistema (termos estatísticos). Este mecanismo se propaga em uma rede de moléculas de água, produzindo o efeito de cooperatividade, que está representado na **Figura 7**.

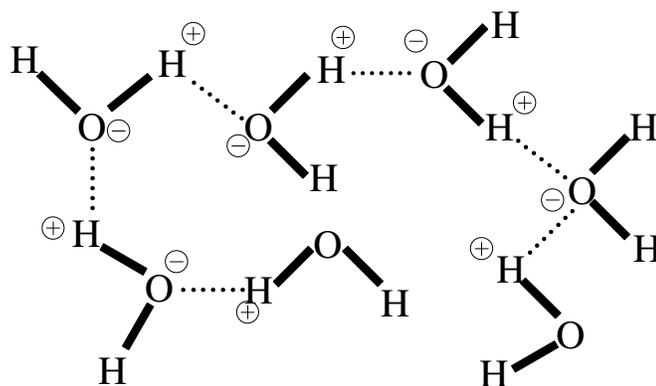


Figura 7 – Cadeia de moléculas de água em um agrupamento, evidenciando a polarização dos participantes tendo como efeito principal a cooperatividade de ligações hidrogênio.

Anteriormente, questionamos se uma molécula de água sente as mudanças que porventura venham a ocorrer, como por exemplo, um rearranjo de ligações hidrogênio e ligações covalentes. Constatamos que este é um fator primordial no sentido de proporcionar um estímulo ou um sinal para uma molécula vizinha. E ainda percebemos que além dos rearranjos mudarem a polarizabilidade de uma molécula, esta polarização pode levar à formação das chamadas ligações hidrogênio cooperativas no agrupamento. Não existe um fator mais importante que o outro, polarizabilidade, polaridade ou formação das ligações, na realidade, é o compromisso entre todos estes fatores que leva à formação do arranjo cooperativo. A polarizabilidade do sistema leva à deformação da densidade de

um grupo de moléculas (estatisticamente favorável) que leva à polarização da rede, condicionando um maior potencial em estabelecer a ligação hidrogênio. Estes efeitos se propagam em rede devido à cooperatividade das ligações hidrogênio, como um “efeito cascata”, coloquialmente dizendo.

Outra questão que devemos levar em conta nesta discussão, é o motivo pelo qual ocorre uma diminuição tão expressiva na energia do sistema quando as interações presentes são cooperativas.

Considerando os efeitos da polarização da interação, sabendo que o mesmo grupo ou átomo age como doador e receptor de ligação hidrogênio, para ocorrer a transferência do próton, é preciso que a ligação covalente O – H, tenha um ligeiro aumento de comprimento. Este aumento será fundamental para estabelecer a cooperatividade.

Além do aumento do comprimento da ligação covalente O – H, cálculos feitos para um agrupamento cíclico de $(\text{H}_2\text{O})_n$, mostraram um aumento da energia de ligação hidrogênio por ligação de 5,6 kcal/mol para $n=3$, de 10,6 kcal/mol para $n=5$ e de 10,8 kcal/mol para $n=6$. (Saenger, 1979). Desta maneira percebemos que há uma diminuição do comprimento das ligações hidrogênio $\text{H} \cdots \text{O}$, visto que há um aumento da energia da interação.

Agora surge uma consequência interessante para o sistema. Ao passo que a energia da ligação covalente diminui, o contrário acontece com a energia da ligação hidrogênio. Entretanto, comparando a força da ligação covalente e da ligação hidrogênio, esta última representa no máximo 10% do valor energético da ligação covalente (Desiraju et al, 1999). Como resolver este impasse, visto que energeticamente há um aumento da estabilidade na formação do aglomerado de água?

Devido a um aumento na polarização, ocorre uma diminuição do comprimento da ligação hidrogênio, conseqüentemente há um aumento de sua energia individual, desta forma, este fato leva a um aumento na covalência das ligações hidrogênio. O aumento na covalência da ligação hidrogênio não chega a

“prejudicar” a ligação covalente original. Como é um efeito que se propaga, é compensado pela energia de ressonância ou deslocalização, além da contribuição eletrostática.

A partir do momento que optamos pelo modelo eletrostático com caráter covalente, devemos levar em conta esta contribuição. Mesmo que este seja pequeno em relação à contribuição eletrostática, este caráter covalente confere a interpenetração de orbitais dos átomos participantes, gerando uma interação mais efetiva devido a esta sobreposição. O fato de estar formando um cluster, n moléculas interagidas por ligações hidrogênio possuem componente eletrostática e a contribuição covalente, dando condições de estabilidade muito maior comparada a dímeros de moléculas de água.

Antes de prosseguirmos, podemos perceber que há coerência entre os modelos e conceitos pertinentes. A formação das ligações hidrogênio é o fator principal para compreendermos a estrutura da água e sua participação em diversos fenômenos químicos.

Ao falarmos de cooperatividade das ligações hidrogênio, precisamos entender que esta energia extra devido à cooperatividade das ligações pode ser prevista por dois modelos quânticos. Pela teoria de ligação de valência, TLV, é conhecida por energia de ressonância e pela teoria do orbital molecular, TOM, é conhecida por energia de deslocalização (Jeffrey, 1997). No entanto, em relação a aspectos quantitativos, as duas teorias são muito diferentes. A TOM é aproximada em relação à TLV.

Evidenciamos também que a partir do momento em que a energia da ligação hidrogênio aumenta devido a uma maior polarização da ligação, devemos associar este evento a um aumento da covalência. Mas como seria esse aumento da covalência pensando em TOM?

3.2.2 – Modelo de Cluster para a água e o caráter covalente da ligação hidrogênio.

Em 1957, Frank e Wen propuseram um modelo conhecido por “modelo de misturas”, sendo que a idéia principal é que as moléculas de água formam um agrupamento, conhecido por “cluster”, representado pela **Figura 8**. Neste cluster, as moléculas formam arranjos em que cada molécula de água é tetraedricamente coordenada. No entanto, eventualmente, esta coordenação pode variar, como já foi colocado. Claro, sempre lembrando que o sistema é dinâmico, e esta coordenação é momentânea, por isso, pensar em cluster sempre nos remete ao tempo que uma molécula está interagida com outra dentro do cluster ou considerada não interagida, fora do cluster. Portanto esta “situação dinâmica”, em um tempo de 10^{-12} segundos para que ocorram interações entre moléculas, deve ter destaque.

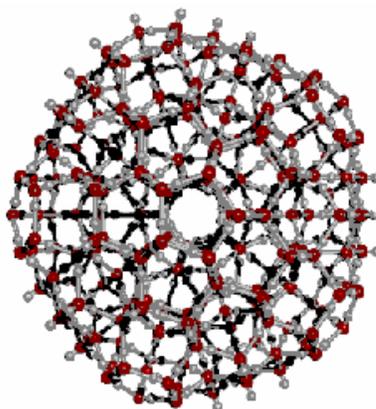


Figura 8 – Estrutura de um cluster formando um icosaedro em que há um agrupamento de 280 moléculas de água interagidas por ligações hidrogênio.

Mesmo a água líquida possuindo um arranjo desordenado e irregular, ainda mantém algumas similaridades em relação ao seu estado físico quando

sólido, apresentando em alguns pontos um retículo organizado e periódico. Esses agrupamentos, que no modelo de mistura são chamados de clusters, possuem uma localização específica e organização espacial das moléculas; entretanto, é bom destacar que, mesmo possuindo esta estrutura organizada na forma de clusters, o modelo que estamos utilizando é dinâmico, logo prevê troca entre moléculas que estão fora e que estão dentro do cluster, condicionando um constante movimento. Pensar em cluster leva-nos a imaginar a água não como um composto homogêneo, mas sim como uma estrutura descontínua, que apresenta aglomerados de moléculas em interação, e fora destes clusters, moléculas não interagidas e espaços vazios. Mas claro que não podemos esquecer que as moléculas não se posicionam de maneira fixa e imóvel, elas estão vibrando, e ligações hidrogênio se formam e se rompem a cada instante, em um sistema dinâmico. Há uma troca entre as moléculas que estão dentro e fora dos clusters. Segundo Roy et al, 2005, a água líquida não é homogênea ao nível nanoscópico.

Levando em conta todas estas considerações sobre os aglomerados de moléculas de água, qual é a necessidade de falar de cluster?

Atualmente este é o modelo que melhor representa a água como um aglomerado de moléculas em interação, e ainda, estudá-la a partir deste modelo, é importante no sentido que o agrupamento de moléculas é diferente para o gelo e para a água líquida. Como consequência, suas densidades são diferentes. E esse simples fenômeno de apresentarem densidades diferentes, terá ampla influência no fato de a garrafa com gelo estourar dentro do freezer, visto que teremos uma ocupação efetiva do espaço pelas moléculas de água, diferentemente para gelo e para líquido.

Desta maneira, sabendo que a água estabelece ligações hidrogênio, precisamos interpretar este fenômeno, a partir de tudo que já discutimos neste texto. O modelo que melhor representa a água como um conjunto de moléculas é o modelo de mistura, conhecido por cluster.

Pensando nesse modelo para interação, como podemos relacionar a formação de clusters de água com o caráter puramente eletrostático da ligação hidrogênio? Neste momento, é interessante observarmos que será acrescentada uma nova contribuição ao modelo tradicional da interação em estudo, visto que esta já não é suficientemente representativa para explicar nossa situação problema.

Quando uma interação possui como componente majoritária a contribuição eletrostática, essa interação possui caráter multidirecional. Se pensarmos na ligação hidrogênio como uma interação de caráter multidirecional, talvez não precisássemos destacá-la em relação a outras forças intermoleculares. A ligação hidrogênio possui geometria bem definida, apresentando um caráter direcional (orientacional).

Se a ligação hidrogênio estabelecida é direcional, significa que o modelo precisa ter uma outra componente que explique tal fato. Como constatamos a direcionalidade? O fato de moléculas de água formarem diferentes agregados na extensão do líquido, e sendo esses arranjos energeticamente favoráveis, nos evidencia que somente atração eletrostática não pode ser. Se esta componente fosse única, a atração entre as moléculas seria apenas multidirecional, o que daria condição de formar uma rede contínua de moléculas ao longo da extensão, tanto no estado sólido quanto no líquido. A sua energia também é bem superior à força de interação entre moléculas que estabelecem dipolo. Portanto, uma outra contribuição ao nosso modelo eletrostático é interessante no sentido de ser a responsável pela maior atração entre algumas moléculas de água, produzindo este efeito direcional.

A componente eletrostática ainda prevalece em relação à energia total, cerca de 90% (Martin et al, 1999; Isaacs et al, 2000), no entanto, existe uma pequena, mas importante contribuição covalente. Se pensarmos em um dímero de água, ao estabelecer a ligação hidrogênio, o que ocorre é uma interpenetração dos orbitais do átomo de hidrogênio e de oxigênio que não estão ligados

covalentemente. Considerando esta contribuição covalente, podemos associar à formação desta interação, uma combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), previsto pela teoria do orbital molecular. Como estamos falando de um problema em que o exemplo utilizado é a água líquida, pode-se fazer a combinação não apenas de duas moléculas de água, mas sim de n moléculas. Antes tínhamos $n(\text{H}_2\text{O})$, após a combinação temos $(\text{H}_2\text{O})_n$. E construindo o diagrama dos orbitais moleculares, notamos que há um abaixamento da energia do homo e um aumento da energia do lumo. Como consequência, temos que a ligação hidrogênio entre várias moléculas de água torna o sistema mais estável (Porto, 2004).

Na realidade esta componente covalente, por menor que seja, dá condições da ligação hidrogênio ser mais forte, devido à sobreposição de orbitais entre as espécies em interação. E esta contribuição deve ser levada em conta, pois a mesma é proporcionada pela direcionalidade característica das ligações hidrogênio. Sem essa direcionalidade, talvez a água não se apresentasse como uma estrutura de cluster. Talvez estaríamos utilizando um modelo contínuo, e desta maneira, interpretaríamos a água como sendo homogênea a olho nu ou em nível microscópico.

A molécula de água pode interagir diretamente com outras quatro moléculas e, desta maneira, apenas observando a distribuição eletrônica ao redor do átomo de oxigênio, notamos que existem dois pares de elétrons disponíveis para a interação e mais os dois átomos de hidrogênio que podem ser usados para estabelecer outras ligações hidrogênio. Neste caso considerando que uma espécie interage com outras quatro, estas moléculas estarão dispostas tetraedricamente.

Segundo Jeffrey (1997), os clusters duram cerca de 1 nanosegundo. E considerando a estrutura da água, esse conjunto de moléculas agrupadas aleatoriamente, não segue uma regra pré-determinada em relação à posição ocupada no cluster, ou geometria das ligações hidrogênio.

Neste modelo de cluster, a rede tridimensional aleatória de ligações hidrogênio rapidamente interrompe sua “seqüência fiel”, continuamente alterando a forma da rede (Stillinger, 1980).

O modelo de cluster é o mais consistente com os resultados experimentais e teóricos, indicando uma estabilização energética do sistema. Esta estabilização reforça a idéia de descontinuidade da água em nível microscópico.

Levando em conta esta contribuição covalente, podemos pensar em orbitais moleculares para as ligações hidrogênio estabelecidas entre moléculas de água. Mas como é a construção desses orbitais moleculares para a ligação hidrogênio?

Os orbitais atômicos utilizados são 2s e 2p do átomo de oxigênio e o orbital 1s de cada um dos átomos de hidrogênio. Assim, a combinação estabelecida será entre os dois orbitais 1s do átomo de hidrogênio com o orbital 2s do oxigênio, e também um dos orbitais p do átomo de oxigênio. A escolha dos orbitais p exige uma orientação da molécula de água, desta maneira, de acordo com a escolha dos orbitais em seqüência, esta molécula está no plano xz. Podemos verificar as possíveis combinações de orbitais atômicos para formar os orbitais moleculares que estão representados na seqüência:

$$1 - \mathbf{2a}_1: 2s (\text{oxigênio}) + (1s + 1s) + 2p_x (\text{oxigênio})$$

$$2 - \mathbf{3a}_1: 2s (\text{oxigênio}) + (1s + 1s) - 2p_x (\text{oxigênio})$$

$$3 - \mathbf{4a}_1: 2s (\text{oxigênio}) + 2p_x (\text{oxigênio}) - (1s + 1s)$$

E ainda temos que o orbital $\mathbf{2p}_z$ do oxigênio interage com a combinação (1s+1s) dos dois átomos de hidrogênio. Assim temos:

$$1 - \mathbf{1b}_2: 2p_z (\text{oxigênio}) + (1s + 1s)$$

$$2 - \mathbf{2b}_2: 2p_z (\text{oxigênio}) - (1s + 1s)$$

E ainda temos o orbital $2p_y$ do átomo de oxigênio que não interage com nenhum outro orbital devido à posição geométrica não favorável, formando o orbital molecular não ligante $1b_1$.

A construção do diagrama dos orbitais moleculares para a molécula isolada de água (H_2O) pode ser vista na **Figura 9**. Todos os orbitais estão indicados no diagrama ($2a_1$) (Santos Filho, 1999).

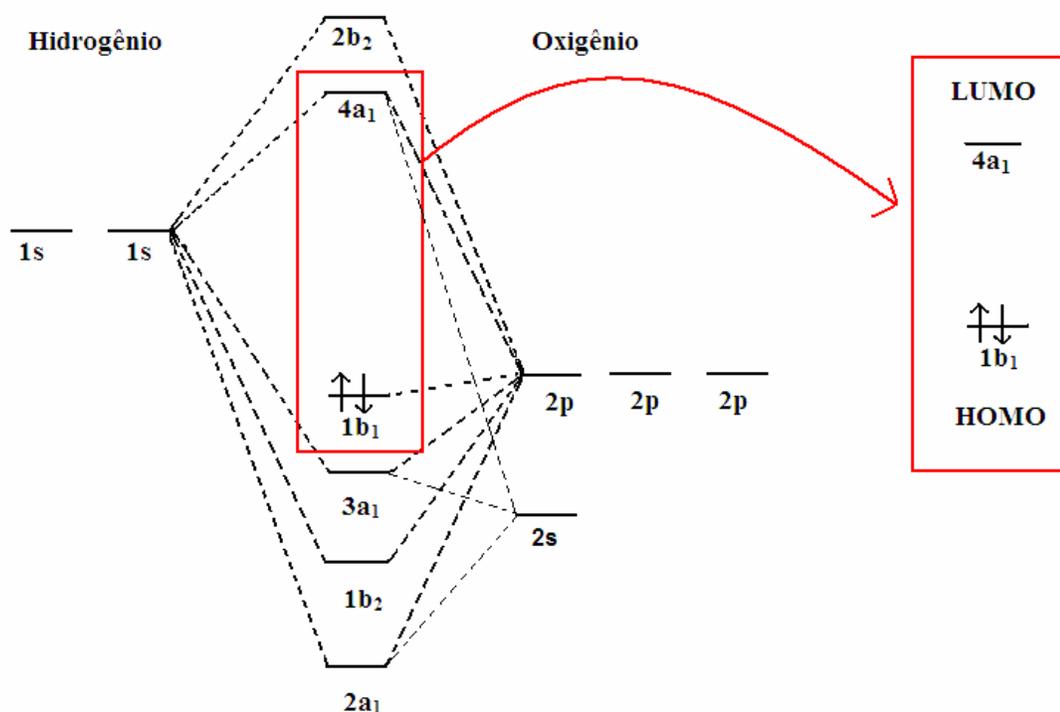


Figura 9 – Diagrama de orbitais moleculares da água (H_2O), em destaque o HOMO e o LUMO da molécula.

Através deste diagrama, percebemos em destaque, o orbital molecular de mais alta energia ocupado por elétrons (HOMO) e o orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétrons (LUMO). (Levine, 2000)

Mas qual a importância de se destacar os orbitais HOMO e LUMO dessa molécula?

Como já foi citado algumas vezes neste trabalho, pretendemos analisar as características dos compostos e dos fenômenos pelos quais são responsáveis, pensando não na molécula isolada e única, mas sim através de um conjunto de espécies que se interagem. Assim, falaremos do composto água formando ligações hidrogênio entre várias moléculas de H₂O.

Após considerarmos os orbitais moleculares formados, devemos também pensar na reatividade da molécula. Ao falarmos de reatividade da molécula, precisamos identificar o HOMO e o LUMO, pois são estes dois orbitais moleculares os responsáveis pela interação entre várias moléculas.

Apesar desta consideração, estamos falando de ligações hidrogênio, que são forças intermoleculares e não ligações químicas efetivas. Pensando desta forma, como podemos resolver este problema?

Mesmo não sendo uma ligação química efetiva, como por exemplo, uma forte ligação covalente entre duas espécies, a ligação hidrogênio considera um grau de covalência, o que lhe confere uma maior direcionalidade. Assim, mesmo a contribuição eletrostática prevalecendo, esse caráter covalente leva-nos a pensar na interação entre HOMO e LUMO.

A combinação linear do HOMO de uma molécula de água com o LUMO de outra molécula formará dois novos orbitais moleculares. E observando o diagrama da **Figura 10**, é que há um abaixamento da energia do HOMO e um aumento da energia do LUMO, mostrando um ganho na estabilidade energética quando duas moléculas estão interagindo por ligações hidrogênio.

Ainda podemos fazer outra associação, pois para esse diagrama da **Figura 10**, temos apenas duas moléculas de água. Se interagirmos n moléculas de água estabelecendo ligações hidrogênio entre si, poderíamos obter uma representação como a da **Figura 11**. Se pensarmos em um modelo de mistura para a água, há um aumento na estabilidade do sistema em estudo, o que pode ser evidenciado pelo aumento na diferença de energia entre HOMO e LUMO a partir da ligação hidrogênio de várias moléculas de água.

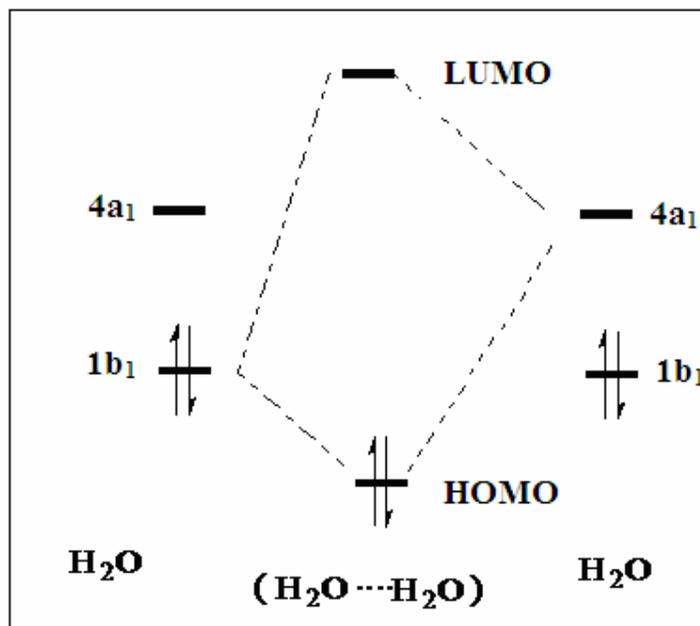


Figura 10 – Interação entre HOMO de uma molécula de água e LUMO de outra, e conseqüente abaixamento da energia do HOMO e aumento da energia do LUMO do sistema formado por duas moléculas de água.

Entretanto, é bom destacar que apesar de possuir o caráter covalente, a componente eletrostática ainda prevalece. Se comparada a uma ligação química efetiva, a ligação hidrogênio corresponde a cerca de 10% da ligação covalente. É forte em relação a outras forças intermoleculares, mas fraca em relação a uma ligação química efetiva. Quando analisamos um cluster de água formado por 280 moléculas, originando a estrutura do icosaedro, a força da ligação hidrogênio que os une não é tão forte quanto a de ligações covalentes, visto que não é difícil rompê-las. Esta interação HOMO-LUMO é um fator que contribui para manter a estabilidade do cluster.

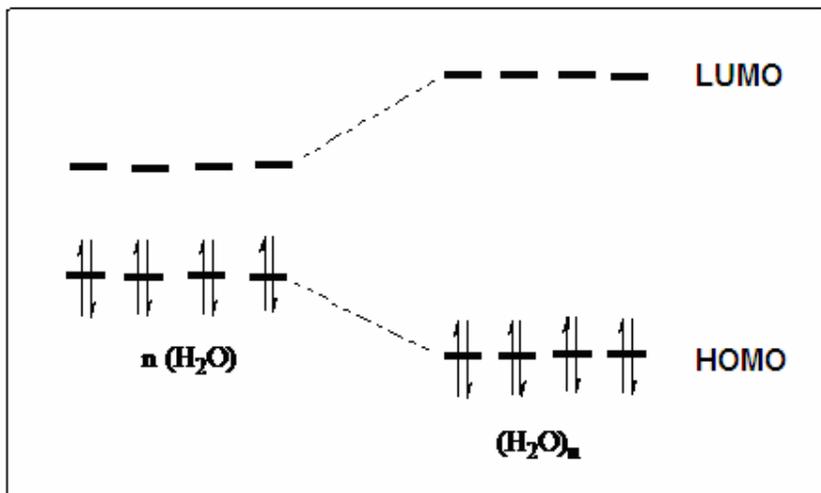


Figura 11 – Interação de n moléculas de água por ligação hidrogênio.

Esta estabilidade pode ser evidenciada no abaixamento da energia dos HOMOs, aumentando a diferença em relação aos LUMOs. E pensando em nossa situação problema, precisamos relacionar tudo que foi discutido sobre os modelos para o agrupamento de moléculas de água e para a formação de ligação hidrogênio com o fato de que o líquido dentro do freezer, ao transformar-se em sólido, tem seu volume expandido, e como consequência, a garrafa de vidro pode, eventualmente, se quebrar.

3.2.3 – Relacionando o modelo de cluster e o modelo de ligação hidrogênio ao fato de a garrafa com água líquida se quebrar dentro do freezer.

A água é um composto com características peculiares. Frequentemente é tratada como solvente universal pelo fato de estar presente em diversas situações, como produto de uma reação, ou espécie coordenante, participando

em processos de solvatação e outros fenômenos; assim é sempre citada como um líquido mais comumente utilizado (Keutsch et al, 2001).

Entretanto, quando começamos a analisar suas propriedades, logo percebemos que na verdade, a água possui comportamento bem diferente de outros líquidos, o que nos leva a considerá-la como um líquido atípico.

Para compreender o fato de a água ser atípica, basta pensarmos no exemplo do cotidiano utilizado neste texto. Na maioria dos compostos, ao passar pela transformação física de líquido para sólido, há uma diminuição do volume, visto que as moléculas se agregam mais fortemente, buscando uma compactação mais eficiente possível. E na transformação contrária, quando o sólido passa para o estado líquido, usualmente, devido ao aumento da vibração das moléculas, ocorre expansão do volume. Nessa expansão, as espécies presentes, sejam átomos ou moléculas, tendem a ocupar regiões mais distantes umas das outras.

Observando o fenômeno que acontece com a maioria das substâncias, estabelece-se uma lógica em termos microscópicos; no entanto, ao observarmos a água, o mesmo fenômeno de transformação de fases ocorre de forma contrária.

Quando está no estado líquido e passa pelo processo de solidificação, a água tem seu volume expandido, formando o gelo, com densidade menor, o que o leva a “boiar” sobre a água líquida. Imaginamos que ao mudar de fase, de líquido para sólido, o arranjo de moléculas se tornaria mais compacto, mais organizado, e o movimento das partículas seria reduzido, sendo que com isso ocorreria uma maior aproximação entre as mesmas.

Quando a água congela a 0°C, seu volume aumenta em cerca de 9% sob pressão atmosférica (Dougherty, 1998). O gelo, considerando o tipo hexagonal (Ih), possui uma estrutura em que há uma ocupação do espaço pouco efetiva pelas moléculas de água. Quando utilizamos esta nomenclatura hexagonal para o gelo, nos referimos aos diferentes tipos de arranjos segundo o sistema cristalino. Ao todo são nove tipos de gelo, e a diferença entre os mesmos é o ângulo das

ligações hidrogênio entre as moléculas de água. No tipo de gelo hexagonal, temos estruturas tetraédricas que dão origem ao sistema Ih. Nesse sistema, existem muitos espaços vazios, acarretando uma diminuição da densidade do sólido em relação ao líquido (Heggie et al, 1996).

Já sabemos que moléculas de água estabelecem ligações hidrogênio muito fortes, desta maneira podemos utilizar o estabelecimento desta força intermolecular para tentar compreender este fenômeno aparentemente estranho que ocorre com água.

Cada molécula de água possui quatro sítios possíveis de formar ligações hidrogênio, desta maneira ela é tetracoordenada. Assim, no estado sólido, em que as moléculas estão com movimentos menos intensos e uma menor vibração, a sua coordenação é exatamente igual a quatro. E estas ligações hidrogênio possuem um caráter covalente pronunciado, que lhes confere estabilidade adicional.

Já no estado líquido, a água possui movimento aleatório, e pelo fato de estabelecer fortes ligações hidrogênio com caráter covalente de cerca de 10%, a componente eletrostática ainda prevalece. O número de moléculas na vizinhança de cada molécula de água é maior (Nakayama et al, 1996). Desta maneira podemos supor que o caráter eletrostático é responsável por atrair mais moléculas de água na vizinhança, o que eleva o número de vizinhos de cada molécula de água. Este fato faz com que a aglomeração de moléculas no líquido seja maior que na forma de gelo. Este aumento do número de vizinhos não é devido à formação de novas ligações hidrogênio, sendo que a molécula estabelece um máximo de quatro. Esta atração por outras moléculas é unicamente de natureza eletrostática.

Neste último parágrafo, percebemos a importância relativa do caráter covalente e também do caráter eletrostático. No estado sólido, nota-se que a contribuição covalente dá condições de as ligações hidrogênio serem relativamente mais direcionais e conseqüentemente mais fortes. Desta maneira,

nosso modelo eletrostático com caráter covalente torna-se mais representativo no sentido de explicar a coordenação da molécula de água. No entanto, ao passar para o estado líquido, temos a formação de aglomerados com um número maior de moléculas, embora a água possua os mesmos quatro sítios propícios para estabelecer ligações hidrogênio.

Ainda que o caráter covalente possibilite a maior direcionalidade e força da interação, o caráter eletrostático prevalece e é de fundamental importância. No estado líquido, com o aumento da temperatura e colapso parcial das ligações hidrogênio (Chaplin, 2000), esta componente eletrostática é responsável por atrair outras moléculas de água presentes na vizinhança. Como a ligação hidrogênio é fraca, a maior vibração diminui a direcionalidade, assim diminuindo a contribuição covalente e aumentando a componente eletrostática. Essa maior proximidade de outras moléculas leva a um aumento no número de vizinhas para cada molécula individual. Com isso, notamos que no estado líquido, apesar de ocorrer um aumento da mobilidade das espécies devido ao aumento de temperatura, essas espécies ficam mais próximas, mais coesas. Esse fenômeno faz com que o volume do líquido diminua, tornando-o mais denso que o gelo.

Agora percebemos que mesmo tendo comportamento diferente da maioria dos líquidos, há uma coerência entre o fenômeno e a real natureza das interações entre as moléculas de água. Assim fica mais evidente que ao colocarmos o recipiente cheio de refrigerante ou água no freezer, a garrafa se quebra, visto que ao passar do estado líquido para sólido, o número de vizinhos para cada molécula de água diminui, deixando os aglomerados com menor eficiência na ocupação do espaço e aumentando o espaço vazio entre os arranjos tetraédricos de água. E essa diminuição do número de vizinhos se dá pelo maior caráter covalente das ligações hidrogênio, conferindo a estas interações maiores direcionalidade e força (Tanaka, 2001).

A “questão central” dessa discussão foi esclarecer como a natureza da ligação hidrogênio é importante para compreender o fenômeno em si. Desta maneira, notamos que, na realidade, o conjunto de idéias responsável por esse entendimento é resultado de uma escolha cuja determinante é a necessidade da situação que estamos lidando. Assim, ambos os modelos são significativos, dependendo das condições que nos são colocadas. Definir o modelo, a maneira de pensar, seja o modelo tradicional eletrostático ou o modelo com contribuição covalente, é o primeiro passo para pensar no fenômeno e buscar seu entendimento.

Ao atribuímos a componente covalente para a ligação hidrogênio, algumas observações empíricas podem ser compreendidas através de um modelo químico. A partir de agora, todas as nossas explicações serão baseadas no modelo eletrostático com caráter covalente. A componente eletrostática é majoritária, porém o caráter covalente, apesar de pouco pronunciado, será decisivo em vários momentos. Assim, a representação do que tem significado físico para todos os fenômenos e fatos cotidianos propostos daqui em diante será para essa maneira de pensar, somente para esse modelo com as duas contribuições em destaque, eletrostática e covalente.

Na realidade, devemos sempre lembrar que estamos falando de ligação hidrogênio que é uma força intermolecular onde prevalece a componente eletrostática. Desta maneira, quando falamos de covalência, precisamos lembrar que é o caráter covalente o responsável por proporcionar a aproximação dos orbitais dos átomos participantes, sendo que no caso da água líquida, temos as espécies oxigênio e o hidrogênio. Assim, se há um aumento do caráter covalente ou covalência, a interação fica mais forte, e utilizando argumentos da TOM, podemos dizer que a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO a partir da combinação de n moléculas de água, se torna maior, o que torna mais difícil rompê-la.

Pensando desta maneira, em relação a HOMO e LUMO, a idéia vale para todos os exemplos a partir de agora. Aumentou a covalência, teremos um abaixamento maior do HOMO e um aumento maior de energia do LUMO, aumentando a estabilidade da ligação hidrogênio, seja a interação forte, intermediária ou fraca.

Seja no modelo contínuo ou no modelo de cluster, as moléculas de água possuem essa habilidade de se perturbarem de uma maneira bem interessante, que é através da formação das ligações hidrogênio e, principalmente, através do rearranjo dessas interações ao longo da rede de moléculas. Mas como podemos relacionar cooperatividade de ligações hidrogênio e o comportamento da água?

É importante destacarmos que a água é um composto peculiar, visto que apresenta forças intermoleculares direcionais e relativamente fortes. Quando qualquer tipo de soluto é acrescentado à água, diferentes efeitos podem ser produzidos. E essa mudança na vizinhança devido ao soluto, com certeza, provocará algumas alterações ao longo da rede de moléculas de água, visto que estão interagidas por ligações hidrogênio cooperativas. Desta maneira, podemos imaginar que ao ser acrescentado qualquer composto à água, ambos estabelecerão algum tipo de interação. Como consequência desta nova interação, as moléculas de água sofrerão alterações em seu arranjo. Essas mudanças podem ser, por exemplo, uma nova distribuição da densidade eletrônica nas diferentes regiões das moléculas participantes, o que vem a alterar a polaridade da molécula de água (sítio: <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html> - acesso 09/2007).

A participação da cooperatividade de ligações hidrogênio é fundamental, pois a partir desta mudança de comportamento das moléculas vizinhas a esse soluto acrescentado, as outras moléculas de água também sentirão o efeito dessas alterações. Após a interação soluto-água, a polarizabilidade do sistema se altera, dessa forma, o átomo de oxigênio que transfere o próton para outro átomo de oxigênio terá sua densidade eletrônica aumentada momentaneamente,

fazendo com que aumente sua capacidade de receber outro próton. Esse efeito leva um aumento da energia e diminuição do comprimento da ligação hidrogênio, e principalmente, se propaga em rede, através da cooperatividade.

Essa reorientação das moléculas de água ocorre justamente pela mudança na polarização, produzindo um potencial eletrostático diferente que se propaga ao longo da rede de moléculas interagidas. A cooperatividade é o mecanismo que as moléculas de água encontraram para se comunicarem.

Pensando nesse mecanismo de comunicação encontrado pelas moléculas de água, o próximo tópico discutirá um fenômeno bem comum e que terá como foco principal a formação das ligações hidrogênio associada a essa cooperatividade das moléculas de água.

Quem nunca parou diante um balcão de padaria e ficou a olhar as guloseimas deliciosas expostas, como doces, chocolates e bolachas? Talvez a percepção do sabor doce seja uma das mais agradáveis que o ser humano seja capaz de sentir. Assim, o próximo tópico discutirá algumas propriedades das ligações hidrogênio como simetria de interação e ligações intramoleculares inseridos neste contexto de química de sensação de sabor.

3.3 – Química da sensação de sabor: um típico fenômeno de reconhecimento químico.

Um dos grandes prazeres que o homem pode usufruir em sua vida é o simples fato de perceber diversas sensações, tais como o aroma de um perfume, um toque de mão em sua pele, o som agradável de uma boa música, a visão de uma bela paisagem natural, dentre tantas outras sensações. Entretanto, talvez uma das melhores sensações seja sentirmos os diferentes sabores que os variados tipos de alimentos podem proporcionar. O simples fato de observar uma guloseima atrativa nos faz lembrar dos mais variados tipos de sabores,

desde o doce e salgado, passando pelo azedo e porque também não dizer o amargo. Talvez o sabor doce possua maior evidência em relação aos outros devido à própria sensação agradável que proporciona, e é por esse motivo que a síntese de adoçantes tenha um papel tão relevante nos últimos anos.

Dos cinco sentidos fundamentais ao homem, paladar, olfato, visão, audição e tato, apenas a audição é um sentido físico. O cheiro e o sabor são percepções causadas por substâncias que interagem quimicamente com algum substrato. A luz e o toque são estímulos físicos, no entanto, em ambos, há um agente químico que proporciona a sensação visual e o tato no ser humano. A partir de agora, nossa atenção é apenas para a sensação de sabor e como esta é provocada por interações químicas.

Talvez nunca pensamos no simples fato de sentirmos um determinado sabor, ou mesmo por que algumas substâncias são pouco ou exageradamente doces, ou ainda, qual o motivo de outras substâncias serem amargas ou azedas. Diversas questões podem ser colocadas como forma de procurar o entendimento de como a sensação de sabor se manifesta em nosso organismo. Assim, precisamos de argumentos que proporcionem a compreensão deste sentido. Sabores agradáveis indicam materiais que provavelmente são interpretados pelo cérebro como apropriados. Podemos ainda perguntar: por que precisamos de alimentos?

O primeiro ponto a ser destacado é que sugerimos que a sensação de sabor é um fenômeno de reconhecimento químico. Assim propusemos algumas questões como: quais são as características do fenômeno de sensação de sabor que nos levam a compreendê-lo como um fenômeno de reconhecimento químico? Quais são os pré-requisitos necessários para classificá-los como químico? E sempre atentos ao nosso tema principal, que é a discussão sobre ligações hidrogênio, como podemos perceber uma relação direta entre ligações hidrogênio e a química da sensação de sabor?

3.3.1 – Sabor: sentido químico.

A sensação de sabor é devido às fracas interações químicas entre receptores localizados nas papilas gustativas, mais especificamente nos botões gustativos, com compostos que evocam sabor. Como as papilas gustativas são grupos protéicos, as simulações são possíveis no intuito de quantificar esses tipos de interações prováveis. Qualquer sensação começa com um estímulo, no caso da sensação de sabor, este estímulo ocorre quando uma molécula de um composto que evoca sensação de sabor interage com receptores protéicos. Esta interação gera um impulso levado ao cérebro cujos neurônios traduzem e transformam o estímulo em sensação. No entanto, devemos ficar atentos para o fato de que não há formação de novos produtos, mas sim apenas uma interação entre agente e receptor. Esta interação pode ser desfeita rapidamente, como por exemplo, com o simples fato de “lavar” a língua com água. Consideramos que a sensação de sabor é um fenômeno decorrente dessas fracas interações em solução, e não é resultado da formação de ligações químicas entre um determinado tipo de receptor com as moléculas de um composto. Podemos dizer que se trata de um fenômeno de superfície em que as interações intermoleculares são determinantes. E ainda destacamos que a reversibilidade da interação é alcançada em milisegundos, o que nos dá outra evidência de que estamos nos referindo a um fenômeno de interações químicas e não há formação de produtos.

Percebemos a importância da água quando afirmamos que estas interações ocorrem em solução. São as moléculas de água que conduzem as moléculas de um composto, como por exemplo, as moléculas de sacarose que evocam sabor doce, até o sítio receptor que estabelece a interação nos botões gustativos localizados na língua (Shallemberger, 1993). Os diferentes sabores são percebidos com maior ou menor intensidade em diferentes regiões da língua. Podemos observar através da **Figura 12** onde se localizam essas regiões e o tipo de sabor que é percebido com maior intensidade.

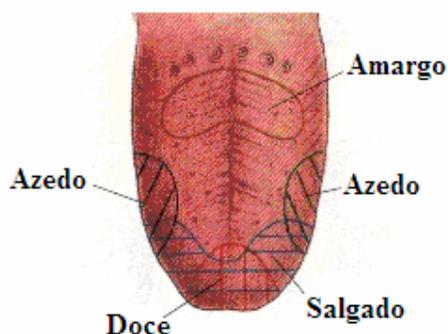


Figura 12 – Principais regiões da língua e o sabor que é percebido com maior intensidade em cada uma.

Assim, como condição essencial para evocar um sabor, o composto necessariamente precisa ser solúvel em água, visto que é através desta que suas moléculas alcançam o receptor. Quando falamos em solubilidade em água, devemos imaginar o processo de solvatação de íons ou de formação de ligações hidrogênio entre moléculas de água e moléculas de outro composto. Se ocorresse a formação de novos produtos, qualquer substância química solúvel em água teria uma mistura de vários sabores, e a noção de existência dos quatro sabores básicos (doce, amargo, azedo e salgado) provavelmente não poderia ser evidenciada.

A sensação de sabor é considerada um fenômeno de reconhecimento químico, pois nele aplicamos as leis de proporção definida, equilíbrio químico, balanço de massas, estereoquímica e teoria de grupo. Termodinamicamente a interação é favorecida. Como já foi discutido no **item 3.2**, as ligações hidrogênio possuem papel de destaque quando o fenômeno acontece em meio aquoso, visto que as moléculas de água são diferenciadas devido ao fato de estabelecerem esta peculiar interação, possuindo o maior potencial para estabelecê-las. E novamente algumas características das ligações hidrogênio serão decisivas no comportamento das moléculas que evocam sabor e também no comportamento do substrato que agem como receptor.

Antes de discutirmos a teoria química aplicada à sensação de sabor, como se desenvolveu essa teoria ao longo da história?

3.3.2 – Aspectos da história da “teoria química da sensação de sabor”.

A noção dos sabores básicos iniciou-se no século XIX sendo que a partir daí é que começaram a proposição de algumas idéias para explicar quimicamente o que ocorria. Quando surgiu a primeira teoria de ionização, Cohn, 1914, passou a observar que os sabores azedo e salgado eram geralmente causados por substâncias que se ionizam em soluções, e os sabores doce e amargo eram, normalmente, causadas por substâncias que não se ionizavam. Esta observação mostrou-se significativa visto que, de fato, começava uma distinção entre os tipos de alimentos que poderiam evocar um ou outro tipo de sabor.

Ainda foi proposto que para se obter o sabor doce, era preciso que a substância possuísse dois grupos funcionais. Um deles estava relacionado com o átomo de hidrogênio, chamado de hidrogênio “vibratório” e o outro grupo foi designado por glucóforo.

Kodama, 1920, reconheceu a necessidade do hidrogênio “vibratório” para transmitir o sabor doce, e logo se tornou claro que o hidrogênio podia ser doado em uma possível interação com o receptor e o glucóforo agia como acceptor de hidrogênio (próton). Desta maneira, já podemos reconhecer mesmo que primariamente, a presença da ligação hidrogênio no fato de um composto evocar sabor doce. O fato de possuir o hidrogênio interagindo com um grupo em outra molécula nos remete à teoria de ligação hidrogênio. É claro que nesta época, o conceito de ligação hidrogênio ainda estava sendo formado, entretanto, consistia em uma boa explicação de acordo com as evidências conhecidas. A interação deveria ser fraca no sentido de condicionar a reversibilidade rápida do contato

entre sítios do receptor com o composto, e ao mesmo tempo direcional, uma vez que para ocorrer a percepção do sabor é preciso que haja uma perturbação mínima suficiente para proporcionar o estímulo das terminações nervosas dos botões gustativos.

Kier, 1972, propôs o chamado sistema AH, B para designar a teoria química da percepção de sabor doce, sendo que, tanto a molécula do composto quanto a do receptor precisavam possuir este sistema para evocar a sensação de sabor.

Shallenberger, 1997, afirmou que aspectos de estereoquímica e teoria de grupo são necessários para compreender o tipo de sabor elucidado, sendo que o mesmo composto pode apresentar-se como doce ou amargo, dependendo da orientação espacial da molécula e da natureza da interação formada.

Algumas questões podem ser colocadas para discutirmos as propriedades desta interação que definem este fenômeno. Entretanto, a formação das ligações hidrogênio é evidente na sensação dos sabores doce e amargo. Mas como as ligações hidrogênio podem servir como mecanismo para que um composto evoque sabor doce?

3.3.3 – Sabor Doce: ligação hidrogênio entre composto e receptor e o triângulo da doçura.

Reações químicas em soluções aquosas não são muito bem entendidas devido à existência de perturbações ocasionadas pelo solvente, e ainda, a identificação da verdadeira natureza das espécies que estão reagindo na maioria das vezes é difícil. Compostos que evocam sabor podem ter uma ou mais moléculas de água solvatando-os, e isso com certeza altera as propriedades do sistema.

Para um composto apresentar sabor, um grande número de interações químicas fracas é responsável pelo estabelecimento deste reconhecimento

químico que leva à sensação de sabor (Shallenberger, 1993). E dentre estas interações fracas, as ligações hidrogênio possuem maior destaque. Entretanto, é bom lembrar que ao falarmos de ligação hidrogênio para o reconhecimento de sabores, é importante que utilizemos a interação como uma propriedade de grupo, considerando toda a seqüência e não apenas as espécies que estão interagindo diretamente.

Desta forma, quando nos referirmos à interação fraca, devemos observar toda a molécula, visto que, a presença de substituintes diferentes leva à mudanças na maneira como a ligação é estabelecida entre o composto que evoca sabor e o receptor. E essa mudança está relacionada, por exemplo, a efeitos indutivos de alguns grupos ou mesmo efeitos de ressonância.

É evidente que a ligação hidrogênio não é uma interação forte, no entanto, uma grande quantidade em número de espécies interagidas altera significativamente as propriedades das substâncias (Jeffrey et al, 1991). Além de que a linearidade da ligação hidrogênio é um pré-requisito para interações de ligação hidrogênio forte, mas não é necessário para o fenômeno de reconhecimento químico do sabor. Sendo assim, a formação de ligações hidrogênio é fundamental no processo de sensação do sabor, porém, elas não precisam ser fortes, apenas devem manter certa direcionalidade.

Mas se as ligações hidrogênio não necessariamente precisam ser lineares, como elas mantêm a direcionalidade?

A condição básica é a formação das ligações hidrogênio e não há sítios específicos para a sua formação. O pré-requisito para a sensação de sabor é a formação da interação e essa não necessariamente precisa ser estabelecida através de um ângulo de 180° , evidenciando uma interação linear. Como já discutimos na introdução, quanto mais próxima da linearidade, a ligação hidrogênio é mais forte. Entretanto, quando temos sítios que possuem tendência para formar as interações, é provável que o fator condicionante seja o caráter covalente que determina a direcionalidade característica da interação.

Dentre os principais tipos de compostos que encontramos na natureza e que proporcionam a sensação de sabor doce estão os açúcares. Eles são a mais simples forma de carboidratos, sendo que sua fórmula empírica é $C_n(H_2O)_n$. Alguns dos principais monossacarídeos e dissacarídeos são glicose, frutose, galactose e sacarose. Podemos observar na **Figura 13** a representação dos monossacarídeos frutose e glicose em sua forma linear e sua forma cíclica, e na **Figura 14** temos a representação dos açúcares maltose e galactose. E na **Figura 15** temos a representação do dissacarídeo sacarose, que é o açúcar comum que utilizamos em nosso dia-a-dia.

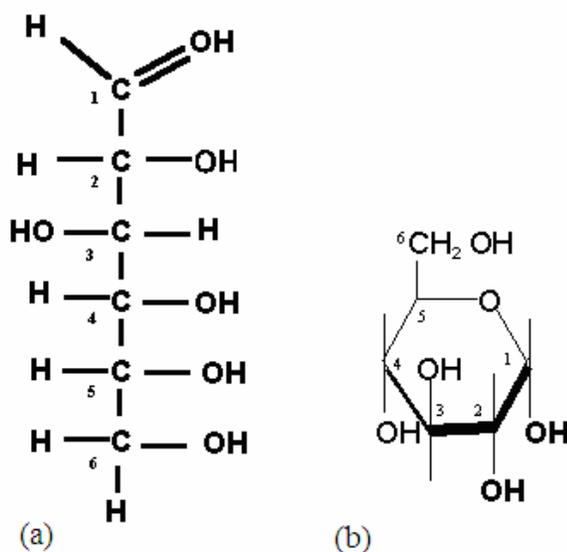


Figura 13 – Estruturas do monossacarídeo glicose sendo (a) projeção de Fischer da D-glicose e (b) fórmula de Haworth para a α -D-glicopiranosose.

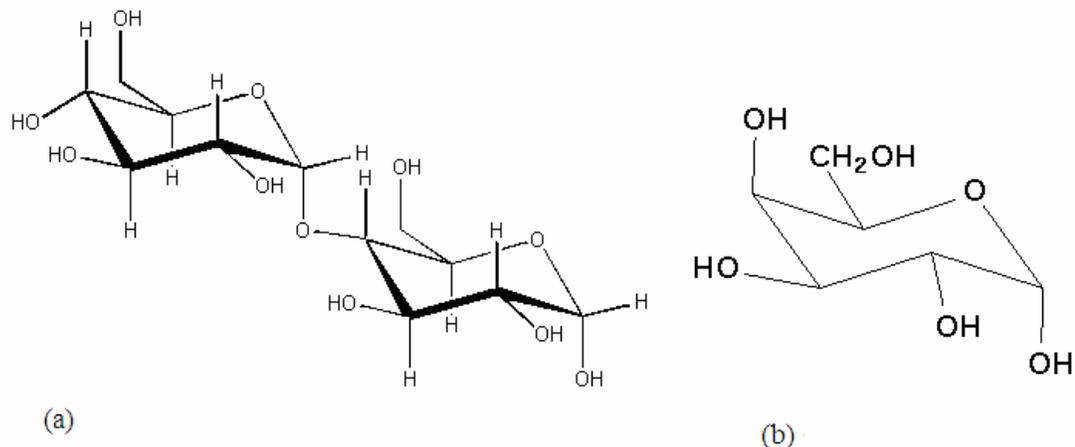


Figura 14 – Representação das estruturas dos açúcares (a) maltose e (b) galactose em sua forma de cadeira.

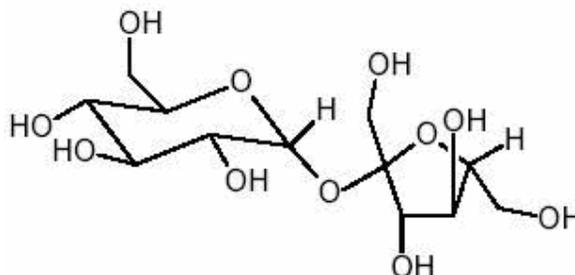


Figura 15 – Representação da estrutura do dissacarídeo sacarose em sua forma de cadeira.

Os açúcares são muito solúveis em água e como já foi dito, esta condição é essencial, considerando que a água é a responsável pela condução das moléculas do composto que evoca sabor ao receptor na língua para em seguida se dar a interação. Mas como ocorre sua formação e quais as características que

a molécula do composto precisa ter para dar condição de a interação provocar o sabor doce?

Cada átomo de oxigênio de uma molécula de água exibe um número de coordenação igual a quatro, e isto pode ser relatado como cooperatividade de ligações hidrogênio. No entanto, esta cooperatividade existe agora também entre as moléculas de água e os grupos carboxílicos do açúcar.

A cooperatividade combinada entre açúcares e água leva a uma estrutura em que temos um anel de seis moléculas de água e uma estrutura de anel de água com 5 moléculas, sobrepostas na molécula de sacarose. A cooperatividade é baseada na habilidade de carboidratos de se ajustarem à estrutura tridimensional interagida por diversas ligações hidrogênio.

É possível neste momento, notar que ainda não explicamos como o composto se liga ao receptor para induzir a sensação de sabor, entretanto estamos discutindo o primeiro passo que é a interação inicial deste composto com a água. Na realidade estamos estabelecendo uma analogia entre a química de solvatação das substâncias, neste caso açúcares, e o reconhecimento químico. O mecanismo natural para que um composto evoque a sensação de sabor doce é a sua dissolução em água e posterior transferência de espécies interagidas até o receptor.

De acordo com a teoria química do sabor, um composto para evocar sabor precisa, necessariamente, possuir uma espécie genérica (AH, B). Esta unidade pode ser constituída de diferentes funções químicas, mas obrigatoriamente deve ter uma espécie doadora e outra aceptora de hidrogênio. Em química de sensação de sabor, esta espécie genérica é chamada de glucóforo, e é conhecido como o agrupamento responsável pelo sabor doce (Shallenberger, 1993).

Percebemos que o glucóforo é o responsável pela formação da ligação hidrogênio. No entanto, é preciso que tenhamos outra espécie AH, B só que agora na molécula do receptor. A ligação hidrogênio entre o grupo AH da molécula do composto com a espécie B do receptor, e a ligação hidrogênio entre

a espécie B do composto com o grupo AH do receptor é que proporcionam o estímulo que condiciona a sensação de sabor doce.

É preciso a formação de duas ligações hidrogênio com o receptor na língua. (Santos Filho et al, 2006). É interessante evidenciar, que uma ligação hidrogênio forte, geralmente é formada quando seus participantes formam um ângulo de aproximadamente 180° , sendo sua geometria linear (Desiraju et al, 1999). Entretanto, para possibilitar a sensação de sabor doce, é preciso que ocorra a formação de apenas duas ligações hidrogênio, não sendo necessário que sejam lineares.

O simples fato de formar ligações hidrogênio com o receptor na língua condiciona o fato da molécula evocar sabor. Os receptores enviam as mensagens que serão decodificadas e transformadas no cérebro em sensação de sabor doce.

Através da **Figura 16** podemos observar a representação da formação da interação entre composto-receptor. A distância entre as unidades AH e B varia entre 2,5 e 4,0 Å, sendo que para a molécula que evoca sabor doce, o comprimento da distância “a” entre AH e B das duas ligações hidrogênio necessariamente devem ser iguais.

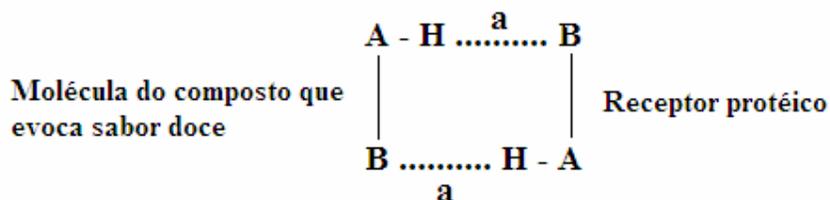


Figura 16 – Representação da interação entre os grupos AH, B do receptor e do composto que evoca sabor doce.

Outro ponto a se destacar é a competição entre formação de ligações hidrogênio intramolecular e intermolecular, sendo que se ocorrer a formação da interação intramolecular, não se dará a formação da ligação hidrogênio entre a molécula que evoca sabor e o receptor na língua, conseqüentemente não teremos as condições para a ocorrência do estímulo que provoca sensação de sabor. Desta maneira, novamente, observamos a importância do meio aquoso, sendo que as moléculas de água possuem a função essencial de “quebrar” essas ligações hidrogênio intramoleculares formadas nas moléculas do composto para que esse possa interagir com o receptor. Na realidade, ocorre uma competição na formação da ligação hidrogênio entre sítios na molécula do composto com as moléculas do solvente que é a água. A representação de uma possível interação intramolecular entre sítios na molécula de sacarose está na **Figura 17**.

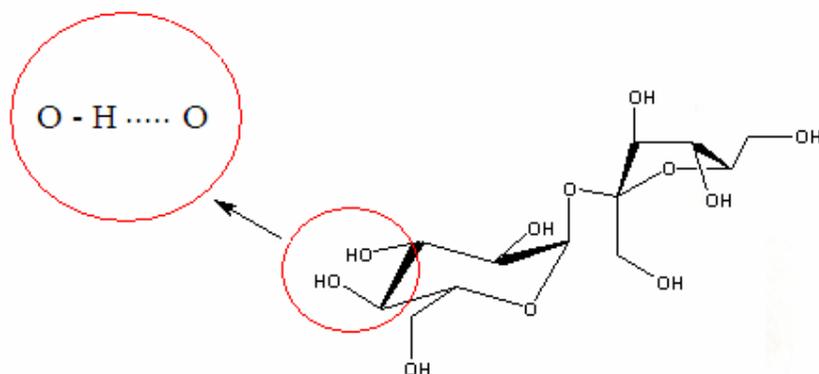


Figura 17 – Formação de ligação hidrogênio intramolecular entre dois sítios na molécula de sacarose.

Outra questão que se destaca quando discutimos a química da sensação de sabor doce, é o que provoca esse sabor. Comparando-se galactose e glicose, observamos que apenas uma pequena mudança estrutural modifica as propriedades do composto (Kier, 1972). Galactose e glicose são epímeros em

relação ao carbono 4, ou seja, temos apenas uma diferença na posição dos grupos OH e H ligados diretamente ao átomo de carbono, **Figura 18**.

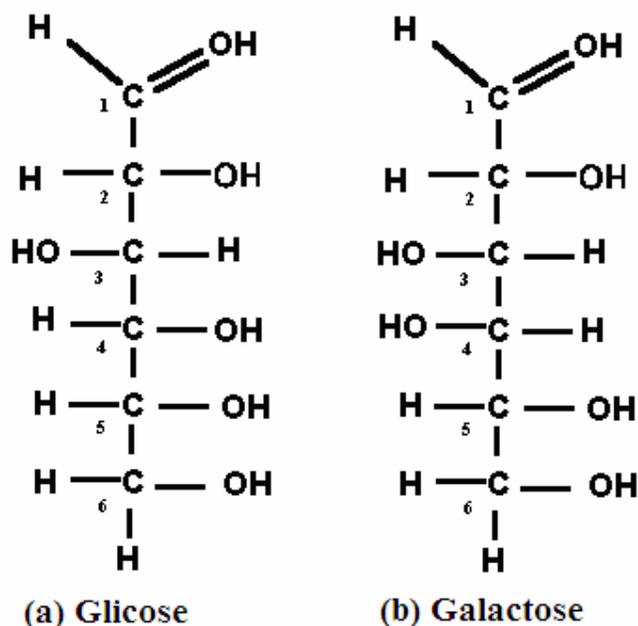


Figura 18 – Representação da estrutura da (a) glicose (mais doce) e (b) galactose (menos doce) evidenciando a alteração no carbono 4 (epímeros).

Outro exemplo interessante é quando comparamos isômeros da nitroanilina. Observando a **Figura 19**, o isômero representado por (a) evoca sabor doce, já o isômero representado por (b) não evoca sabor. Assim percebemos que uma pequena mudança estrutural (posição do grupo R) pode alterar totalmente as propriedades de um composto no sentido de reconhecer quimicamente uma sensação.

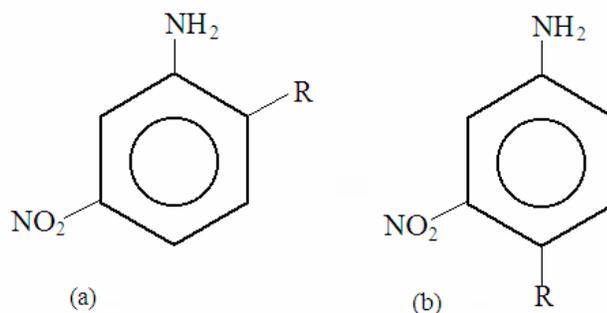


Figura 19 – Isômeros da nitroanilina sendo que (a) isômero que evoca sabor doce e (b) isômero que não possui efeito na sensação de sabor.

A química do sabor doce é também um fenômeno de estrutura-atividade, e é relatado não somente para a estrutura e composição do adoçante, mas também para a estrutura do receptor e para a natureza da interação receptor-adoçante (Lee, 1987). É essa natureza da interação que possui fator determinante na intensidade do sabor doce. A questão é que agora não só as duas ligações hidrogênio estabelecidas pelo adoçante e pelo receptor são responsáveis pela intensidade do sabor doce. A natureza da interação é determinada pela estrutura da molécula toda. Devemos considerar agora a presença de um grupo chamado X, que será o terceiro componente na elucidação do sabor doce, mas principalmente em sua intensidade.

Esse grupo X foi determinado na “teoria química do sabor doce” a partir de considerações conformacionais da estrutura do composto e também através de cálculos quânticos. Ao falarmos dessa unidade X, devemos pensar no efeito indutivo que o mesmo pode causar na molécula em relação à posição dos sítios que estabelecem as duas ligações hidrogênio.

Assim, a intensidade do sabor doce de compostos, como já citado nitroanilina, é determinada pela capacidade de retirar densidade eletrônica da região de interação adoçante-receptor. Esse grupo X poder ter um efeito positivo ou negativo na sensação de sabor doce, como por exemplo, quando há substituição de um halogênio na estrutura do composto, pode ocorrer um

aumento da intensidade do sabor doce, ou mesmo, pode ocorrer uma mudança contrária e o composto leva a evocar sensação amarga. Na **Figura 20**, podemos observar a localização de prováveis sítios AH, B e X de compostos como nitroanilina e sacarina, substâncias que são conhecidas por evocar sensação de sabor doce. O grupo R na nitroanilina é um substituinte qualquer, entretanto este substituinte pode ter diferentes efeitos dependendo de sua natureza intrínseca.

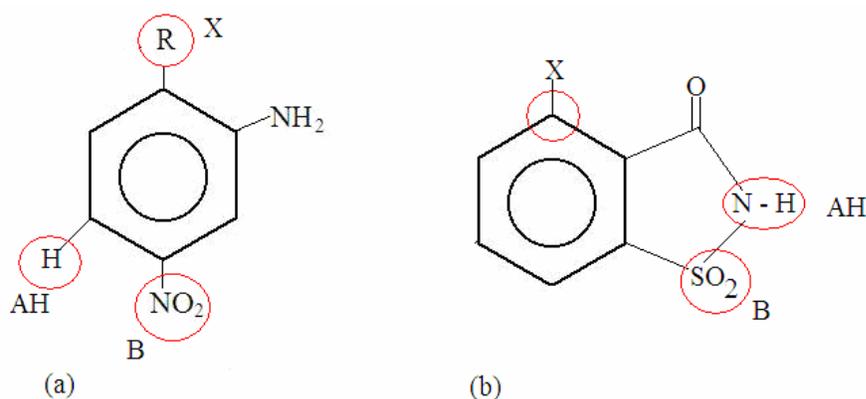


Figura 20 – Representação dos sítios AH, B e X das moléculas dos respectivos adoçantes (a) nitroanilina e (b) sacarina.

O que temos agora é a formação de um triângulo, mais conhecido como triângulo da doçura, em que os vértices são os grupos AH, B e X. E esse triângulo da doçura é que determina a intensidade do sabor evocado pelo composto. Em todos os casos, o arranjo dos grupos citados forma um triângulo escaleno. Temos outra evidência de que aspectos de simetria, conformação molecular e posição de sítios na molécula são fundamentais no fato de um composto provocar o estímulo de sensação de sabor. Na **Figura 21** temos como exemplo a molécula de sacarina e a indicação do triângulo escaleno formado pelos sítios N – H (AH), SO₂ (B) e uma posição específica do anel com o grupo X. Existe uma posição ótima para a localização de X, e esta posição é em parte uma função da natureza de AH e B. E ainda devemos considerar sempre a interação com o receptor protéico localizado no botão gustativo na língua.

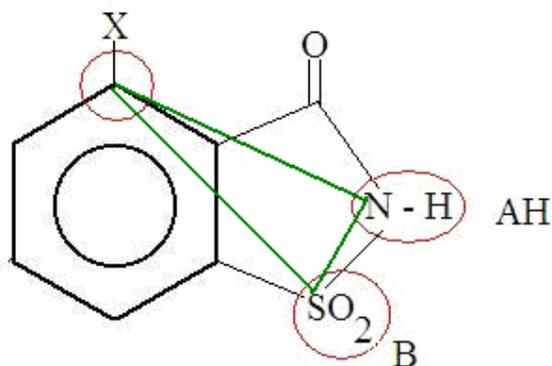


Figura 21 – Estrutura do triângulo da doçura formado pelos sítios AH, B e X da molécula de sacarina estabelecendo um triângulo escaleno.

Mas esta interação entre o composto e o receptor gera algumas questões interessantes para serem discutidas em função da formação da ligação hidrogênio.

Como as moléculas de água alinham as moléculas do composto que evoca sabor doce com o receptor? Qual a natureza dos receptores de sabor localizados nos botões gustativos na língua? E como atuam as ligações hidrogênio no sentido de estabilizar o grupo (composto-receptor)?

3.3.4 – Natureza protéica dos receptores de sabor e o papel fundamental das ligações hidrogênio.

A noção de ligação hidrogênio intermolecular parece uma característica comum para todas as substâncias doces. Esta interação comum tem um profundo efeito na estrutura e propriedades da água também, e serve como uma forma de distinguir entre a química do sabor doce, para a química dos demais sabores.

Como a estrutura da água de hidratação é dificilmente tetraédrica, tal mudança de ângulos e posições permitem que a água alinhe as unidades que elucidam sabor com o receptor. Esse alinhamento possui um gasto energético,

sendo que a energia necessária para essa mudança vem da ruptura do sistema organizado de moléculas de água ao redor do glucóforo e do receptor, originando um aumento de entropia. É preciso que ocorra esta perturbação entre os sistemas para que ocorra a interação receptor-composto.

Presumivelmente, o alinhamento das moléculas do composto com o sítio do receptor se dá pela forte influência direcional das ligações hidrogênio que posicionam o glucóforo com o sítio do receptor, iniciando a formação da interação (Lee, 1987). Destacamos assim, novamente, a contribuição covalente da ligação hidrogênio, sendo que a mesma condiciona a direcionalidade entre as espécies, mantendo uma maior estabilidade e permitindo a elucidação do estímulo que proporciona a sensação de sabor.

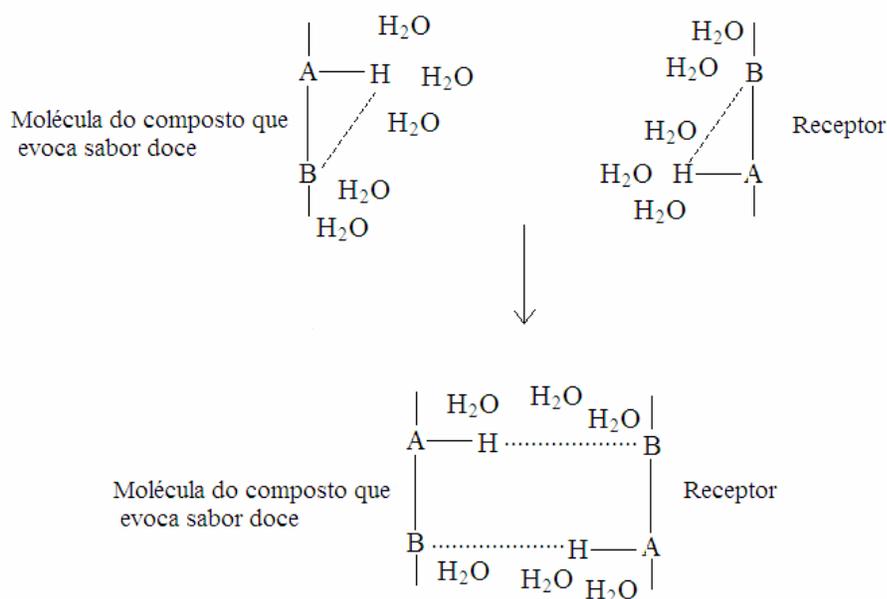


Figura 22 – Representação da ligação hidrogênio intramolecular entre sítios na molécula que evoca sabor doce e no receptor e posterior ligação hidrogênio entre receptor-composto (intermolecular) proporcionada pela água.

Através da **Figura 22**, podemos estabelecer a seguinte análise: se o equilíbrio favorecer muito a formação das ligações hidrogênio intramoleculares,

provavelmente a interação com o receptor será mais lenta e menos intensa. Este fato se deve ao fato de que a ligação intermolecular, glucóforo – receptor, será formada mais lentamente. Assim evidenciamos a provável competição na formação de ligações hidrogênio.

Outro ponto a se destacar é um provável aumento na intensidade do sabor doce devido à presença de mais de uma unidade que evoca sabor na mesma molécula. Por efeitos da chamada cooperatividade de ligações hidrogênio, já discutida, a formação de uma segunda interação é muito mais favorável que a primeira. Desta forma o alinhamento entre glucóforo e receptor proporcionado pela água será muito mais favorável. Um exemplo que evidencia esta propriedade é a sacarose que possui múltiplas unidades AH que interagem em conjunto. Este fato leva à condição de possuir uma maior intensidade em relação à evocação de sabor doce do que outros açúcares e aminoácidos.

Inicialmente, quando a ligação hidrogênio intramolecular ainda prevalece, percebemos que várias moléculas de água estão próximas. Provavelmente esta aproximação se deve em função do caráter eletrostático da ligação hidrogênio. No entanto, quando se dá a ligação hidrogênio intermolecular glucóforo-receptor, há uma diminuição do número de moléculas de água próximas à interação. Este fato se dá em função do destaque da contribuição covalente da ligação hidrogênio formada (receptor-composto).

Voltando às questões colocadas no final do tópico anterior, é preciso deixar claro que os receptores para o sabor doce são de natureza protéica. Suspeita-se que o receptor para o sabor é uma proteína com uma combinação de propriedades polares e não polares características de globulinas. Embora o receptor para doce nunca tenha sido isolado, a similaridade da resposta do sabor a um padrão de ligação proteína – ligante dá suporte à sua existência (Stein, 1997). As proteínas controlam a maioria dos aspectos funcionais do comportamento celular, usualmente por ligar-se a um ligante específico.

Uma razão mais geral porque uma proteína é um bom candidato receptor para sabor doce é que os aminoácidos na proteína são capazes de perturbações significantes quando estão reagindo com pequenos ligantes. (Kier, 1972)

E o que ocorre nesta interação entre receptor-composto quando o sabor evocado não é o sabor doce?

Os sabores doce e amargo possuem a mesma interação responsável por seu estímulo, que é a formação das duas ligações hidrogênio. A diferença entre ambos está simplesmente no fato de que para evocar sabor doce, o comprimento das duas ligações hidrogênio deve ser igual. Quando este pré-requisito não é estabelecido, o sabor evocado pelo composto passa a ser amargo, sendo que em algumas vezes, o sabor evocado pode ser também o azedo. (Bobbio, 1978)

É interessante notar que aspectos de simetria e conformação da molécula modificam totalmente a sensação percebida. Observando a **Figura 23**, percebemos que se estabelece uma alteração no anel benzênico, onde se substitui um átomo de hidrogênio por um grupo nitro (NO_2). Na **Figura 23**, representação (a) o composto evoca sabor doce, sendo que as condições para formar o triângulo da doçura são estabelecidas. Já para as representações (b), (c) e (d) praticamente não há existência da sensação de sabor doce, apenas amarga. Essa mudança de posição de substituição altera o efeito indutivo sobre os grupos AH e B da molécula, com isso há uma alteração da energia e comprimento das ligações hidrogênio formadas.

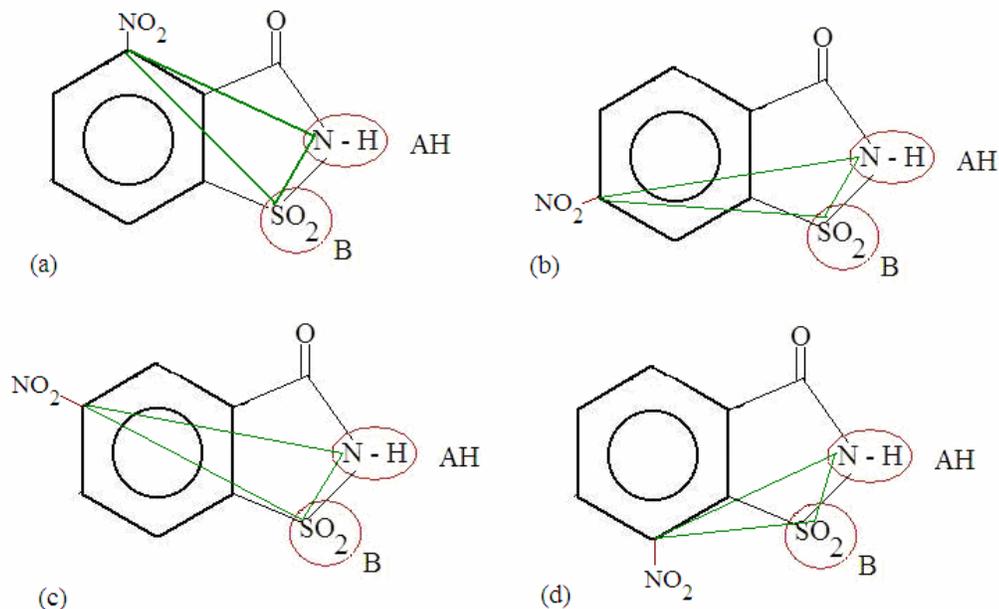


Figura 23 – Efeito da substituição por um grupo nitro (NO_2) nas posições em que se localizam o grupo X que faz parte do triângulo da doçura da molécula de sacarina.

Pelo fato de que as interações químicas responsáveis pelos diferentes sabores não levam à formação de produtos químicos, é válido o critério de classificação para os sabores baseado na simetria ou assimetria das interações, especificamente das ligações hidrogênio entre o composto que evoca sabor doce e o receptor protéico.

Outro ponto que merece destaque nessa discussão é a participação da água. No caso da química de sensação de sabor, as moléculas de água são o meio com que as moléculas de um determinado composto utilizam para alcançar os receptores localizados na língua. Alguns autores chegam a citar que a participação da água vai além de conduzir as moléculas do composto que evoca sabor doce ao receptor (Jeffrey et al, 1991). Afirmam que, as moléculas de água podem interagir diretamente com os receptores protéicos levando uma informação condicionada pelas moléculas do composto que evoca sabor também através de interações químicas como a ligação hidrogênio. Entretanto, este tema

não será discutido neste trabalho, visto que daremos ênfase a outros aspectos da água como composto que possui um dos maiores potenciais para formar ligação hidrogênio.

Quando associamos este tipo de conteúdo às situações do cotidiano, seja de uma pessoa comum ou de um químico enquanto profissional, especialmente o professor de química, se torna mais atraente e o simples fato de relacionarmos ligações hidrogênio à sensação de sabor é no mínimo curioso e interessante. É possível formar um conceito através de exemplos do dia-a-dia.

Toda essa discussão em torno da química da sensação de sabor e sua relação direta com a formação das ligações hidrogênio, leva-nos a pensar em outras questões importantes relativas às interações químicas e sua natureza intrínseca. No entanto, essas questões provavelmente passam por situações em que temos a participação da água em virtude de sua importância quando falamos em ligações hidrogênio.

Assim, considerando a importância da água em nosso dia-a-dia, e o quanto o tema ácidos e bases é discutido tanto no ensino médio quanto na graduação, começaremos outro tópico em que discutiremos o papel da água na química ácido-base.

Algumas questões surgem no intuito de instigar nossa curiosidade sobre o tema. Como o tema principal está em torno das interações químicas, como podemos distinguir os limites entre uma reação ácido-base e a formação da ligação hidrogênio? Quando afirmo que um frasco com ácido acético glacial puro ou um frasco com ácido sulfúrico puro não é ácido, qual o significado dessa afirmação?

3.4 – Acidez dos compostos: relacionando ligações hidrogênio à química ácido-base de Bronsted-Lowry.

O que se pode chamar de comportamento ácido-base foi reconhecido há muito tempo. Desde então, os químicos têm elaborado teorias que procuram explicar este comportamento. Essas teorias tentam definir o que é ácido e base e como reagem entre si (Chagas, 2000). A teoria que talvez seja mais representativa em estabelecer parâmetros para comparação e para explicar alguns fenômenos bastante comuns é a teoria de Bronsted-Lowry para ácidos e bases, muitas vezes chamada de teoria protônica.

Segundo esta teoria, ácido é um doador de próton (H^+) e base é um receptor. Ainda, é preciso destacar que este modelo possui como solvente a água, e esta observação fará toda a diferença quando inserimos as interações químicas nesta discussão. Desta maneira, partimos do pressuposto que a transferência de hidrogênio (H^+) é um dos alicerces da química ácido-base.

Uma dúvida muito comum pode surgir neste momento, visto que muitos autores preferem utilizar a palavra definição ao tratar da teoria ácido-base. No entanto, em relação à química ácido-base, as definições se tornaram algo mais amplo e passaram a ser denominadas de teorias ácido-base. Essas teorias englobam a definição de ácido e base e o conjunto de idéias, conceitos e procedimento (inclusive experimentais) inerentes à própria teoria. (Chagas, 2000).

Já nas primeiras disciplinas de química, o estudante de graduação se depara com vários conceitos importantes relacionados a temas como estrutura atômica, ligação química e forças intermoleculares. Várias comparações são feitas entre diversos compostos buscando a compreensão de como determinadas propriedades variam ao longo de certo grupo de espécies, seja de átomos ou de moléculas.

Quando o aluno se depara com conceitos fundamentais de química em disciplinas teóricas, o mesmo acontece em química experimental, seja em química geral ou química analítica. Nestas disciplinas práticas, o graduando manipula diversos compostos, sendo que uma tarefa simples e interessante, que em um primeiro momento parece bastante fácil, é comparar a força de um grupo de ácidos de Bronsted-Lowry, como HF, HCl, HBr e HI. No entanto, para estabelecer uma comparação entre esses ácidos, precisamos partir da idéia proposta pelo título: qual a relação entre a formação da ligação hidrogênio e a química ácido-base?

Muitas vezes, quando discutimos acidez de um determinado composto, partimos de uma premissa errada ao afirmarmos que, ácido é um composto que libera H^+ ou doa próton. E ainda, afirma-se que, quanto mais eletronegativo for a espécie ligada covalentemente ao hidrogênio, maior é a capacidade em atrair densidade eletrônica para si, conseqüentemente, o próton (H^+) fica mais positivo e é liberado mais facilmente.

Quando nos deparamos com afirmações como estas sobre o que é um composto ácido, estamos considerando que, ácido é uma espécie que por si só perde o hidrogênio H^+ em um determinado meio.

Entretanto, a idéia principal que devemos destacar, ao falarmos de acidez, é que, primeiramente, a acidez é definida no solvente. Assim, de alguma forma, o solvente está participando nesta “transferência” do próton, que muitas vezes é dita, equivocadamente, como liberação ou doação de próton.

Nesta comparação entre força de ácidos, sugerida inicialmente, o solvente utilizado é a água. Assim, com certeza, a explicação para a acidez de um composto deve partir do pressuposto que a água interage por ligações hidrogênio com a substância ácida.

A idéia central para compreendermos a definição do que é ácido é pensarmos que quando colocado em água, ocorre a formação de ligações hidrogênio entre as moléculas do composto ácido com moléculas de água. Há

um enfraquecimento da ligação química covalente entre o hidrogênio e a outra espécie formadora do ácido, (H – A), concomitantemente à formação da ligação hidrogênio entre este mesmo hidrogênio com uma molécula de água. Assim, o que leva à ocorrência da transferência do hidrogênio entre espécies diferentes, como por exemplo, água e ácido clorídrico, é a formação da ligação hidrogênio.

Na realidade, o que está ocorrendo é um equilíbrio dinâmico, em que o destaque é a formação da ligação hidrogênio entre espécies consideradas ácidas simplesmente devido ao fato de formarem ligações hidrogênio fortes e intermediárias com a água. Desta maneira, não é conveniente o uso da expressão “liberar próton (H^+)”, visto que apenas esta frase não nos leva a pensar no solvente, neste caso a água, como reagente que participa estabelecendo interações por ligações hidrogênio com o composto definido como ácido.

Assim, a partir do momento que definimos acidez no solvente e que, no caso específico da água, a ligação hidrogênio é o “ponto chave” para destacarmos que composto é mais ácido ou menos ácido. Assim, a partir de agora, podemos evidenciar fatores como polaridade e eletronegatividade das espécies que constituem o ácido no sentido de compreender a força ácida. Na verdade, é o compromisso entre polaridade, força da ligação covalente e formação de ligações hidrogênio que determinam a acidez de uma substância. O próprio efeito cooperativo das ligações hidrogênio é resultado da polaridade.

Assim, considerando todos esses fatores para compreender a força ácida, é bom salientar que se deve tomar muito cuidado ao interpretar os valores de comprimento e força da ligação covalente, uma vez que pode haver vários valores para a mesma ligação, dependendo da origem dos valores e dos compostos utilizado para a tomada destes valores. Desta forma, as comparações muitas vezes podem ser errôneas.

E voltando à situação proposta para o estudante, que é a comparação da acidez dos haletos de hidrogênio, observando tal fenômeno, este aluno pode se confundir ao pensar apenas no conceito de eletronegatividade para tentar prever

a força ácida. Se observar apenas os valores de eletronegatividade (**Tabela 3**), poderíamos dizer que o HF é um ácido forte, devido à alta eletronegatividade do flúor em relação ao hidrogênio. Entretanto, experimentalmente, observou-se que o ácido em questão é fraco, ou seja, se dissocia bem pouco em água. Pois bem, então quais seriam os melhores argumentos a fim de justificar esta observação para este estudante?

Tabela 3 – Valores de eletronegatividade dos halogênios para efeito de comparação de força ácida.

Haletos	eletronegatividade
F	3,98
Cl	3,16
Br	2,96
I	2,66

Nesta etapa do aprendizado, em que se está formando um conceito, podem acontecer divergências entre o que se aprende na teoria e o que se verifica na prática. Talvez erros conceituais, ou talvez apenas problemas na maneira de abordar a teoria. É fato que não podemos pensar apenas em eletronegatividade dos halogênios para justificar a força do ácido. Claro que sua influência é importante, entretanto, ela não é o único parâmetro decisivo na determinação da força do ácido.

Podemos observar a **Tabela 4** com a indicação de pKa dos haletos de hidrogênio e, a partir desta, tentamos estabelecer uma comparação em relação à força do ácido dos haletos. Observamos a tendência verificada experimentalmente, em que descendo a coluna há um aumento da acidez.

Tabela 4 – Valores de pKa dos haletos de hidrogênio.

Haletos de Hidrogênio	pKa
H-F	3,2
H-Cl	-7
H-Br	-9
H-I	-10

No momento, o mais importante a se fazer é começar a pensar em propriedades como acidez e basicidade de um composto, como sendo propriedades de várias moléculas em interação. Neste caso, observaremos as propriedades do ácido fluorídrico, especificamente sua acidez, como sendo uma propriedade não apenas de uma molécula de HF, mas pensando que temos muitas moléculas do ácido perturbando umas às outras. E esta perturbação é que dá a característica fundamental e faz a diferença no momento de se avaliar suas propriedades como, por exemplo, a sua acidez.

A acidez e basicidade estão relacionadas a vários fatores além da eletronegatividade das espécies em interação, como energia dos orbitais que interagem diretamente, capacidade da espécie ligada ao próton em estabilizar a carga negativa e número de pares de elétrons não compartilhados. Entretanto, o ponto mais importante que determina se um composto pode ser classificado como ácido é o fato de possuir condições de estabelecer ligações hidrogênio.

Ao imaginarmos o processo de transferência do próton (H^+), precisamos pensar em um processo concomitante. Coloca-se, por exemplo, ácido fluorídrico em água, sendo que, inicialmente, ocorrerá uma solvatação do mesmo. As moléculas de água se agregarão ao redor das moléculas do ácido, e em seguida, teremos uma transferência de H^+ do ácido para a molécula de água. Assim, ao invés de nos referirmos a este processo como sendo uma liberação de prótons, como se fosse um processo espontâneo, utilizaremos a expressão “transferência”

destes prótons H^+ para moléculas de água em um processo favorável. (Joesten, 1982)

O modelo mais adequando, neste momento, é o modelo quântico teoria de ligação de valência (TLV), que dentre vários pressupostos, nos dá subsídios relacionados à ligação localizada entre duas espécies, neste caso entre o hidrogênio e o halogênio.

Agora voltando aos dados da **Tabela 4**, tentaremos entender a ordem de força dos ácidos pensando no compromisso entre polaridade, força da ligação covalente e a formação da ligação hidrogênio. A acidez aumenta de cima para baixo, neste grupo. Como o ácido iodídrico (HI) é o ácido mais forte, neste caso, não faz sentido pensarmos apenas na eletronegatividade do átomo que está ligado ao hidrogênio para justificar sua acidez.

Quando observamos cada um dos átomos que estão ligados ao hidrogênio, percebemos que à medida que descemos ao longo do grupo, os átomos possuem elétrons ocupando orbitais mais distantes do núcleo e mais difusos, como é o caso do iodo.

Segundo a Teoria de Ligação de Valência (TLV), após a aproximação entre o átomo de hidrogênio e o halogênio, ocorrerá uma atração simultânea dos núcleos destes dois átomos pelos mesmos elétrons. Conseqüentemente, esses elétrons permanecem numa região do espaço entre os núcleos em interação, o que nos dá a característica principal dessa ligação que é a atração simultânea dos núcleos pelos mesmos elétrons. Na TLV, a explicação que utilizamos é a superposição de orbitais atômicos para que ocorra a formação da ligação química entre os átomos (Santos Filho, 1999). Ocorrerá, portanto, uma superposição do orbital 1s do átomo de hidrogênio e do orbital 2p, 3p, 4p e 5p dos respectivos átomos, F, Cl, Br e I. Vale salientar que esses orbitais são funções de onda que tentamos imaginar através de figuras representativas. O orbital s é representado por uma esfera e os orbitais “p” podem ser vistos na **Figura 24** em que representamos os orbitais 5p, 4p, 3p e 2p.

Como podemos perceber, na ligação covalente estabelecida entre os átomos de hidrogênio e flúor, a superposição dos orbitais de ambos os átomos será mais efetiva, visto que o orbital 2p do átomo de flúor é menos difuso, favorecendo a interação entre as espécies envolvidas. Claro, não podemos esquecer que o caráter ou contribuição iônica na ligação covalente também contribui para a força da ligação.

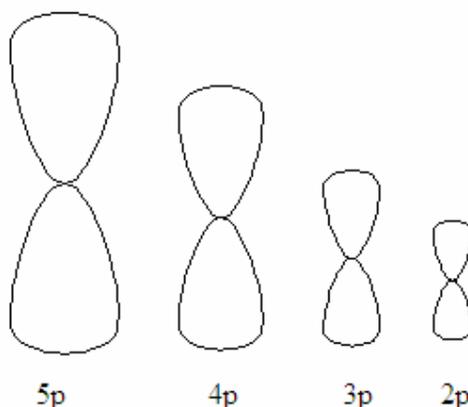


Figura 24 – Representação dos orbitais para n haletos.

Assim, para esse tipo de comparação no mesmo grupo, pensamos em força da ligação do halogênio com o hidrogênio. Quanto menos efetiva for a superposição entre os orbitais em interação, mais fraca é a ligação química, conseqüentemente, o ácido será mais forte. Entretanto, independentemente da ligação ser mais forte ou mais fraca, às custas de que ela se rompe?

É importante salientar que a força de uma interação é um parâmetro muito importante, que muitas vezes pode ser decisivo na determinação do comportamento de uma molécula, ou mesmo na comparação de sua reatividade com outras moléculas correspondentes. Entretanto, ainda não chegamos ao ponto que esclarece nossas dúvidas em relação à acidez, pois falar de eletronegatividade e energia dos orbitais ainda não respondeu às nossas dúvidas.

Para termos idéia dos valores de entalpia de ligação, podemos observar a **Tabela 5**, e a partir desta, pensarmos nos fatores que levam a essa condição. Os valores contidos nesta tabela representam a entalpia de uma dissociação homolítica das espécies. A **Tabela 6** evidencia os valores de energia de dissociação heterolítica da ligação covalente em kcal/mol.

Tabela 5 – Energia de dissociação homolítica da ligação covalente em kcal/mol.

Espécie	Energia de ligação (kcal/mol)
H – H	104
H – F	136
H – Cl	103
H – Br	88
H – I	71

Tabela 6 - Energia de dissociação heterolítica da ligação covalente.

Espécie	Energia de ligação (kcal/mol)
H – H	401
H – F	370
H – Cl	334
H – Br	324
H – I	315

Analisando as **Tabela 5 e 6**, verificamos a tendência da força da ligação química entre hidrogênio se halogênio através dos valores experimentais. Assim, confirmando que o ácido mais fraco é o HF, considerando que o mesmo possui

uma ligação mais forte, conseqüentemente sua dissociação em água será mais difícil. No entanto é bom não estabelecermos certas generalizações.

Se observarmos a diferença de eletronegatividade entre H e F, a partir da **Tabela 3**, o valor é de 1,78 e entre H e I esse valor é de 0,46. O que representa esta diferença para a propriedade que estamos discutindo?

Não podemos afirmar que apenas o parâmetro eletronegatividade é suficiente para classificarmos uma ligação química como forte ou fraca. Na verdade, quando observamos os valores de cisão heterolítica para a energia de ligação covalente, podemos afirmar que o parâmetro eletronegatividade é importante quando estamos comparando elementos que possuem uma relação similar de tamanho. Claro que a eletronegatividade possui uma influência importante, visto que, quanto maior o seu valor, a ligação covalente se torna mais polarizada. E outro ponto a se destacar é que, quando falamos em cisão heterolítica, é difícil estabelecer até onde estamos medindo a força da ligação covalente e partir de quando estamos considerando a formação da ligação covalente.

Isto quer dizer que uma ligação puramente sigma, entre dois átomos pequenos e do mesmo elemento, pode muito bem ser mais forte e apresentar uma energia de ligação maior que uma ligação entre dois átomos que apresentam uma diferença de eletronegatividade razoável, mas que os dois átomos envolvidos sejam grandes. (Santos Filho, 1999). Por exemplo, o valor da energia de dissociação heterolítica de H-H é superior a todas as ligações do hidrogênio com os respectivos halogênios (F, Cl, Br, I), considerando a dissociação heterolítica. Assim, podemos notar que somente falar de eletronegatividade não responde às nossas dúvidas quando estamos comparando força de ligação covalente e, conseqüentemente, força dos ácidos.

Ainda, considerando nossa discussão sobre força da ligação covalente, podemos levar essas mesmas idéias para a formação de ligações hidrogênio.

Quando temos uma ligação covalente forte como H – F, a transferência do próton (H^+) em água se torna mais difícil. Não somente pelo fato da ligação química ser mais forte entre H e F, mas porque temos a formação das ligações hidrogênio entre as próprias moléculas de HF. Assim, deveremos ter uma competição entre moléculas de HF com moléculas de H_2O . Mesmo ocorrendo perturbações entre moléculas de H_2O e HF, o processo de transferência de próton neste sistema é lento e pouco favorável. Desta maneira, o ácido se torna fraco em presença de água.

Estabelecendo todos esses parâmetros, é possível mostrar ao estudante que não podemos utilizar apenas um parâmetro para discutir força de ligação covalente nem para a comparação da acidez de diferentes compostos. Devemos considerar todas as relações possíveis como similaridade de tamanho dos átomos, eletronegatividade e energia de orbitais que podem se superpor. E quando analisarmos a acidez de um composto, e não apenas de uma molécula, precisamos considerar as perturbações que ocorrem entre as moléculas, que para os exemplos citados, são as ligações hidrogênio estabelecidas entre as moléculas do ácido com água e compromisso com a polaridade da ligação covalente e respectiva força.

E voltando à questão proposta anteriormente, independente da ligação covalente ser mais fraca ou mais forte, às custas de que ela se rompe?

Para explicar a acidez de um composto em água, devemos considerar que, a partir do momento, em que ocorre a formação da ligação hidrogênio, há um enfraquecimento da ligação covalente, proporcionando a transferência do H^+ . Desta maneira, a acidez é justificada pela transferência do hidrogênio através da formação da ligação hidrogênio com a água. Assim, a transferência é facilitada quando as interações entre as próprias moléculas do ácido são mais fracas do que entre as moléculas do ácido com a água. E os fatores fundamentais que devem ser considerados neste processo além da formação da ligação hidrogênio são: polaridade, eletronegatividade e conseqüente força da ligação covalente.

Ao lermos uma das referências utilizadas por alunos de graduação, esta nos diz que, entre as forças intermoleculares, um tipo especial de dipolo forte são as ligações hidrogênio, em que um hidrogênio serve como uma ponte entre dois átomos eletronegativos, segurando um deles por ligação covalente e o outro por forças puramente eletrostáticas (Morrison et al, 1992). Percebemos um problema, visto que não apenas devemos considerar a contribuição eletrostática da ligação hidrogênio, mas também uma pequena, mas importante contribuição covalente. E devido à direcionalidade pronunciada, a contribuição covalente pode tornar-se um fator importante na acidez de um composto quando em presença de água.

Ensinar e aprender acidez e basicidade torna-se bem mais interessante quando temos a oportunidade de discutir conceitos atrelados à idéia definida de acidez. E essa discussão pode ficar mais empolgante quando utilizamos exemplos do cotidiano. Atualmente, há uma tendência em se utilizar problemas ambientais e fenômenos que acontecem a todo o momento em nossas vidas, para explicar aspectos da química e tentar entender alguns conteúdos bem específicos. Entretanto, os próprios livros que os abordam, utilizam esses aspectos fenomenológicos apenas como ilustração para chamar a atenção do leitor, no entanto, sem discutir alguns importantes conceitos e principalmente, aproveitar a idéia e a partir dessa, evidenciar toda uma construção conceitual em torno da força de ligação covalente e ligação hidrogênio até a definição de ácido e base de Bronsted-Lowry para sistemas aquosos.

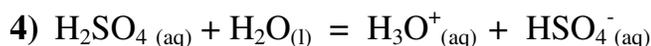
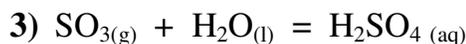
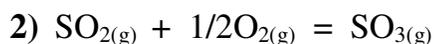
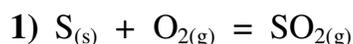
Mas quais exemplos poderiam utilizar com a finalidade de evidenciar a importância da água e da formação da ligação hidrogênio dentro dos aspectos de acidez e basicidade?

3.4.1 - Chuva ácida e a representação da molécula de água

Uma situação muito comum na maioria dos livros didáticos para ensino médio e em várias referências para ensino superior é o problema da chuva ácida. Atualmente é um dos problemas ambientais mais discutidos na mídia e para o qual há todo um estudo de causas e conseqüências.

Sabemos que a principal causa é a atividade industrial, principalmente devido a agentes poluidores da atmosfera como dióxido de enxofre (SO_2) e óxido de nitrogênio (NO_x). A emissão de material particulado à base de enxofre industrial é a principal causa das conhecidas chuvas ácidas.

As equações que mostram as reações que o óxido de enxofre (SO_2) estabelece na atmosfera são evidenciadas a seguir:



Desta maneira, através destas equações podemos entrar com a discussão da questão ácido-base, que é a idéia principal da proposta neste tópico.

Hoje em dia, é muito comum a não representação da molécula de água como reagente na equação química. E na realidade é a água a responsável pela definição de chuva ácida, visto que, a espécie H_2SO_4 só é considerada ácida porque estamos definindo acidez e basicidade em água (solvente). Desta maneira, a água deve ser considerada como reagente que proporciona a transferência do próton concomitante à formação da ligação hidrogênio entre as espécies. Na **Figura 25**, temos a representação da água comumente encontrada em livros didáticos e a forma que é considerada como ideal, evidenciando a

importância da água em termos de conceito ácido-base segundo a teoria de Bronsted-Lowry.

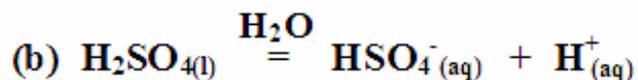
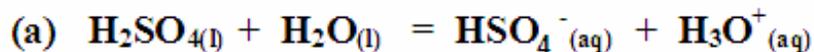
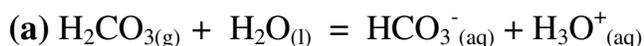


Figura 25 – Representação da equação de transferência do próton do ácido sulfúrico em presença da água como reagente (a) e representação simplificada do mesmo processo, sem considerar a importância da água como reagente (b).

É possível abordar a problemática dessa questão ambiental, estabelecendo algumas considerações conceituais que dizem respeito à presença de água como reagente participante do mecanismo de transferência de próton e formação de ligação hidrogênio com o composto considerado como ácido. Desta forma, em uma aula sobre chuva ácida, as perguntas iniciais que podemos colocar são: Por que a tão falada chuva ácida é considerada como ácida? Outro ponto importante a se destacar é que a própria chuva, mesmo sem a presença de agentes poluidores como enxofre, já é naturalmente ácida. Por quê?

Para discutir essa provável acidez natural da água da chuva, precisamos considerar o equilíbrio formado entre moléculas de água e o gás carbônico presente na atmosfera (CO_2). Novamente temos a formação de uma espécie (H_2CO_3 – ácido carbônico) que é muito instável em presença de água. O equilíbrio formado está representado em seqüência (a). Percebemos que ocorre um equilíbrio ácido-base devido à presença da água como solvente.



Percebemos através desses exemplos do dia-a-dia, que é possível discutir as definições de acidez e basicidade em função de conceitos como ligação covalente e interações químicas.

Na realidade, ligação hidrogênio e equilíbrio ácido-base são conceitos bem diferentes, porém a formação da ligação hidrogênio é um facilitador da transferência do próton entre espécies (Jeffrey, 1997). E essa transferência de próton entre um composto e as moléculas de água é que condiciona a definição de acidez segundo a definição da teoria protônica em meio aquoso.

Desta forma, quando evidenciamos o problema ambiental da chuva ácida, devemos considerar que, entre as moléculas do ácido sulfúrico ou do ácido carbônico estabelecer-se-á ligações hidrogênio com as moléculas de água. E é essa interação que condiciona o enfraquecimento da ligação covalente entre hidrogênio e oxigênio do composto ácido, e posteriormente, a transferência do próton (H^+) para a molécula de água, facilitada pela ligação hidrogênio.

E ainda, utilizando o ácido sulfúrico como exemplo, evidenciamos que, o compromisso entre a polaridade da ligação covalente e sua respectiva força são decisivas na formação da ligação hidrogênio, pois se essa ligação covalente for muito forte, não ocorrerá a formação da ligação hidrogênio. E desta maneira, não ocorrerá a transferência do próton para a água.

Desta forma, através deste exemplo que está presente no cotidiano das pessoas, que é um problema ambiental bastante comum, deixamos claro que, a ligação hidrogênio é a “chave” para a compreensão da acidez em água, visto que, sua formação é um facilitador da transferência do hidrogênio no meio.

Até o momento, apresentamos a formação da ligação hidrogênio entre ácidos de Bronsted-Lowry como HF e HI em presença de água. No entanto, podemos pensar em uma outra situação também comum e que evidencia além da interação entre diferentes espécies, como por exemplo, água e álcool etílico, mas trás também a participação de espécies do recipiente em que o sistema está contido. Algumas questões pertinentes podem ser colocadas como, por exemplo:

Por que ao se colocar algumas gotas de água sobre uma placa de vidro, essas não se espalham pela superfície e já com algumas gotas de álcool, este se espalha pela placa? Ou podemos pensar na questão inicial proposta em que perguntamos como o xilema, líquido nutritivo das plantas e árvores, consegue subir das raízes até as folhas? Essas questões do cotidiano e outras relativas a um fenômeno curioso chamado “lágrimas de vinho” serão discutidas no próximo tópico.

3.5 – Lágrimas de vinho: competição na formação das ligações hidrogênio

Um fenômeno muito curioso e intrigante que muitas pessoas, provavelmente, já devem ter observado, é a formação de um filme ou camada bem fina de um líquido, que ascende em direção às bordas de um copo de vidro quando se está tomando uma bebida alcoólica como, por exemplo, o vinho.

O fenômeno citado é chamado de “Lágrimas de Vinho” e já é conhecido desde a antiguidade, sendo que em uma passagem bíblica, (Provérbios 23: 30-33), já dizia: “Para os que ficam até tarde com o vinho, para os que procuram bebidas generosas. Não fiques contemplando o vinho vermelho, que na taça resplandece todo o seu colorido e corre suavemente para dentro. No fim, ele morde como uma cobra e pica qual uma víbora. Teus olhos verão coisas estranhas e tua mente te fará proferir disparates”.

Percebemos que desde essa época este fenômeno já despertava curiosidade, e talvez mais ainda, como não se conhecia argumentos científicos tais como os que se tem hoje em dia, esse simples fato despertava a possibilidade de se fazer magias, encantamentos e feitiçarias, conseqüentemente instigava a ira religiosa de grupos de pessoas.

Mas como podemos descrever esse fenômeno que já foi considerado como sendo sobrenatural e que hoje é visto com outro “olhar” pela química?

Inicialmente, temos um copo com vinho tinto, que após o primeiro gole, dá-se início a um fenômeno considerado “estranho”. Uma fina camada líquida se forma na parede interna do copo e ascende em direção ao topo. Com o passar do tempo, o líquido se acumula na borda e aos poucos começa a escorrer pela superfície interna do vidro em direção ao líquido que ainda resta abaixo. Esse fino filme líquido persiste por alguns minutos após cada gole de vinho (Silverstein, 1998; Gugliotti, 2004).

Várias dúvidas podem surgir neste momento, como: quais são os participantes do fenômeno? Como o líquido pode “escorrer”, ascender na parede interna do recipiente? Qual a relação entre o fenômeno em si com as interações químicas, especificamente as ligações hidrogênio?

Para obtermos uma explicação clara e que evidencie a importância das ligações hidrogênio, precisamos explicitar um pouco sobre algumas propriedades químicas dos líquidos. E quando falamos em propriedades dos líquidos, nossa discussão precisa passar pelas forças de coesão e adesão que são as principais responsáveis pelo fenômeno descrito.

Ao referirmos à força de coesão, estamos nos referindo às forças que mantêm as moléculas de um determinado líquido ou sólido juntas, em interação. Neste fenômeno de lágrimas de vinho, os líquidos participantes são água e álcool, desta maneira, as forças de coesão são as interações intermoleculares que mantêm as moléculas de água próximas entre si, se perturbando. E é claro, a mesma idéia vale para o líquido álcool.

Em contra partida, temos também as chamadas forças de adesão. Já aqui, levamos em consideração uma superfície que também atrai as moléculas do líquido em questão. Desta maneira, ocorre uma “competição” entre forças de coesão e forças de adesão no sentido de estabelecer as interações químicas. Pensando na água como exemplo, as forças de adesão são o quanto uma superfície atrai as mesmas em relação às forças de coesão do líquido (Shaw, 1970).

Neste caso específico, a superfície que estamos nos referindo para entender o fenômeno é o vidro. Assim, devemos considerar a interação dos componentes do vinho com a superfície do vidro.

Mas como é a superfície do vidro e, principalmente, como a mesma interage com moléculas de água e moléculas de álcool?

O vidro é composto por sílica, no entanto, sua superfície apresenta grupos conhecidos por silanóis. Os silanóis são unidades (Si – OH) e podem ser observados na representação da estrutura do vidro (**Figura 26**). Verificamos que os silanóis são sítios em potencial para estabelecer ligações hidrogênio.

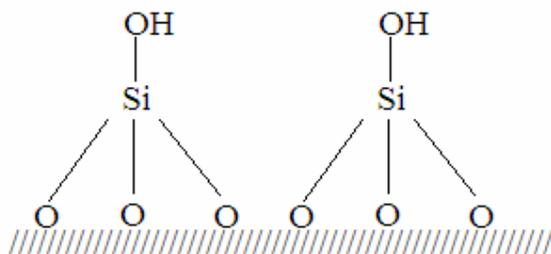


Figura 26 – Representação da superfície do vidro em que mostramos os sítios OH dos silanóis (Atkins et al, 2005).

Outro ponto que devemos destacar é como ocorrem as interações por coesão e por adesão entre as moléculas envolvidas. Entretanto, antes de discutirmos as interações envolvidas entre os componentes do vinho e também dos componentes com a superfície do vidro, na **Figura 27** podemos observar moléculas de água e álcool interagidas entre si e em destaque os sítios prováveis de estabelecer ligações hidrogênio. Podemos notar que tanto as moléculas de água quanto as moléculas álcool possuem vários sítios propícios a estabelecer a ligação hidrogênio e essa característica é essencial quando analisamos algumas propriedades dos líquidos componentes do vinho.

As moléculas de água atraem umas às outras através da formação das ligações hidrogênio, assim como as moléculas de álcool (etanol) também o fazem. Entretanto as moléculas de água são mais coesas visto que apresentam mais sítios propensos a estabelecer este tipo de força intermolecular. Desta maneira, por exemplo, quando colocamos algumas gotas de água sob uma placa de vidro, esta continua em forma de gota, bem coesa. Já se colocarmos gotas de álcool nesta mesma placa, o álcool se espalha pela placa, visto que a coesão entre as moléculas de álcool é bem menor que da água (Gesser, 2000). Isto nos leva a pensar que as forças de adesão entre o álcool e a placa de vidro são superiores às forças de coesão das próprias moléculas de álcool interagidas. A força de interação entre álcool com os silanóis do vidro é superior à coesão existente entre as próprias moléculas de álcool.

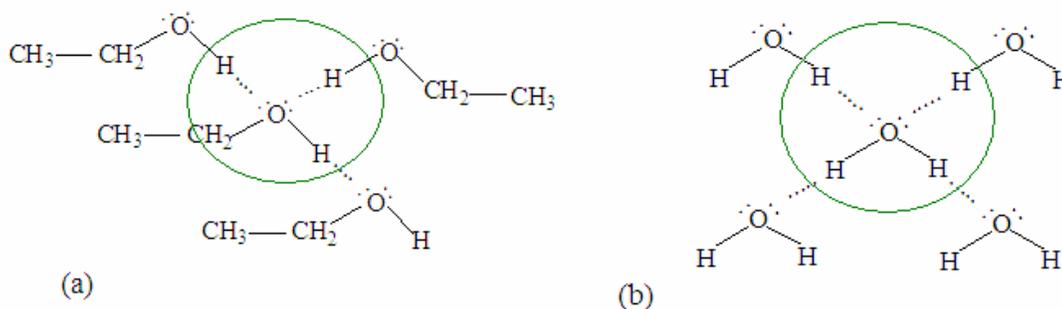


Figura 27 – Conjunto de moléculas de álcool (a) e água (b) e seus possíveis sítios para estabelecer ligações hidrogênio.

Essa discussão nos leva a pensar na questão sobre a viscosidade de um líquido e na chamada tensão superficial. Desta maneira, utilizando estes mesmos exemplos, podemos explicar o que são esses conceitos relacionados às interações químicas.

A tensão superficial e a energia livre de superfície podem ser definidas como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo exotérmico e reversível (Shaw, 1970). Em resumo, a medida da tendência da superfície a encolher, por unidade de comprimento é a tensão superficial. Sendo que esta tensão superficial é maior em líquidos muito polares como a água. E as forças intermoleculares dos líquidos são responsáveis diretas por fenômenos de superfície tais como a tensão superficial. Entre os componentes do vinho, a água possui uma tensão de 72,75 mN/m e o álcool uma tensão superficial de 22,55 mN/m medidas feitas a 20°C (Shaw, 1970).

Quando falamos em viscosidade, devemos associá-la ao número de ligações hidrogênio formadas. Quanto maior o número dessas interações, maior a viscosidade associada a determinado líquido. Por isso, quando analisamos álcool e água, esta última com certeza possui maior viscosidade devido ao maior número de ligações hidrogênio estabelecidas com outras moléculas da mesma espécie.

Agora voltando à nossa situação-problema, que é o fenômeno lágrimas de vinho, a partir do momento que a água possui uma tensão de superfície maior que do álcool, a evaporação do álcool produz um gradiente de tensão de superfície dirigindo a camada fina de líquido para a borda do copo de vidro, onde o líquido acumulará e formará as lágrimas (Gugliotti, 2004). Esse gradiente de tensão é formado pelo fato de termos um líquido com grande tensão de superfície, como a água, misturado a um líquido com uma tensão menor e mais volátil, como o álcool. Ao misturarmos a água com o álcool, a tensão superficial da água ficará menor. Assim as moléculas de água que estão momentaneamente na superfície da película do aglomerado de moléculas podem agora interagir por ligações hidrogênio com as moléculas de álcool que estão na superfície do vidro.

Quando pensamos neste fenômeno, devemos considerar as interações água-água, álcool-álcool, água-álcool, água-vidro (silanóis) e álcool-vidro

(silanóis). Haverá uma competição na formação das ligações hidrogênio, em que apenas os tradicionais “pontinhos” não mais explicam todo o processo de formação da ligação hidrogênio.

Quando afirmamos que só os “pontinhos” não mais explicam o fato observado, significa que só o modelo puramente eletrostático para a ligação hidrogênio não é representativo. Desta forma, entramos com a idéia da contribuição covalente.

Assim, quando falamos da contribuição covalente, podemos imaginar que neste sistema teremos um pouco de todas estas interações entre as diferentes espécies, entretanto, em determinado momento, uma ou outra prevalecerá no sistema.

Devido a maior coesão das moléculas de água, estas espalharão pela superfície em quantidade menor que as moléculas de álcool. Assim a adesão da superfície pelas moléculas de álcool será maior. E devido ao fato do álcool ser mais volátil do que a água, ocorrerá a formação do gradiente a partir da evaporação do álcool no menisco (borda do copo). As moléculas de álcool possuem maior tendência a escapar do líquido, arrastando algumas moléculas de água pela parede interna do vidro.

Ao alcançar a borda, o álcool começa a evaporar, assim o líquido passa a ter um volume de água maior que de álcool gradativamente. Com a contínua evaporação do álcool, agora em um número bem maior, as moléculas de água ficam mais coesas, decorrentes da formação das ligações hidrogênio. Logo em seguida, como conseqüência da ação da gravidade, a água líquida escorre novamente para o fundo do copo pelas paredes do vidro, assemelhado-se à formação de lágrimas.

Esta seqüência ininterrupta de eventos origina o fenômeno conhecido por “lágrimas de vinho”. A soma das interações de adesão e coesão, juntamente com este gradiente de tensão superficial formado pela mistura da água com um líquido de menor tensão e mais volátil, dá condições do fenômeno ocorrer. Por

isso observamos a camada líquida ascendente ao longo da superfície de vidro do copo.

O fenômeno lágrimas de vinho é chamado de efeito Marangoni (Fantoni et al, 1998) e pode ser observado não apenas em misturas de água com álcool, mas em qualquer mistura em que o componente mais volátil tem uma tensão de superfície menor.

A evaporação do álcool é necessária para a formação da camada líquida ascendente e das “lágrimas”, visto que ela condiciona a força dirigente do líquido pela superfície do vidro. Se tampássemos o copo com vinho, o interior do recipiente ficaria saturado de álcool e conseqüentemente o gradiente cessaria e não teríamos a formação das gotas no interior do copo.

3.5.1 – Capilaridade, concavidade do menisco e outros fenômenos relacionados com forças de coesão e adesão

Um outro fenômeno decorrente da formação da ligação hidrogênio é a conhecida “capilaridade”. A ação capilar se deve à tendência dos líquidos de subir pelas paredes de tubos capilares muito finos e é uma conseqüência direta da tensão superficial (Massi et al, 1993).

Quando um tubo capilar é imerso em água ou em um líquido com tendência a aderir às paredes do capilar do vidro, à medida que o líquido sobe pelo lado interno da parede, ele tem o efeito de curvar a sua superfície dentro do tubo. Já quando o líquido utilizado possui uma fraca adesão pelo material da parede do capilar e possui alta força de coesão entre suas próprias moléculas, o líquido dentro do tubo retrai-se das paredes. Com isso a concavidade do menisco é voltada para baixo. O mercúrio é um “exemplo típico deste comportamento, visto que suas forças coesivas são superiores à adesão pelo vidro.

Para a água líquida, o menisco em um vidro capilar possui concavidade para cima, sendo que este fato se deve às forças de adesão mais fortes entre as

moléculas de água e os sítios polares da parede do vidro. Recordando, esses grupos polares são átomos de oxigênio e unidades de silanóis. Neste caso, as forças de adesão são mais intensas que as forças de coesão entre as moléculas de água quando utilizamos um tubo capilar (**Figura 28**). Ao utilizarmos este exemplo da ação capilar e da concavidade do menisco, voltamos à formação da ligação hidrogênio, que nestes exemplos, é fundamental, devido à sua maior direcionalidade. No fenômeno lágrimas de vinho, a coesão da água é maior que sua adesão ao vidro, enquanto que no capilar, a adesão ao vidro é maior que a coesão.

Este fato nos remete à espessura do recipiente. No caso do fenômeno lágrimas de vinho, utiliza-se um copo com um diâmetro bem maior, desta maneira, a formação do menisco é pouco percebido devido à maior superfície do líquido. Já no capilar, devido ao seu diâmetro, a adesão, no nível do menisco, se torna pronunciada e prevalece em relação à coesão.

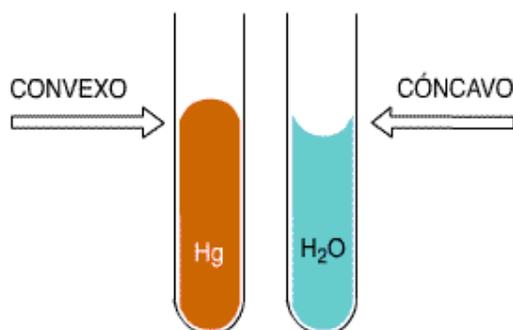


Figura 28 – Formação do menisco para o mercúrio (Hg) e para a água líquida.

Um outro fenômeno interessante em que a explicação se baseia na ação capilar é a condução de xilema das raízes de plantas até ao caule e folhas. O xilema é o líquido nutritivo das plantas e árvores. As paredes internas dos tubos muito finos condutores de xilema são polares, possuem muitos sítios prováveis de estabelecerem ligações hidrogênio com a seiva elaborada. Assim, auxiliado

pela evaporação eficiente dos estômatos das folhas, é possível o líquido xilema ser conduzido das raízes até o topo, por exemplo, de uma árvore muito alta. (Silverstein, 1998).

Outro fato muito comum de se observar é quando um inseto paira sob a água de um lago e não afunda. Esta habilidade de flutuação sobre a água se deve à alta tensão do líquido, proporcionada pela formação de uma rede de ligações hidrogênio entre moléculas de água que estão interagidas. E este mesmo fenômeno, em que o inseto paira sob a água, não é observado em superfícies aquosas bastante poluídas com surfatantes, como por exemplo, detergentes. Desta forma, questionamos qual a relação entre ligações hidrogênio e a ação de tensoativos em águas poluídas?

Na realidade, os tensoativos reduzem a tensão superficial do líquido, visto que suas moléculas possuem uma cabeça hidrofílica que tem maior afinidade de interação com água, e uma cauda hidrofóbica que praticamente não interage com água. Assim, a cabeça hidrofílica que é um grupo polar, interage com as moléculas de água, diminuindo a intensidade de força das ligações hidrogênio e o número dessas interações, desta maneira sua tensão superficial será diminuída. Este fato nos leva ao entendimento de que insetos não conseguem “flutuar” sobre a película da superfície aquosa. E este fato se deve ao enfraquecimento das ligações hidrogênio e também à diminuição do número de interações estabelecidas entre as moléculas do líquido. Outro aspecto que merece destaque neste fenômeno é que agentes poluidores elevam a temperatura da água. E este aumento de temperatura acarreta conseqüências para a água, sendo que uma das principais é o decréscimo da tensão superficial do líquido. O número de ligações hidrogênio diminui quando há uma elevação da temperatura. Assim, tanto a presença de tensoativos quanto o aumento da temperatura são causas do enfraquecimento das ligações hidrogênio e conseqüentemente temos a diminuição da tensão superficial do líquido. Este fato nos remete às propriedades coligativas dos líquidos.

Desta maneira, percebemos que as ligações hidrogênio são as interações responsáveis por diversos fenômenos que acontecem em nosso dia-a-dia. A sua formação ou sua ruptura são decisivos na ocorrência de fatos relacionados à tensão superficial da água e à ação capilar.

Por outro lado, podemos pensar em algumas situações que envolvem as ligações hidrogênio associadas ao corpo humano. Talvez, nada mais é tão interessante quanto discutir aspectos relacionados à estrutura do corpo. E quando falamos em corpo humano, nada mais magnífico e intrigante que a estrutura do DNA e toda a informação genética relacionada à sua constituição e reprodução. A formação do código genético é um fenômeno que acontece ininterruptamente, em seqüência e sem ocorrência de erros. James Watson, prêmio Nobel de medicina em 1962, juntamente com Francis Crick, pela descoberta da estrutura do DNA (Watson e Crick, 1953), o chamou de segredo da vida e, na realidade, é um polímero que mantém uma regularidade em toda sua extensão e é responsável pelas características dos seres. Desta forma, estabelecemos algumas questões que permeiam toda essa problemática em torno do tão conhecido e pouco compreendido “DNA”. Qual é a relação entre o DNA e a formação das ligações hidrogênio? Como podemos interpretar o sequenciamento do DNA e sua capacidade de transmitir informações, mesmo que informações erradas?

Assim, considerando o respectivo fenômeno e as várias questões que podemos pensar em relação ao mesmo, o próximo tópico abordará a formação do código genético, as possíveis mutações genéticas e a estabilidade relacionada à formação das interações químicas.

3.6 - DNA – Ligações Hidrogênio que Codificam a Vida

A mutação genética pode ocorrer nos seres humanos a partir de alterações em seus genes. O próprio organismo é preparado para lidar com esse tipo de

problema, visto que estas mudanças acontecem com frequência. No entanto, a natureza selecionou mecanismos que regulam a genética molecular, levando o organismo a adaptar-se frente a diversos agentes mutagênicos, como compostos químicos alquilantes ou radicais livres formados pelo próprio metabolismo do organismo e também radiações ionizantes como raios ultravioletas e raios-X (Voet et al, 2002).

A mutação está associada diretamente a erros na transmissão de informações genéticas (McClellan, 1967). O ácido desoxirribonucléico (DNA) está constantemente exposto a esses agentes mutagênicos e danos à sua estrutura podem provocar lesões que persistem na sua “autoduplicação” podendo trazer consequências drásticas para o organismo. A perda da integridade da estrutura do DNA pode levar à ocorrência de falhas em suas funções, o que condiciona diretamente mutações para próximas gerações ou mesmo para o próprio indivíduo, através de transformações genéticas mais conhecidas como “câncer”. Às vezes uma única mutação pontual, se localizada apropriadamente, pode alterar o metabolismo celular de forma irreversível (Voet et al, 2002).

Na realidade não estamos preocupados em discutir os principais tipos de mutação, tipos de células onde estas ocorrem com mais frequência e nem os efeitos que essas mutações ocasionam em organismos vivos. Nossa discussão tem por destaque as interações químicas envolvidas em toda essa problemática e, principalmente, como a natureza dessas interações condiciona todos os aspectos relacionados ao ácido desoxirribonucléico. Desta forma, o nosso enfoque é a compreensão da estrutura do DNA sob o ponto de vista químico.

A partir deste contexto, precisamos pensar em alguns elementos essenciais para compreender o código genético e sua participação intrínseca em alguns processos vitais de organismos vivos, como a divisão celular e pequenas mudanças na estrutura molecular dos genes conhecidas como mutações genéticas.

Esses elementos passam pelo “olhar criterioso da química” e seus argumentos devem partir de modelos que permitam o entendimento da natureza das interações envolvidas no código genético e quais as conseqüências dessas interações para o organismo vivo.

Desta maneira, considerando a importância das interações químicas, em destaque as ligações hidrogênio, como podemos associar essas forças intermoleculares com as mutações genéticas ocorridas no DNA? A natureza destas interações influencia na estabilidade do ácido desoxirribonucléico a ponto de impedir ao máximo a ocorrência de mutações?

É importante destacarmos que a maioria das mutações é benéfica aos seres vivos, sendo que a ocorrência da evolução Darwiniana de uma espécie necessita gerar, eventualmente, descendentes cujas estruturas químicas sejam diferentes daquelas de seus pais (Burns et al, 1991). E estas diferenças devem então ser replicáveis. Assim, considerando a importância evolutiva de uma espécie, poucas mutações são consideradas malignas, no entanto, merecem destaque visto que possuem uma ocorrência considerável entre as espécies.

O “ponto chave” para que estas mutações ocorram está no processo de divisão celular, em que o DNA passa pelo fenômeno conhecido por replicação. Tanto faz se essas mudanças na estrutura molecular dos genes sejam malignas ou benignas, o importante é que essas alterações ocorram durante o processo de replicação (McClellan, 1967; Lehninger et al, 2005). Mas o que seria uma replicação?

A chamada replicação é um tipo de fenômeno celular, em que o duplo filamento do ácido nucléico começa a se desenrolar e separar-se um do outro, e concomitantemente, fitas complementares se formam ao longo de cada um dos filamentos da cadeia (Voet et al, 2002). Cada um desses filamentos serve de molde para a formação de seu complemento, sendo que ao final do processo de replicação, teremos duas cadeias de DNA idênticas à original. Através da **Figura 29**, o fenômeno de replicação pode ser observado. É necessário destacar

que a cadeia do DNA é antiparalela, sendo representada por 3' - 5' e seu molde 5' - 3'.

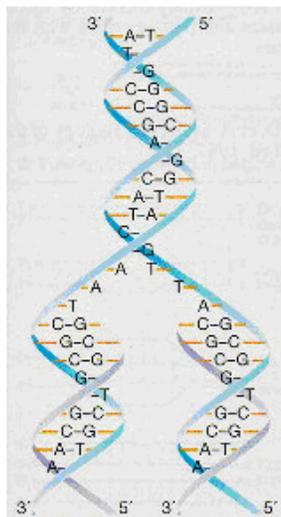


Figura 29 – Modelo representando o processo de replicação do DNA.

Interessantemente, este fenômeno acontece a partir de um mecanismo em que a “extrema fidelidade” é o destaque, não sendo permitidos erros. Se por ventura em determinados momentos ocorrerem algumas alterações, o próprio DNA possui mecanismos para reparar tais erros. Esse reparo é necessário, visto que a molécula envolvida é o DNA, polímero que tem como tarefa proporcionar o funcionamento “harmonioso” de organismos vivos, desde as características das células, tecidos e sistemas, bem como suas funções e contínua atuação. Quando falamos em fidelidade, na verdade estamos nos referindo ao pareamento pontual entre os dois filamentos do ácido nucléico.

Considerando a importância do código genético para os organismos vivos, bem como alguns processos vitais relacionados a esse código, por exemplo, replicação e mutação, quais são os argumentos necessários para explicar o fato de que a partir de um molde obtivemos dois filamentos complementares idênticos ao original? Quais são os fatores responsáveis por este processo cuja “fidelidade” é o ponto marcante?

Todas essas questões instigam nossa curiosidade e proporcionam uma discussão muito interessante. No entanto, precisamos conhecer a estrutura propriamente dita do DNA, para assim propormos um modelo que será a sustentação de nossa discussão relacionada aos aspectos mais específicos.

3.6.1 – O que é o DNA?

O primeiro modelo para a molécula de DNA foi apresentado em 1953 por Watson e Crick, em um pequeno artigo na revista Nature, onde afirmam que o ácido desoxirribonucléico se apresenta como uma dupla hélice, constituída por uma pentose (açúcar), grupos fosfatos e bases nitrogenadas heterocíclicas. Ao todo são quatro bases nitrogenadas distintas, sendo que as mesmas são: adenina e guanina como bases purinas, e timina e citosina como bases pirimidinas. Observamos o modelo de DNA proposto por Watson e Crick, representado na **Figura 30**.

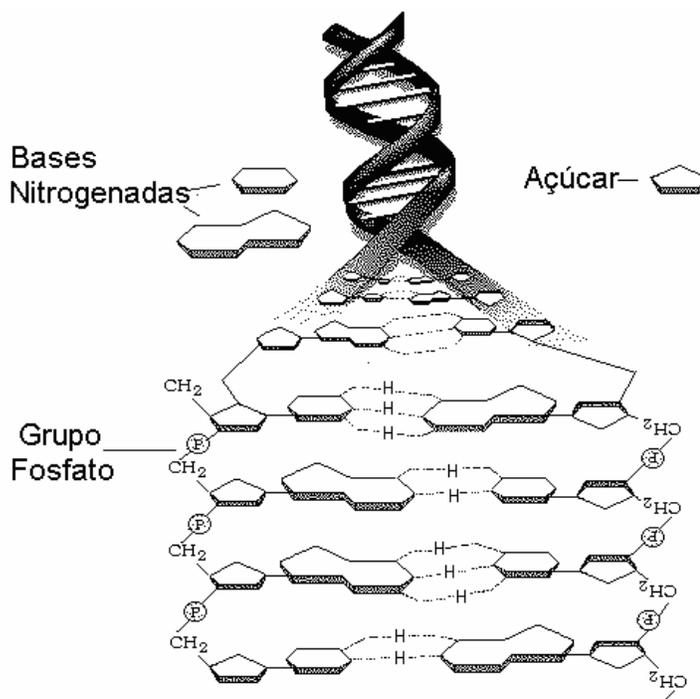


Figura 30 – Modelo de hélice dupla para o DNA, proposto por Watson e Crick em 1953.

A representação do ácido desoxirribonucléico está baseada em resultados experimentais de difração de raios-X e consiste de duas cadeias que correm em direções opostas (antiparalelas) se entrelaçando uma com a outra formando a conhecida dupla hélice (Berg et al, 1996). Os pares de bases ficam na parte interna da dupla hélice e a cadeia açúcar – fosfato na parte externa. O diâmetro da dupla hélice é de aproximadamente 20 Å e o comprimento pode ser de milhares de angstroms, sendo que em sua constituição aparecem grupos fosfatos mantidos entre sucessivos grupos de açúcar, neste caso uma pentose (desoxirribose) e uma das quatro bases nitrogenadas heterocíclicas citadas (Lehninger et al, 2005).

Voltando nossa atenção à estrutura do duplo filamento, que tipo de força torna possível a interação entre as duas fitas e como esta interação condiciona estabilidade e especificidade ao DNA? Estas questões são fundamentais para compreendermos a natureza e a função do código genético.

Desta maneira, a partir de agora, nossa visão em relação ao DNA será como sendo um conjunto de interações químicas entre diferentes espécies. E evidentemente, o destaque será para as ligações hidrogênio que são as principais responsáveis pelo processo tão específico de replicação, e também as responsáveis pela uniformidade de sua estrutura ou por eventuais erros que causam mutações genéticas. Interação que ao mesmo tempo confere estabilidade à molécula, preservando o código genético e mantendo a tão específica seqüência ao longo de sua extensão.

A “união” entre o duplo filamento de DNA se dá através de ligações hidrogênio entre os pares de bases nitrogenadas, sendo o pareamento específico. Observamos nas **Figuras 31 e 32**, respectivamente as representações das bases nitrogenadas citosina e guanina constituintes do DNA. Na base citosina, percebemos que existem três sítios propícios em estabelecer ligações hidrogênio com outra base nitrogenada. Estes prováveis sítios são dois átomos de nitrogênio, em que um está ligado a um átomo de carbono pertencente a um anel

aromático, outro é constituinte do próprio anel e o átomo de oxigênio, que está ligado covalentemente a um carbono do anel.

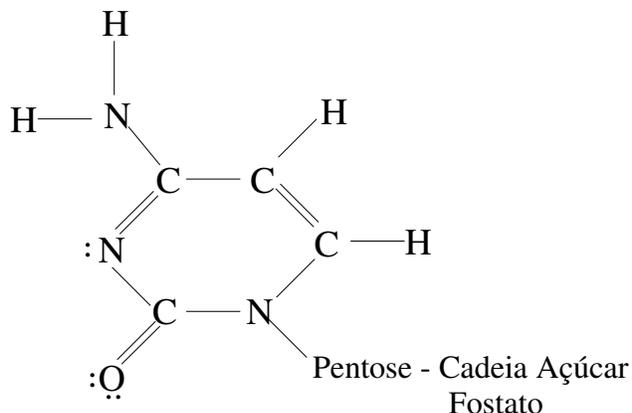


Figura 31 – Estrutura molecular da base nitrogenada citosina, constituinte do DNA.

Como foi exposto na introdução deste trabalho, devemos observar a ligação hidrogênio como sendo uma propriedade de grupo, não apenas “olhando” para as espécies diretamente interagidas, mas também para as espécies vizinhas e principalmente para o meio em que se encontram as moléculas.

Na estrutura da base guanina, fica evidente a presença de sítios propícios a estabelecer ligações hidrogênio, sendo que neste caso, também são dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio e novamente a presença do anel aromático.

Assim, considerando que de um lado do filamento duplo existe uma base citosina e do outro lado uma base guanina, o que acontece quando aproximamos uma fita da outra?

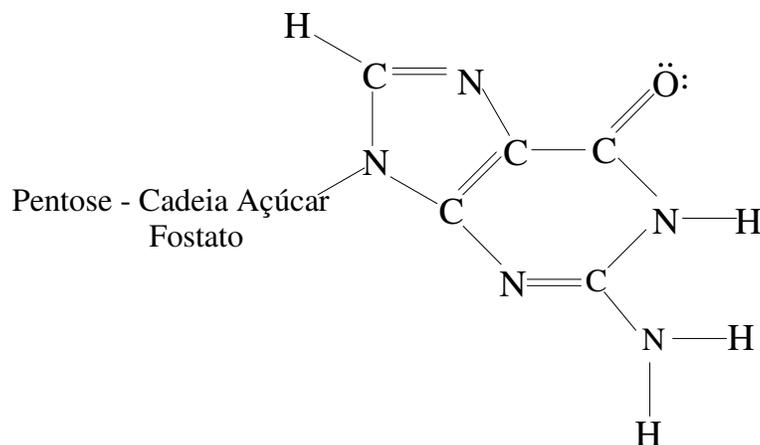


Figura 32 – Estrutura molecular da base nitrogenada guanina, constituinte do DNA.

Ao aproximarmos os dois filamentos que se complementam, ocorrerá um efeito de perturbação entre as espécies envolvidas. Essa perturbação é resultado de um conjunto de forças de atração e repulsão entre os pares de bases envolvidos. Nesse pareamento de bases nitrogenadas, há uma aproximação de átomos que possuem determinada densidade eletrônica em sua região, e que após esse contato, apresentarão ambientes diferentes, mudanças que alteram a estrutura do filamento duplo.

Assim, ao parearmos as bases nitrogenadas, é preciso que ocorra uma compensação energética, sem a qual o sistema não estabeleceria interações intermoleculares (Berg et al, 1996). Quando falamos em “situação energeticamente favorável”, devemos associá-la a uma comparação, o antes de formar a ligação hidrogênio e o depois de formá-la. A partir do momento que optamos pelo modelo eletrostático com caráter covalente para a ligação hidrogênio, podemos pensar em uma combinação de orbitais atômicos dos átomos envolvidos das bases nitrogenadas. Ao interagir as espécies por ligação hidrogênio, há um abaixamento de energia do homo e um aumento de energia do luno, conferindo-lhe uma estabilização energética quando

comparada à situação das bases nitrogenadas antes de estabelecerem a ligação hidrogênio. Com essa diferença pronunciada de energia entre homo e luno, percebemos que existe realmente uma compensação energética na formação da interação intermolecular em discussão.

No caso do DNA, a formação da ligação hidrogênio acontece ao parearmos átomos como nitrogênio e oxigênio, em que teremos uma distribuição desigual da densidade eletrônica. Isso acontece visto que em uma ligação química com hidrogênio, ambos os átomos, nitrogênio e oxigênio são as espécies mais eletronegativas, desta forma atrairão a densidade para suas regiões do espaço, o que deixa o hidrogênio desprotegido. Esse hidrogênio ao se aproximar de outro átomo eletronegativo presente no filamento complementar, sentirá um efeito que provocará a formação da ligação hidrogênio mostrada na **Figura 33** para as bases guanina e citosina. E mesmo sabendo que apenas uma ligação hidrogênio não possui energia muito alta, devemos considerar que em uma dupla fita do ácido nucléico temos a presença de um número muito elevado dessa interação entre várias espécies, conferindo-lhe estabilidade adicional.

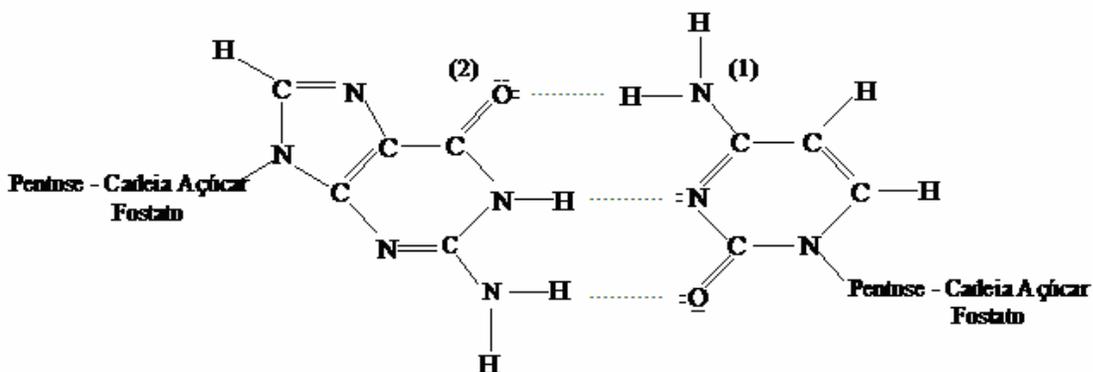


Figura 33 – Pareamento das bases nitrogenadas guanina e citosina em que se evidencia a formação das ligações hidrogênio.

De acordo com o modelo escolhido para a interação e considerando todas as suas implicações, precisamos agora compreender a molécula de DNA pensando na ligação hidrogênio com contribuição covalente.

3.6.2 – A ligação hidrogênio com caráter covalente na molécula de DNA.

Algumas dúvidas surgem neste momento, como por exemplo, qual o motivo de não podermos utilizar o modelo tradicional para explicar o pareamento das bases nitrogenadas do DNA? Existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de pareamento entre bases nitrogenadas, como guanina pareada com timina?

Voltamos à importante tarefa de escolher o modelo adequado para solucionar nossas dúvidas. Quando pensamos na interação entre as bases nitrogenadas, devemos enfatizar que a ligação hidrogênio possui, majoritariamente, contribuição eletrostática. E esta contribuição é responsável para que a interação tenha um efeito multidirecional. Assim, se considerarmos apenas o aspecto eletrostático da ligação hidrogênio, talvez o DNA não fosse evolutivamente viável, visto que não teríamos a especificidade tão importante e expressiva do ácido nucléico, que na realidade é a condição para o sequenciamento do código genético. E outro ponto fundamental que será discutido mais adiante, é que se considerarmos a ligação hidrogênio como sendo multidirecional, o sistema não teria uma estabilidade adicional conhecida como “resonance-assisted hydrogen bonding” (RAHB) que a ressonância de ligações hidrogênio (Jeffrey, 1997). Desta maneira, é necessário que a interação apresente uma outra contribuição que proporcione uma diferenciação em relação ao aspecto puramente eletrostático.

Considerando tal situação, percebemos o papel decisivo da contribuição covalente, que é dar condições para que ocorra a localização da interação. Sabemos que a ligação hidrogênio possui uma direcionalidade pronunciada em relação às outras forças intermoleculares; desta maneira, podemos imaginar que em um determinado momento, há uma atração simultânea de elétrons pelos mesmos núcleos participantes da ligação hidrogênio e esta localização da interação é o diferencial em relação às outras forças intermoleculares.

Podemos imaginar a molécula de DNA como um pareamento de bases nitrogenadas em que a ligação hidrogênio estabelece essa “união” entre os dois filamentos. E esta interação apresenta, além do caráter eletrostático, uma pequena, mas importantíssima contribuição covalente. E é esta componente que determina a direcionalidade que condiciona o pareamento “perfeito” entre as bases de cada filamento do ácido nucléico. Podemos dizer que as principais responsáveis pela especificidade da seqüência do código genético são as ligações hidrogênio, em particular, seu caráter covalente. Além disso, a direcionalidade da interação leva a molécula de DNA a se comportar de uma maneira particular frente ao meio aquoso em que se encontra.

Desta forma, considerando a importância das ligações hidrogênio na formação do código genético, voltamos à questão inicial: como podemos relacionar o papel das ligações hidrogênio com as mutações genéticas?

3.6.3 - Mutação genética.

Até o momento, discutimos alguns aspectos da estrutura do DNA através de modelos químicos, e esta tarefa é um exercício muito interessante, visto que para isso precisamos “mobilizar” vários conceitos extremamente importantes. O destaque é para a formação das ligações hidrogênio, que é a principal responsável no processo de replicação. Este fenômeno mantém a seqüência do código genético, que por sua vez, armazena o “segredo da reprodução da vida”.

As cadeias de cada um dos filamentos não são idênticas, mas por causa do pareamento de bases, uma é exatamente o complemento da outra. A ruptura dos dois filamentos originais na replicação é possível, em parte, como consequência da baixa energia da ligação hidrogênio formada entre as bases nitrogenadas.

Espera-se que não ocorra erros nesse processo, em que o duplo filamento começa a se romper e para cada um deles, outro filamento complementar vai se formando simultaneamente. Se algum erro ocorrer e não for corrigido, a seqüência de nucleotídeos dos genes pode ser alterada, provocando as chamadas mutações genéticas.

Em organismos multicelulares, mudanças genéticas são notáveis apenas quando elas ocorrem em células germinativas, de forma que a mutação é passada para todas as células da progênie do organismo (Burns et al, 1991). A lesão no DNA de uma célula somática, ao contrário, raramente tem um efeito além daquela célula, a não ser que a mutação contribua para uma transformação maligna. A maior parte dos dados científicos relacionados à mutagênese mostra que as mutações, sejam elas resultantes de erros de polimerase, de modificação espontânea ou de danos químicos ao DNA, todas ocorrem aleatoriamente (Voet et al, 2002). As mutações no código genético são provocadas por uma taxa de erro inerente ao processo de replicação, sendo de um erro a cada $10^8 - 10^9$ pareamentos de bases, e também pela ação do ambiente sobre o material genético, como radiação ionizante e agentes alquilantes (Taylor, 1990). Por exemplo, a radiação UV (200 – 300nm) promove a formação de um anel de ciclobutil entre unidades de timina adjacentes na mesma fita de DNA, formando um dímero de timina intrafita, o que leva à distorção local do DNA. Essa distorção devido às diferenças no comprimento de ligações leva à interferência com a transcrição e com o processo de replicação do DNA (Kochoyan et al, 1987).

Cerca de 80% dos cânceres humanos podem ser causados por carcinógenos que danificam o DNA ou interferem com a sua replicação ou em seu reparo (Weaver et al, 1997). Mas como é o processo de reparação do DNA?

Com a finalidade de fazer a manutenção da integridade da informação genética, a lesão do DNA precisa ser reparada, sendo que para isso o organismo possui alguns mecanismos.

Na verdade temos uma enorme variedade de mecanismos de reparo do DNA, o que evidencia sua importância biológica. Várias enzimas reconhecem bases de nucleotídeos modificadas no DNA e as retornam ao seu estado original. Apesar de sua estabilidade, o DNA não é inerte e pode ser danificado.

Até o momento, evidenciamos o contexto de mutações genéticas, no entanto, ainda não especificamos a participação das ligações hidrogênio em sua formação. E, além disso, precisamos definir qual o papel da natureza dessa interação, tanto o caráter covalente quanto o caráter eletrostático na mutação genética.

Assim, considerando a importância das ligações hidrogênio na formação do código genético podemos discutir mutação genética sob o ponto de vista químico, mais especificamente em função das interações entre as bases nitrogenadas.

3.6.4 – Papel da ligação hidrogênio na mutação genética.

Devemos sempre lembrar dos pareamentos entre timina com adenina, e citosina com guanina para tentar compreender como as ligações hidrogênio são fundamentais em uma possível mutação no código genético. A diferença mais evidente entre esses dois pareamentos é que entre adenina e timina temos a formação de duas ligações hidrogênio, já entre citosina e guanina temos a participação de três ligações hidrogênio (**Figura 34**).

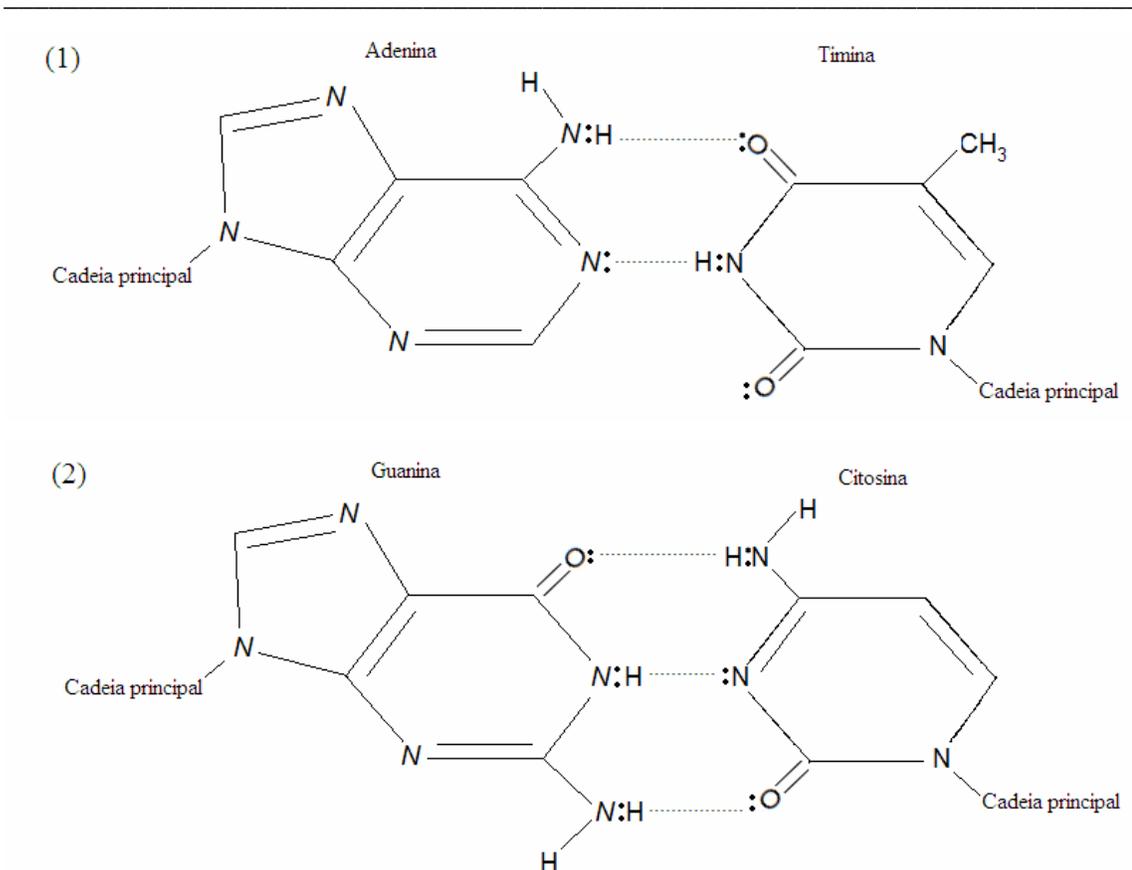


Figura 34 – Pareamento normal entre as bases nitrogenadas do DNA sendo (1) base adenina com base timina, (2) base guanina com base citosina.

Observando o pareamento, percebemos que através da formação das ligações hidrogênio entre as bases do DNA, há uma possibilidade, ou melhor, um caminho mais rápido e com um menor gasto energético para ocorrer a transferência de hidrogênio (próton) entre as bases interagidas. Essa transferência pode ser através do chamado rearranjo de ligações hidrogênio. Desta forma, o movimento do hidrogênio ou próton leva à formação de estruturas tautoméricas das respectivas bases nitrogenadas.

Mas como podemos imaginar esse movimento ou transferência do hidrogênio que pode levar à mutação genética?

Talvez o melhor modelo em química para buscar o entendimento deste processo seja associar esse movimento do hidrogênio entre os pares de bases através de um processo similar ao mecanismo de Grotthus (sítio internet: www.sbu.ac.uk/water).

Na água, para ocorrer a migração do próton (H^+), as moléculas devem estar associadas em clusteres interagidos por ligações hidrogênio. Quanto mais extenso for este cluster, mais rápida é a migração do próton. Esse movimento deve ser seguido por uma reorientação das ligações hidrogênio e uma diminuição do comprimento da interação O...O. A mobilidade do próton em água é cerca de três vezes mais rápida que um outro íon típico qualquer. Segundo o mecanismo de Grotthus, a migração do próton não é de fato um movimento real de um íon através de um solvente como água, mas na realidade é um rearranjo cooperativo de ligações. Através da **Figura 35**, podemos observar uma representação deste mecanismo.

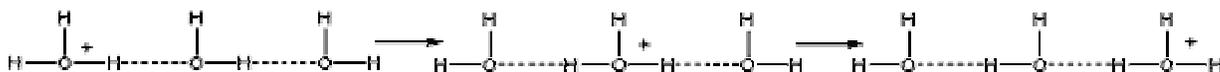


Figura 35 – Mecanismo de Grotthus para o movimento do hidrogênio (próton) em água através de rearranjo de ligações hidrogênio e covalente.

Eigen mostra que um hidrogênio permanece na posição final de uma ligação hidrogênio (O – H O) por um tempo estimado entre 1 a 4 ps antes de saltar e formar outra interação (O – H O). Esse mecanismo evidencia a expressiva labilidade da espécie O – H.

Entretanto, ao tentarmos associar este mecanismo de movimento do hidrogênio em água para o movimento de hidrogênio entre os pares de bases do

DNA, devemos pensar em algumas variáveis que condicionam esta transferência. A migração do próton depende das bases nitrogenadas envolvidas, das bases nitrogenadas na vizinhança e principalmente do meio em que o sistema está inserido, que no caso do DNA é a água. Outro ponto importante que não podemos esquecer é que ao utilizarmos o rearranjo de ligações hidrogênio para justificar a transferência de hidrogênio entre as bases, não podemos “misturar” conceitos. Ligação hidrogênio e transferência de próton são conceitos diferentes, sendo que a formação da ligação hidrogênio facilita a migração do hidrogênio. Muitos estudiosos consideram a transferência de hidrogênio como a mais importante propriedade da ligação hidrogênio (Jeffrey, 1997).

Desta maneira, considerando o pareamento entre as bases nitrogenadas do DNA, o movimento do hidrogênio se dá pelo rearranjo de ligações hidrogênio e covalente durante o chamado tautomerismo (McClellan, 1967). Assim, será que podemos dizer que a existência de estruturas tautoméricas das bases do DNA pode causar mutações?

A partir do momento que estas formas tautoméricas não se comportam normalmente, ou seja, formam e reestabelecem as ligações hidrogênio apropriadas no processo de replicação, uma mudança ou uma perda de informação genética pode levar a uma mutação. O pareamento errôneo no processo de replicação pode causar uma mutação quando não for eliminado pelo próprio organismo, através de mecanismos de reparos.

Contudo, eventualmente, pode ocorrer o equilíbrio de formas tautoméricas das bases nitrogenadas, que é caracterizado pela migração do hidrogênio de um sítio para outro na base nitrogenada. Através das **Figuras 36 e 37** podemos observar o equilíbrio tautomérico para as bases adenina e timina do DNA.

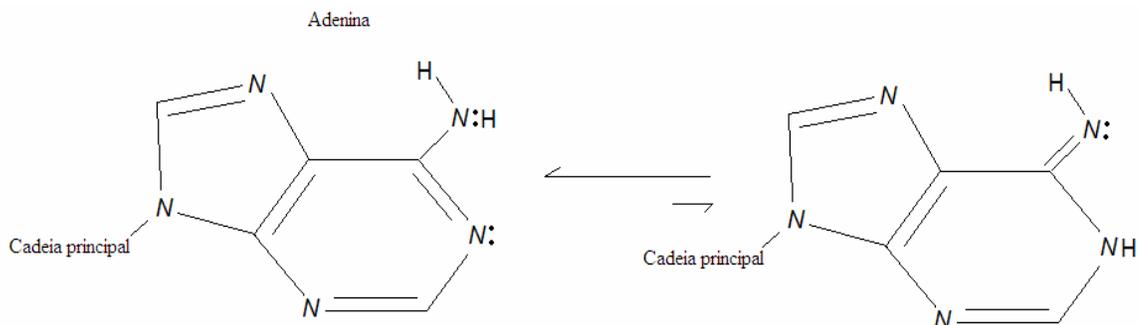


Figura 36 – Estruturas tautoméricas da base nitrogenada adenina.

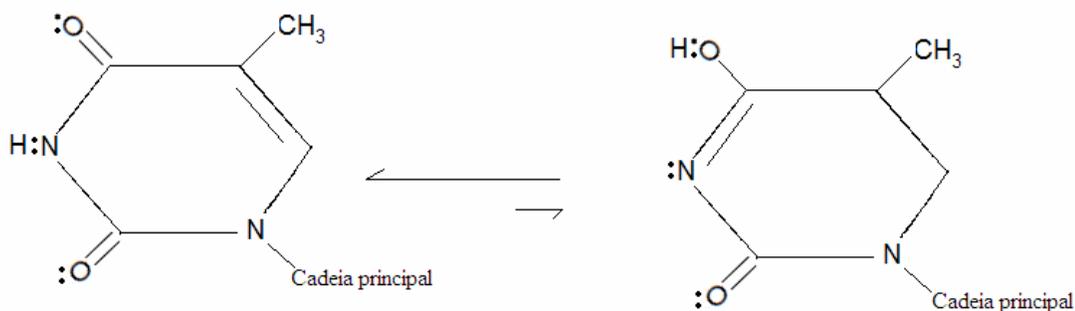


Figura 37 – Estruturas tautoméricas da base nitrogenada timina.

Essas modificações que eventualmente ocorrem entre pares de bases possuem uma ocorrência aleatória, de origem espontânea. No caso da tautomerização, temos apenas um exemplo de modificação química das bases que pode levar à uma mutação. Como já foi explicitado antes, alterações químicas por diversas causas são comuns na estrutura do código genético, no entanto, os organismos possuem mecanismo de reparo. Quando o erro não é eliminado pelo mecanismo de reparo, o mesmo pode se tornar uma mutação genética. Observando as **Figuras 38 e 39** podemos notar uma modificação química importante no pareamento de bases do DNA. Se a forma tautomérica menos estável da adenina prevalecer na estrutura do ácido nucléico, a mesma

pode interagir erroneamente com outra base nitrogenada, como por exemplo, a citosina. O mesmo processo pode ocorrer com a base timina, sendo que sua forma tautomérica menos estável pode interagir com uma base guanina.

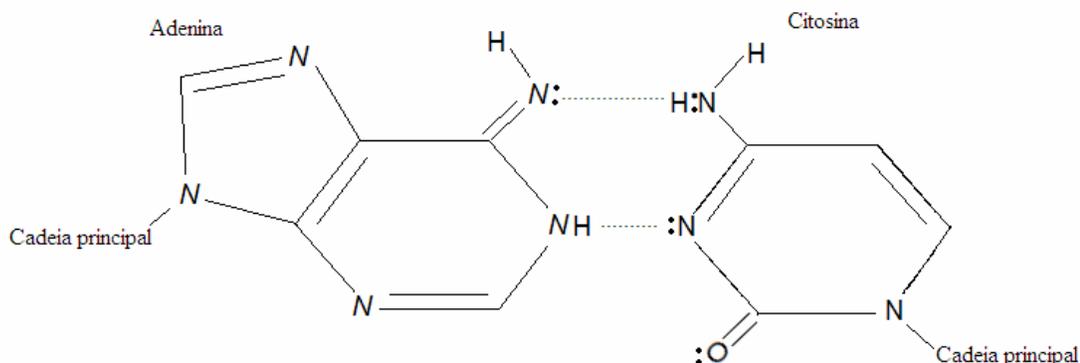


Figura 38 – Pareamento entre a forma tautomérica menos estável da base adenina com a base citosina.

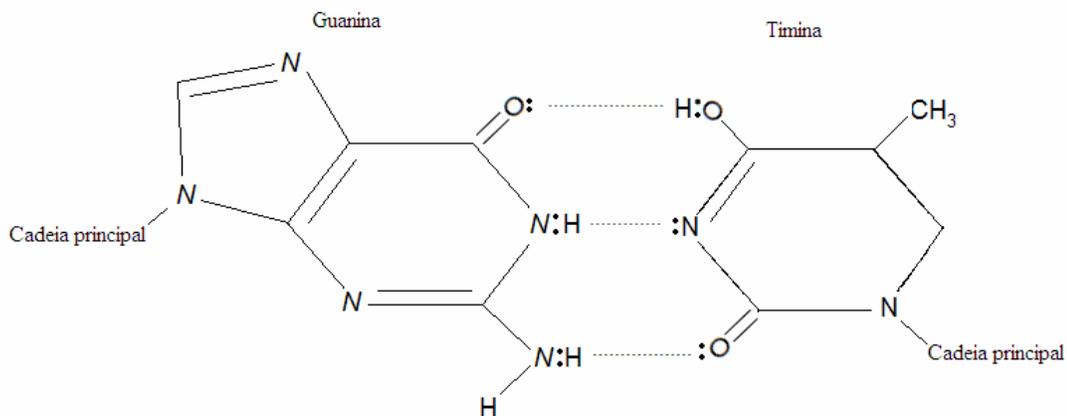


Figura 39 – Pareamento entre a forma tautomérica menos estável da base timina com a base guanina.

Esses pareamentos errôneos podem persistir na estrutura do código genético sem serem percebidos por mecanismos de reparo do próprio organismo. Isso provoca uma mudança na seqüência do DNA implicando em mudança de funções no sistema vivo. A transferência de informações do DNA para proteínas durante a síntese é também acompanhada pela formação de ligações hidrogênio entre pares de bases. Desta maneira, uma pequena alteração no código, ainda que seja pontual, pode acarretar em uma formação errônea de proteínas e enzimas que possuem atividades específicas no organismo. Uma das prováveis causas da formação de câncer em certas espécies é a interação errônea entre bases modificadas na seqüência do ácido desoxirribonucléico.

Outros aspectos surgem nesta discussão a partir do momento que pensamos na estrutura do DNA em um meio como a água. Assim é importante destacarmos que a estabilidade da molécula é ponto estratégico na escala evolutiva da espécie e com isso nos perguntamos: Como o DNA se mantém como uma estrutura molecular estável?

3.6.5 – Estabilidade do DNA – hidratação e ligações hidrogênio.

As ligações hidrogênio fortes são raras em estruturas biológicas como o DNA devido ao fato de serem muito rígidas e não facilmente quebradas. Desta maneira, uma provável rigidez seria um obstáculo ao processo de replicação, visto que a primeira condição para esse processo é a facilidade na ruptura da interação entre o duplo filamento.

Para o caso do ácido desoxirribonucléico, um dos mecanismos que condiciona maior estabilidade à molécula é a RAHB. É um tipo de cooperatividade de ligações hidrogênio em que a molécula, para apresentá-la, precisa ter ligações π múltiplas conjugadas, como é o caso de estruturas que apresentam anéis (Gilli et al, 1989). Assim, no DNA, o pareamento de bases

purinas e pirimidinas envolvem as ligações hidrogênio que ligam os dois sistemas de anéis conjugados.

A chamada RAHB possui papel fundamental no fortalecimento das ligações hidrogênio devido a um aumento da energia de ressonância ou energia de deslocalização das moléculas presentes na interação. Este sistema é favorecido pelo aumento da força dos doadores e aceptores de hidrogênio na interação. Este tipo de cooperatividade não se aplica à proteína, visto que as duas unidades peptídicas estão separadas por uma ligação simples entre átomos de carbono (C – C) (Gilli et al, 1995).

Além das ligações hidrogênio entre as bases, devemos discutir a participação da água na estabilidade do DNA. A água possui propriedades únicas de hidratação em relação às macromoléculas biológicas, em especial proteínas e DNA. A água se ioniza e permite facilitar a troca de hidrogênio entre moléculas. E essa hidratação é vital para o estabelecimento da conformação dos ácidos nucleicos e para definir sua função (Chaplin, 2007).

Quando falamos sobre a hidratação do DNA, temos que pensar não somente nas bases nitrogenadas, mas em todo o conjunto da molécula. Sendo assim, a hidratação é maior e mais forte ao redor dos grupos fosfatos devido a sua extensão e carga. Lembrando que as moléculas de água não estão permanentemente localizadas em determinado ponto, mas sim permanecem em uma situação dinâmica.

A hidratação é mais ordenada, com moléculas distribuídas uniformemente e de maneira mais duradoura, ao redor das bases nitrogenadas devido ao caráter covalente das ligações hidrogênio. Como essa contribuição covalente condiciona a maior direcionalidade das ligações hidrogênio, a distribuição das moléculas de água ao redor das bases nitrogenadas ocorre por um período de tempo maior. Esse tempo é em torno de 0,5 a 1 nanosegundo (ns).

Claro que outras moléculas podem se aproximar ao redor das bases nitrogenadas, mas neste caso será devido principalmente à contribuição

eletrostática, visto que os sítios prováveis de estabelecer ligação hidrogênio já estão interagidos. Através da **Figura 40** podemos perceber como ocorre a hidratação momentânea dos pares de bases guanina com citosina, e adenina com timina.

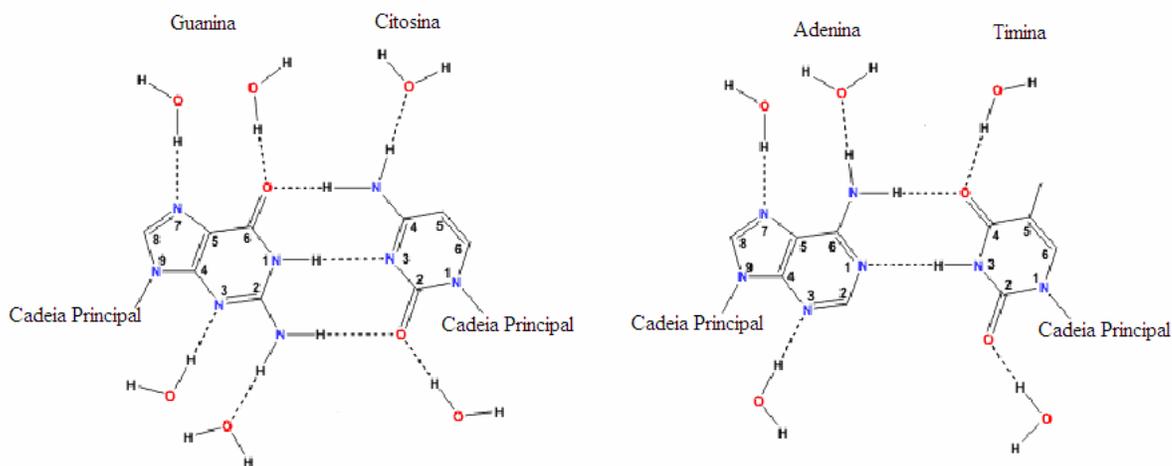


Figura 40 – Hidratação dos pares de bases guanina-citosina e adenina - timina em evidência as ligações hidrogênio do pareamento específico e das interações com moléculas de água.

Devido à estrutura regular do DNA, a água de hidratação é mantida por cooperatividade ao longo da dupla-hélice. No DNA, as bases estão unidas por ligação hidrogênio; entretanto, mesmo estes grupos envolvidos diretamente na interação, exceto átomos de nitrogênio localizados na cadeia do anel, são capazes de formar outra ligação hidrogênio com moléculas de água. Por exemplo, o átomo de oxigênio ligado ao carbono '2' da citosina estabelece uma ligação hidrogênio com o nitrogênio da base guanina (pareamento de bases) e estabelece outra ligação hidrogênio com uma molécula de água (**Figura 40**).

Nos pareamentos guanina-citosina ou adenina-timina, há um grande número de formas com que estas moléculas de água podem ser arranjadas, sendo

que para a conformação mais estável do DNA esse número é de 22 sítios de hidratação por par de bases (Chaplin, 2007). A estrutura do DNA depende de como estes sítios são ocupados. A água ajuda a proporcionar estabilidade para a estrutura do DNA, mantendo os filamentos próximos (Berman, 1994).

Pensar nestas interações é a chave para o meio de hidratação que contribui de forma decisiva para a conformação do DNA. Este fato nos leva a pensar em outras questões interessantes, tais como: por que o DNA possui uma forma helicoidal? Já sabemos que as ligações hidrogênio são necessárias para que ocorra a especificidade do pareamento de bases no DNA, aliás, elas são as responsáveis pela seqüência do código genético e toda a transmissão de informação em um organismo. No entanto sua contribuição para a estabilidade estrutural do ácido nucléico é pequena. Qual seria a razão deste fato? E isso nos remete a outra questão: Quais seriam as outras forças responsáveis pelo tipo de estrutura que o DNA se apresenta?

3.6.6 – Por que o DNA possui a forma helicoidal?

Após nossa discussão em torno da formação da ligação hidrogênio no pareamento entre as bases nitrogenadas, concluímos que se a seqüência de bases em uma cadeia for dada, a seqüência do outro filamento fica automaticamente determinada.

As ligações hidrogênio são necessárias para a especificidade do pareamento correto entre as bases do DNA, no entanto, assim como ocorre com as proteínas, essas interações contribuem, mas pouco para a estabilidade estrutural dos ácidos nucléicos (Voet et al, 2002). Quando ocorre a desnaturação do DNA, as ligações hidrogênio entre os pares de bases de uma dupla hélice são substituídas por ligações hidrogênio entre as bases e o meio aquoso. Desta

maneira, este fato nos leva a pensar que outros tipos de força devem ter uma participação decisiva na estabilização estrutural do DNA.

É interessante notar que, já em 1953, Watson e Crick propuseram a estrutura para a molécula de DNA, afirmando que sua formação é aberta, seu teor de água é bastante alto e que os planos das bases são perpendiculares ao eixo principal do duplo filamento. Esta afirmação nos leva a pensar que os autores já indicavam outros prováveis fatores para a formação e estabilidade da dupla hélice como estrutura do DNA.

Em 1982, Calladine propôs o modelo de conformação beta para o DNA em que afirmou que o efeito estérico entre os pares de bases poderia ser o responsável por essa variação conformacional da molécula.

No pareamento entre as bases nitrogenadas, é bom destacar que para ocorrer a efetiva interação entre os sítios propícios a estabelecerem ligações hidrogênio, não é permitido a ocorrência de repulsões entre determinados grupos da molécula. Um exemplo que evidencia tal fato é uma possível interação entre as bases nitrogenadas timina com citosina. A tentativa de pareamento pode ser vista na **Figura 41**.

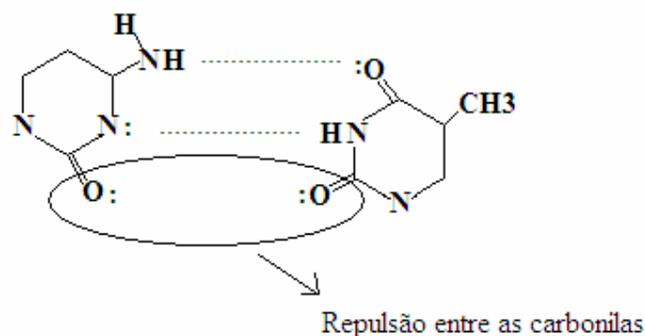


Figura 41 - Tentativa de pareamento entre as bases nitrogenadas citosina e timina respectivamente, evidenciando a possível repulsão entre as carbonilas.

Neste possível pareamento, percebemos que entre dois sítios seria possível a interação por ligação hidrogênio; no entanto, ocorre uma repulsão entre duas carbonilas. Esse impedimento não possibilita o perfeito pareamento entre as bases, conseqüentemente esta seqüência não é interessante para a formação do código genético, visto que o pareamento específico é pré-determinante de sua estrutura e condição para o sequenciamento do código genético. Ligações hidrogênio entre as bases levam apenas à forma de duplo filamento, mas não a um tipo específico de hélice. Na **Figura 42** podemos observar a conformação beta para o DNA.

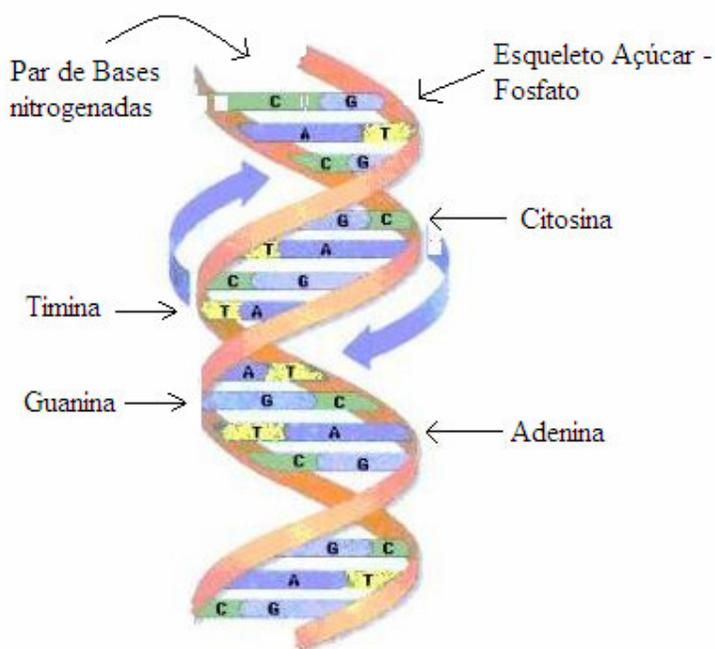


Figura 42 – Conformação beta adotada pela estrutura do DNA considerando as interações envolvidas, efeito estérico e repulsões entre determinados grupos.

Os sucessivos pares de bases empilham-se com uma rotação relativa perto de 36° . Essa estrutura é estabilizada, principalmente, pela interação com o solvente, neste caso água, e também pelo empilhamento das superfícies planas dos pares de bases. Neste momento, temos uma nova informação a respeito da

estabilização da molécula de DNA. Esta planaridade entre os pares de bases nitrogenadas tende a formar pilhas extensas de moléculas planares paralelas.

As superfícies planas dos pares de bases adjacentes ficam juntas e se aderem devido às forças de dispersão. Essas superfícies planas dos pares de bases são formadas de orbitais π que são polarizáveis e por isso aumentam a força dessa interação (Bruist et al, 1998).

Desta maneira, buscando maximizar o overlap dessa interação de empilhamento, as bases nitrogenadas tendem empilhar-se diretamente umas sobre às outras ao longo do duplo filamento. Entretanto, esse arranjo ocasiona um problema. Os grupos fosfatos carregados negativamente empilham-se uns sobre os outros diretamente, originando a uma forte repulsão carga-carga.

Desta forma qual é a solução para a conformação do DNA?

Se considerarmos esta repulsão entre os grupos fosfatos, o duplo filamento, provavelmente, busca manter as interações de dispersão ganha pelo empilhamento das bases ao longo do ácido nucléico. Assim, o problema pode ser resolvido quando ocorre uma torção das bases empilhadas produzindo uma hélice. Desta maneira, os grupos fosfatos mantêm certo distanciamento sem que ocorra ruptura da ligação covalente e as bases ainda mantêm uma porcentagem da energia proporcionada pela interação de empilhamento. Essa torção de 36° reduz bem pouco a área de overlap entre as bases empilhadas (Sarai et al, 1988).

Assim, percebemos nesta discussão sobre as forças intermoleculares agindo na estrutura do DNA, que as ligações hidrogênio entre as bases nitrogenadas são fundamentais no processo de replicação, principalmente, sua direcionalidade proporcionada pela contribuição covalente. Além disso, ficou evidente que as ligações hidrogênio com as moléculas de água mantêm a estabilidade de sua estrutura, juntamente com outros fatores que buscam maximizar o ganho energético, evitando repulsões que desestabilizam sua formação. O código genético é a essência da existência da vida, e as ligações hidrogênio entre as bases definem o código.

3.7 – Outros aspectos das ligações hidrogênio: metal participando na formação de ligações hidrogênio – ligação di-hidrogênio.

Este tópico apresenta algumas propriedades das ligações hidrogênio que, talvez por serem muito específicas, não foram contextualizadas neste texto. No entanto, elas não são importantes em algumas áreas da química.

A princípio, parece estranho pensar em uma ligação hidrogênio em que temos a participação de átomos metálicos como doadores e receptores de próton. Na realidade, o estudo sobre esta possibilidade é bem recente, e começou a partir de 1995 com Brammer et al e, posteriormente, em 1998 com Braga et al.

Discutiremos alguns aspectos desse tipo de interação, e principalmente, como se dá a ligação desses centros metálicos. Vamos considerar que essa ligação seja do tipo: $[X - H \dots Y]$ sendo que Y ou X podem ser os centros metálicos (M). Mas antes, precisamos pensar em alguns aspectos. Como seria esta participação de um metal como acceptor e como doador de prótons em uma ligação hidrogênio? Quais as condições necessárias para explicar este tipo de interação? Qual modelo é o mais apropriado para discutir a ligação hidrogênio com participação de centros metálicos?

É interessante notar que os dados sobre a força da ligação hidrogênio envolvendo átomos de metal, indicam que, geralmente, este tipo de interação é fraca. Essa característica talvez seja devido a esse centro metálico muitas vezes estar inacessível às interações efetivas. Este átomo metálico participa direta ou indiretamente na formação da ligação hidrogênio.

Quando falamos em participação direta na interação, estamos considerando que ele atua como acceptor ou como doador de próton. A participação indireta é quando o centro metálico apenas exerce uma influência estérica, impedindo uma aproximação de determinados grupos da molécula, ou eletrônica sobre os grupos doadores e acceptores diretos na ligação hidrogênio (Desiraju et al. 1999). No entanto, esta participação indireta não será discutida

neste trabalho, sendo que vamos priorizar a ligação hidrogênio em que o átomo de metal participa diretamente como acceptor ou doador de próton.

3.7.1 – Átomos metálicos como aceptores em ligações hidrogênio.

Quando tentamos imaginar uma situação em que um átomo metálico seja o acceptor de próton na ligação hidrogênio, também precisamos pensar em como os elétrons desse metal estão propensos a interagir com o próton do doador da ligação.

Algumas condições seriam necessárias para isso ocorrer, sendo que a primeira e talvez a mais importante, é que este metal não esteja em uma situação de alta deficiência em elétrons. Mas qual seria a razão pela não deficiência em elétrons?

Considerando que este átomo está participando como receptor de próton na ligação hidrogênio, é lógico que o mesmo precisa possuir elétrons disponíveis para estabelecer a interação. E para isso, é preciso que o átomo metálico esteja em estado de oxidação baixo, desta maneira estará menos deficiente em elétrons.

Para possuir elétrons mais disponíveis para estabelecer uma interação, o metal precisa possuir um homo com energia mais alta, pois desta forma, a interação com o lomo do ligante será mais fácil, neste caso o doador de próton da ligação hidrogênio (X-H).

Ainda como condição para ocorrer esta interação, este centro metálico deve estar estericamente desimpedido, pois mesmo possuindo elétrons disponíveis para a interação, a questão de volume é importante. Se não houver espaço para ocorrer a aproximação do metal com o ligante (molécula com átomo de hidrogênio), provavelmente não ocorrerá a formação da ligação hidrogênio. Assim é fundamental que não ocorra o impedimento estérico no metal.

Podemos observar uma ligação hidrogênio envolvendo um átomo de metal $[N^+ - H \dots M^-]$ na **Figura 43**, sendo que este átomo atua como receptor de

próton. Neste exemplo, temos como ânion o grupo $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ e como doador de próton temos o cátion $[\text{NMe}_3\text{H}]^+$. Geralmente, neste tipo de interação, doadores como N – H, O – H, C – H são capazes de se aproximar do centro metálico que possui elétrons para estabelecer a ligação hidrogênio (Martin, 1999). A estrutura do sal $[\text{NMe}_3\text{H}]^+$ foi determinada por difração de nêutrons a 15K. (Desiraju et al, 1999). Este composto foi analisado no estado sólido.

Não podemos nos esquecer que mesmo fazendo o tratamento de orbital molecular para a ligação hidrogênio, em que temos certo grau de covalência, a maior contribuição ainda continua sendo a componente eletrostática. Lembrando que estamos falando sobre uma força intermolecular e não sobre uma ligação química efetiva.

Este tipo de ligação hidrogênio é fraca, sendo seu valor médio aproximadamente de -6,9 kcal/mol. Contudo é representativo dentro da classificação que estamos seguindo para ligações hidrogênio fracas a ligações muito fortes. Com certeza um sistema que estabelece esse tipo de ligação hidrogênio, mesmo que fraca, apresentará propriedades diferentes de compostos que não a possuem.

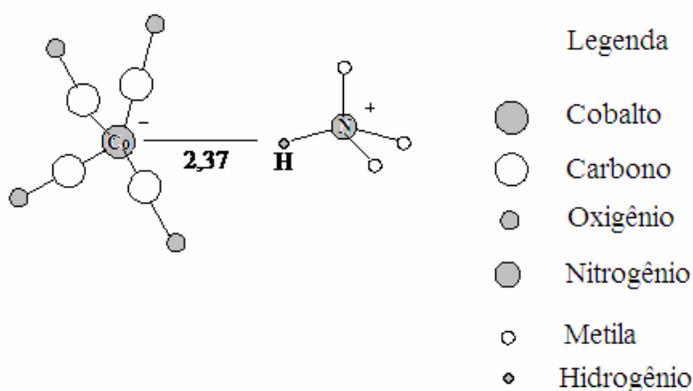


Figura 43 – Representação da ligação hidrogênio estabelecida entre o grupo receptor $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ e o grupo doador $[\text{NH}_4]^+$.

3.7.2 – Átomos metálicos como doadores de prótons em ligações hidrogênio

Agora vamos aproximar duas espécies, sendo que uma delas é um complexo de coordenação em que temos como elemento central um átomo de metal de transição e como um dos ligantes, temos um átomo de hidrogênio.

Salientamos que o hidrogênio pode-se comportar de diversas maneiras quando coordenado dessa forma. A chamada polarização hidrídica, quando um átomo de hidrogênio está na presença de um átomo metálico, M^+-H^- , depende do modo como o hidrogênio se coordena ao metal. Também depende da natureza dos outros ligantes e, é claro, do estado eletrônico do metal.

Ainda falando da polarização hidrídica, o átomo de hidrogênio pode se comportar como H^- , H^+ ou como H dependendo da espécie que ele está interagindo. Este comportamento depende totalmente da estabilidade relativa dos produtos formados, resultantes das interações.

Entre um metal de transição e um átomo de hidrogênio existe uma interação altamente polarizável (Pearson, 1997). Seguindo esta linha de pensamento, não é fácil de entender o porquê desta alta polarizabilidade. O próton está desprotegido nesta interação, não possui densidade eletrônica em seu espaço, porém sua carga nuclear efetiva é mais pronunciada, sendo que continua atraindo elétrons na mesma região anterior à perda do elétron. O átomo de metal de transição possui elétrons mais externos em orbitais d, que por sua vez são mais difusos. A densidade eletrônica do átomo metálico está mais exposta e propensa a sentir uma atração por outra espécie. Nestas condições, os elétrons do metal sentirão com uma maior efetividade, a carga nuclear do próton, deixando a interação mais polarizada.

Na **Figura 44** temos um exemplo interessante de ligação hidrogênio, onde o metal é doador de próton e o grupo CO é receptor.

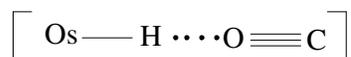


Figura 44 – Representação da ligação hidrogênio em que o átomo de metal de transição aparece como doador de próton. A distância média dessa interação é 2,59Å.

Este tipo de ligação hidrogênio é muito pouco comum em estudos de graduação, muito menos no ensino médio. Pensar no átomo de metal como doador de próton (ácido de Bronsted) na interação e também poder imaginá-lo como receptor de próton (base de Bronsted) é bem complicado. Algo que já está deficiente em elétrons, em alguns casos ser também um doador.

Por isso é preferível não estabelecermos regras para tentar entender ligações hidrogênio. É preferível analisar as condições do sistema e propor idéias para interpretar uma possível interação. E o interessante é que este tipo de ligação hidrogênio existe, como já vimos. Tanto o metal como doador quanto como receptor.

A partir do momento que tentamos entender uma ligação hidrogênio com centros metálicos, buscaremos argumentos para compreender um tipo de ligação diferente, ou melhor, não tão comum: as chamadas ligações di-hidrogênio.

3.7.3 - A Ligação di-hidrogênio – uma interação pouco comum

Força intermolecular não tão comum e pouco discutida, sua formação é a seguinte: $X - H \cdots H - M$. Neste caso, M pode ser qualquer elemento com a ligação $M - H$ tendo uma polarização $M^+ - H^-$. Na maioria das vezes estes elementos são do grupo III, incluindo o boro (B) e átomos de metais de transição.

A polarização hidrídica, $M^+ - H^-$, é obtida dependendo da maneira como o átomo de hidrogênio se coordena, também do estado eletrônico do átomo central

e a da natureza dos outros ligantes. Este grupo (M – H) interage atrativamente com doadores convencionais ($X^- - H^+$) (Desiraju et al, 1999). Podemos observar a formação deste tipo de ligação hidrogênio na **Figura 45**.

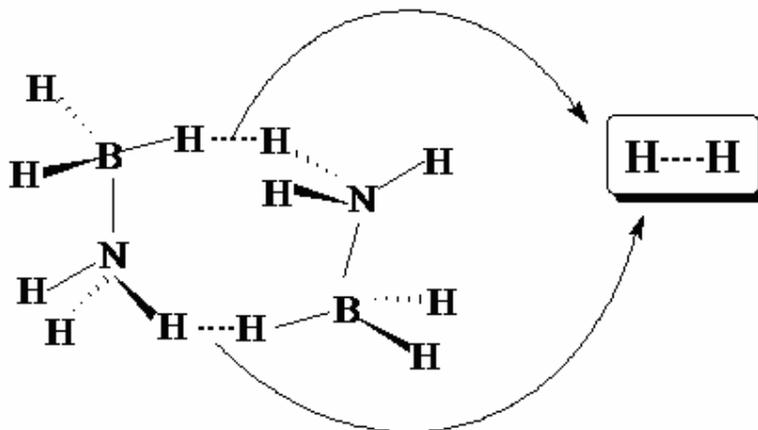


Figura 45 – Estrutura do dímero $H_3B - NH_3$ em interação, sendo que há um destaque para as ligações di-hidrogênio formadas.

Novamente é bom lembrar que mesmo possuindo um valor pequeno, essas interações alteram algumas propriedades dos compostos, daí a importância de entender a natureza dessas forças intermoleculares e como afetam a reatividade de uma molécula. Entretanto, é preciso evidenciar que mesmo a ligação di-hidrogênio auxiliando na estabilização da molécula, a componente majoritária deve ser dipolo-dipolo entre os sítios com densidade eletrônica positiva e negativa, respectivamente no nitrogênio e no boro (**Figura 46**). Possivelmente, a distância $H \cdots H$ é determinada pela interação entre os dipolos resultantes da interação entre as moléculas.

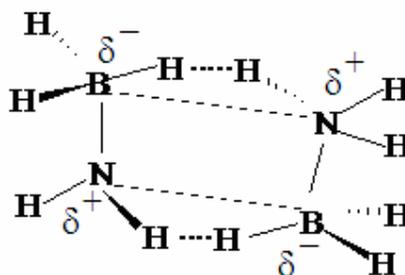


Figura 46 – Interação dipolo – dipolo entre sítios positivos e negativos respectivamente nos átomos de nitrogênio e boro.

3.8 – Fenômenos curiosos relacionados às ligações hidrogênio

Os itens que se apresentam a seguir têm por finalidade apenas mostrar alguns fatos e fenômenos curiosos, que de alguma forma nos chamam a atenção e que, com certeza, estão relacionados à ligação hidrogênio e, conseqüentemente, à formação de uma rede de moléculas ou espécies que interagem entre si. Neste tópico, não apresentamos nenhum conceito novo, ou mesmo, não será uma discussão dos conceitos já apresentados, apenas fatos curiosos relacionados ao tema.

3.8.1 - Ação dos anticoagulantes no corpo humano: ligações hidrogênio fracas como protagonistas

Este item tem por objetivo apenas evidenciar um problema comum, interessante, que é a importância das ligações hidrogênio fracas; entretanto, não serão discutidos conceitos que já foram mostrados nos textos anteriores. O mecanismo de ação dos anticoagulantes não é o foco principal, mas apenas evidenciar um fato curioso que envolve a formação das ligações hidrogênio.

A ligação de uma droga ou medicamento com seu receptor é efetivada por forças de van der Waals, interações eletrostáticas, interações de empilhamento $\pi\cdots\pi$ e é claro também por ligações hidrogênio fortes e fracas. A disposição espacial dos grupos funcionais deve ser conhecida, visto que a direcionalidade das interações intermoleculares do receptor-substrato tem que ser determinada. O conhecimento da natureza destas interações intermoleculares novamente assume grande importância.

Neste contexto, vamos examinar o papel das ligações hidrogênio fracas em um caso selecionado de reconhecimento droga-receptor, que é a ação das drogas anticoagulantes e seu papel efetivo neste tipo de processo.

Nos últimos anos, houve um interesse crescente no desenvolvimento de novas drogas antitrombóticas com efeito anticoagulante. Em destaque, estratégias de inibição de trombogênese dirigiram-se à inibição da trombina, à prevenção da sua geração e ao bloqueio do início da coagulação (Oliveira et al, 2001).

A trombina é composta de 295 aminoácidos que formam duas cadeias de polipeptídeos, unidas por uma ponte dissulfeto simples. Esta molécula possui três sítios funcionais, sendo constituídos de: sítio ativo, sítio externo de ligação aniônica que possui o sítio de reconhecimento do fibrinogênio e o terceiro é o sítio de ligação apolar que está localizado próximo ao sítio ativo e pode ser importante para a ligação da fibrina (Maffei et al, 2001).

Engel descreveu as estruturas de três inibidores complexados com a enzima trombina que é uma protease serina similar à tripsina, sendo que seu objetivo principal era desenvolver novas drogas antitrombóticas. Dois dos inibidores são baseados no 4-amino-piridina (4AP) e um no naftamidina.

Baseado nas observações da seletividade do inibidor 4-amino-piridina protonado para trombina, indicava a formação de ligação hidrogênio C – H \cdots O com alguns sítios da molécula e também com moléculas de água. Na realidade,

quando analisamos a molécula do inibidor com a molécula de trombina, percebemos diversas ligações hidrogênio, sendo várias fortes e algumas fracas.

A observação que um inibidor está diretamente envolvido em interações e indiretamente muda a rede de ligações hidrogênio e altera também a conformação local da proteína.

Além disso, o papel das moléculas de água ilustra que a ligação receptor-droga não envolve só duas moléculas de água como é assumido simplificada, mas também, interações com moléculas do solvente (Steiner et al, 1993). Ligações hidrogênio do tipo $C - H \cdots O$ e $C - H \cdots \pi$ frequentemente são vistas em proteínas. E essas interações são fundamentais na ação do inibidor do sítio ativo de uma molécula de trombina no processo de coagulação sanguínea.

Percebemos que, neste tipo de interação em que temos a presença de uma droga anticoagulante do sangue, as ligações hidrogênio responsáveis pelo mecanismo de ação, são consideradas como fracas. Entretanto, sua natureza majoritariamente eletrostática, mas com uma pequena e importante componente covalente, proporciona a interação anticoagulante-trombina.

Inibidores podem causar mudanças conformacionais em muitos sítios de interação, e isso gera alguns deslocamentos de alguns grupos em interação. No entanto, o que queremos deixar evidente neste item, é que as ligações hidrogênio fracas muitas vezes nem são consideradas em muitas análises, entretanto, muitas vezes são fundamentais. A ação de algumas drogas anticoagulantes é um caso evidente desta participação das ligações hidrogênio fracas. A energia estimada destas interações é de 0,3kcal/mol, sendo que esse valor pode ser aumentado, dependendo da natureza de grupos na molécula que aumentam a polarização (Engh et al, 1996).

A interação entre as moléculas de trombina e do anticoagulante envolvem outros tipos de interações como ligações hidrogênio fortes, interações hidrofóbicas e forças de van der Waals. No entanto, como colocamos no título,

em algumas conformações adotadas pela molécula, as ligações hidrogênio fracas atuam como protagonistas, sendo as responsáveis pelo efeito anticoagulante do sistema interagido.

Um outro fenômeno muito interessante, talvez único, é o chamado Encontro das águas. Através desse fenômeno, evidenciamos outro comportamento de substâncias que estabelecem ligações hidrogênio.

3.8.2 – Encontro das águas dos rios Negro e Solimões – ausência de ligações hidrogênio na água?

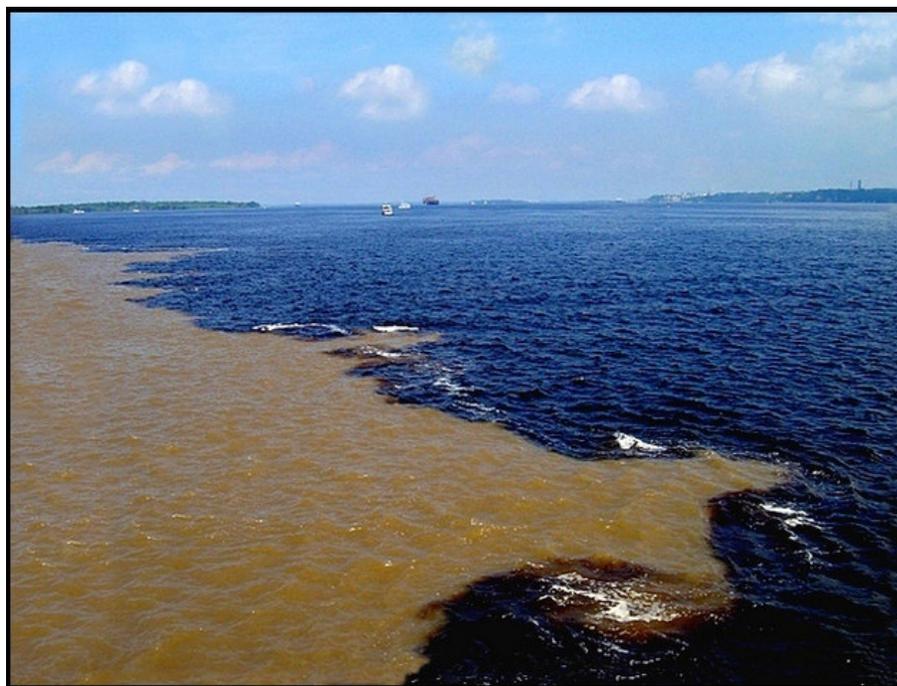


Figura 47 – Encontro das águas dos rios Negro e Solimões na bacia Amazônica (Brasil).

O chamado encontro das águas é um fenômeno natural, provocado pela confluência das águas escuras do Rio Negro com as águas barrentas do Rio Solimões. A junção de ambos os rios, formadores do rio Amazonas, é marcada por uma característica: suas águas escuras e claras, respectivamente, dão a impressão de correr lado a lado por quilômetros. O primeiro estudo sobre essa

junção, feito pelo hidrólogo francês Alain Laraque, do Instituto de Pesquisa para o Desenvolvimento (IRD), mostra que, na realidade, as águas do rio Solimões correm ao lado e por baixo do Negro. Mas se ambos são formados por água, por que elas não se misturam?

Para discutirmos essa questão, levantada em função deste fenômeno “espetacular” da natureza, precisamos conhecer algumas características peculiares de cada um dos rios. O rio Solimões, originário dos Andes, traz muitas partículas em suspensão, o que explica sua cor esbranquiçada. Ele é muito mais denso que o Negro, tem condutividade elétrica dez vezes superior e sua vazão e velocidade são cerca de três vezes maiores. Suas águas são básicas ou neutras, abundantes em nutrientes e carregam sedimentos ricos em sais minerais como cálcio, magnésio e potássio.

O rio Negro possui uma temperatura mais alta e sua água é mais ácida. A profundidade das águas é outra grande diferença entre os rios. A do Negro é de 30 a 35 metros, enquanto a do Solimões pode chegar a 80 metros. O rio Negro apresenta água de cor escura e translúcida. As rochas da região das nascentes são muito antigas e produzem poucos sedimentos.

As águas escuras do rio Negro apresentam baixa carga de sedimentos. Há uma grande concentração de carbono e ácidos orgânicos segundo Patrick Seyler. Essas águas têm a grande vantagem de serem pouco propensas ao desenvolvimento de larvas e insetos hematófagos devido à sua acidez.

Por uma extensão de mais de 6 km, as águas dos dois rios correm lado a lado sem se misturar. Esse fenômeno acontece em decorrência da diferença entre a temperatura e densidade das águas e, ainda, à velocidade de suas correntes: o Rio Negro corre cerca de 2 km/h a uma temperatura de 22°C, enquanto que o Rio Solimões corre de 4 a 6 km/h a uma temperatura de 28°C.

Doze quilômetros depois do encontro dos rios, as águas do Negro já estão bastante afetadas pelas do Solimões. No entanto, a homogeneização completa dos rios só acontece 100 quilômetros depois. Ela é retardada pela chegada, na margem esquerda do Amazonas, dos rios Preto da Eva e Urubu, de águas negras, e na margem direita, do Madeira - também de origem andina e águas brancas - e de um braço do Solimões que contorna a ilha de Careiro.

Dada a dissolução nas águas dos rios de substâncias diferentes ou em diferentes concentrações, elas não apresentam densidades iguais, tendo dificuldade de se misturarem.

Na realidade, no início do encontro das águas, não há formação de ligações hidrogênio entre moléculas de água de rios diferentes, visto que, não há mistura entre as diferentes águas por cerca de 6 km. Só após um determinado espaço, de cerca de 12 km, é que elas começam a interagir entre si. Contudo, no começo, eventualmente algumas moléculas de águas de rios diferentes estabelecem interação, em um número menor de ligações hidrogênio. Mas, por que a ligação hidrogênio não se estabelece entre “as duas águas”, ou melhor, entre as águas dos dois rios? Será que são as impurezas que determinam isso?

A idéia principal que precisamos pensar, para entender o porquê de essas águas não se misturarem, é que, a mudança de densidade é diferente da proposta do item 3.2. Nos exemplos desse tópico citado, estávamos considerando apenas moléculas de água. No entanto, quando discutimos a água dos rios, devemos imaginar que, além de água, temos a presença de muitas impurezas dissolvidas e em suspensão na água. Este simples fato altera, totalmente, o arranjo das moléculas de água. Por isso, é afirmado que as águas do rio Solimões, com mais impurezas dissolvidas e em suspensão, são mais densas que do rio Negro.

O que está ocorrendo é que, existe interação da moléculas de água com as impurezas. Claro que muitas impurezas estão em suspensão, porém, muitas estão dissolvidas em água. Assim, o arranjo das moléculas de água do rio

Solimões, que é mais barrento e possui mais sais dissolvidos, é diferente dos aglomerados de moléculas de água do rio Negro. O que condiciona estes clusteres diferentes, provavelmente, são as interações íon-dipolo entre sais dissolvidos e moléculas de água.

Ao longo da extensão do encontro das águas, estas interações se tornam mais fracas e as interações moleculares por ligação hidrogênio começam a manifestar com mais intensidade, e principalmente, em um número maior. É interessante notar que, a partir do momento que as águas estão bastante afetadas uma pela outra, os aglomerados de água possuem, em média, mesmo tipo de formação. Este exemplo se torna interessante, pois, na realidade, estamos tentando compreender por que “água não se mistura com água”, que é condicionado pela não formação de ligações hidrogênio. Na realidade, os sítios propícios a estabelecer ligações hidrogênio das moléculas de água estão ocupados, o que leva, inicialmente, a não mistura de águas provenientes de rios diferentes.

3.9 – A água: síntese das propriedades da ligação hidrogênio.



Ilustração: o planeta e os seres dependentes da água e a água dependente da interação “ligação hidrogênio”.

Quando analisamos uma molécula de água, não imaginamos a complexidade que essa molécula, aparentemente simples, produz quando em interação com outras como ela. Segundo o modelo que estamos utilizando para pensar em átomos e moléculas, seria uma afirmação errônea afirmarmos que uma molécula de água é composta por um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. Desta maneira poderíamos colocar que “a água não é composta de dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio”.

Em um primeiro momento parece que estamos falando algo absurdo, já que a água talvez seja o composto químico mais conhecido e comentado nos dias de hoje. Entretanto, quando consideramos que estes átomos estabelecem entre si ligações covalentes, realmente é uma afirmação condizente com a real estrutura da molécula de água. Lembrando que após a formação da ligação covalente, os orbitais atômicos que estabeleceram uma combinação linear não mais existem, visto que agora temos os chamados orbitais moleculares. Assim, pensando em Teoria do Orbital Molecular (TOM), após considerarmos as interações entre os orbitais atômicos, não podemos utilizá-los para justificar nenhuma das características e propriedades da molécula formada, visto que após esta interação, o que temos para justificar qualquer propriedade da água é a formação dos orbitais moleculares.

Desta maneira, ao nos referirmos à molécula de água, talvez fosse bem mais interessante falarmos de uma espécie que é formada devido à interação de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, e que a partir do momento que está formada, não possui nada das propriedades do oxigênio e do hidrogênio individualmente. Devemos imaginá-la como sendo uma espécie única, com propriedades que lhe são características e que, segundo o título deste capítulo, é a síntese de todas as propriedades das ligações hidrogênio e condiciona a existência de vida no planeta.

Antes de colocar a importância das interações que constituem a água, precisamos deixar claro que falar de água, e defini-la em uma forma mais

completa, é complicado devido ao fato de ela possuir uma ampla variedade de abordagens, desde aspectos filosóficos a aspectos científicos. O que sabemos é que as propriedades físicas da água, como ponto de fusão e ebulição, viscosidade, tensão superficial, calor específico e outras propriedades são muito bem conhecidas (Chaplin, 2007).

Muitas vezes os professores preferem utilizar a água como exemplo para qualquer discussão que envolva conceitos químicos, ou mesmo apenas aspectos fenomenológicos. O motivo para a escolha da água é que, quase sempre, pensamos que por ser o composto mais comentado e conhecido pela maioria das pessoas, seja também um “meio” de fácil entendimento. No entanto, talvez a água seja um dos sistemas mais complicados para se estudar e compreender.

Como já foi colocado, definir “água” em uma forma mais ampla, ou mesmo completa, é impossível. Desta forma, consideramos a água como o principal meio para os diversos fenômenos naturais, como os já discutidos nas situações cotidianas expostas neste trabalho, e ainda, como a força das ligações hidrogênio entre as suas moléculas são fundamentais na existência do planeta como ele é.

A água líquida é necessária para a vida começar e também para a vida continuar. Por exemplo, nenhuma enzima trabalha na ausência de moléculas de água ou mesmo como já foi colocado, o ser vivo provavelmente nem existiria como é, se a água não estabelecesse a hidratação necessária ao corpo. E quando falamos em hidratação, nos referimos também ao sentido específico da palavra, como a hidratação do DNA.

A água necessita, particularmente, de condições precisas para existir como líquido tal como o conhecemos em nosso planeta (Trevors et al, 2005). A água possui propriedades particulares que outros materiais não possuem (Pratt et al, 2007).

A água expande quando congela, sendo que com quase todos os outros compostos acontece o contrário. Esta expansão também significa que o gelo

“bóia”, permitindo que o gelo da superfície isole a água líquida que está abaixo desta camada de gelo. Esta propriedade característica da água preserva a vida aquática, pois caso contrário, rios e lagos congelariam (Benner, et al 2004). O efeito hidrofóbico é outra característica da água. Por exemplo, quem nunca ouviu a expressão: *água e óleo não se misturam*. Esta simples frase sempre colocada em livros didáticos diz muita coisa, e volta à questão das interações. O fato de que a água não se mistura com óleo indica que as moléculas de água formam interações entre si, neste caso ligações hidrogênio, com maior intensidade, evidenciando o número reduzido de moléculas de água que interagem com moléculas do óleo. Este problema das interações intermoleculares condiciona o chamado efeito hidrofóbico. E este efeito é “peça central” para a formação de membranas, que por sua vez sustentam estratégias dos seres vivos para estabelecerem isolamento necessário à sobrevivência (Benner, et al 2004).

Para a vida explorar o poder da água como um solvente, muitas biomoléculas devem ser solúveis em água. Esta é uma simples explicação para a presença de grupos hidroxila (OH) em moléculas orgânicas como a sacarose, já discutida no tópico da sensação de sabor doce.

Entretanto, a água apresenta algumas desvantagens também. Suas moléculas são meio para muitas reações não desejadas. Por exemplo, temos a desaminação de bases nitrogenadas do DNA. Desta maneira, o DNA em água deve ser continuamente reparado pelos seus mecanismos de reparo.

Percebemos que há dezenas de exemplos de vantagens e desvantagens de se ter a água como meio, e principalmente, de sua importância para o planeta. Entretanto, um ponto nos chama atenção: Por que água? Existe outro solvente que poderia substituir a água como meio para a vida se desenvolver?

Poderíamos pensar em alguns solventes ácidos e básicos; no entanto, para dar suporte à química que encontramos no planeta terra, certamente não conseguiremos substituí-la. Por exemplo, poderia pensar na amônia.

A amônia, como a água, é um bom solvente para diversos compostos orgânicos e possui uma ampla faixa de temperatura em que ainda é estável nas condições de vida no planeta. Entretanto, a amônia possui um potencial de formação de ligação hidrogênio menor que da água. Além disso, a maior habilidade da amônia em dissolver moléculas orgânicas em relação à água, leva a um aumento da dificuldade em usar o efeito hidrofóbico para produzir a formação de membranas.

Assim, consideramos que a água é insubstituível em sua função devido às suas características intrínsecas. E a ligação hidrogênio talvez seja a principal delas, sendo o composto que possui a menor molécula com o maior potencial em formar as ligações hidrogênio (Jeffrey, 1997). Podemos afirmar que a água, meio para a grande maioria de fenômenos e processos que ocorrem em nosso planeta e com os seres vivos, é a síntese de todas as propriedades das ligações hidrogênio. É na água, que esta interação se destaca como a força intermolecular que caracteriza e condiciona a vida como a conhecemos em nosso planeta.

Mas qual é a propriedade das ligações hidrogênio entre as moléculas de água que é decisiva na relação direta com a existência de vida em nosso planeta? E como uma possível mudança nessa propriedade poderia alterar, por exemplo, as situações cotidianas já discutidas neste trabalho?

3.9.1 – Como seria a vida mudando a força da ligação hidrogênio?

A partir do momento em que a água é o composto que constitui cerca de 70% da crosta terrestre e também constitui cerca de 70% do corpo humano, estas observações a colocam como a principal substância responsável pela vida no planeta. Por isso é o composto que recebe maior atenção tanto na pesquisa científica quanto na pesquisa tecnológica (Jeffrey, 1997). Na realidade, nos dias de hoje, a água é considerada o assunto do momento, fazendo parte de qualquer discussão, desde assuntos políticos e sociais, a assuntos científicos.

Nos níveis médio e superior de ensino, a água recebe uma atenção diferenciada. Várias discussões são colocadas, principalmente quando se trata da saúde humana e potabilidade da água. É reconhecida como essencial para os diversos processos da vida, como já foi discutido nas várias situações cotidianas propostas nesta dissertação. E percebemos que explorando as várias propriedades das ligações hidrogênio gradativamente ao longo do texto, a água sempre está presente. Ora como meio reacional, ora como meio de hidratação, sempre evidenciando propriedades como a cooperatividade das ligações hidrogênio, a competição para formar as interações entre moléculas diferentes e entre as próprias moléculas do composto e, evidentemente, destacando sua “força”.

A propriedade mais importante da água é a formação da ligação hidrogênio, e para a água no estado líquido, sua energia é de 7,79 kcal/mol (32,60 kJ/mol) (Vinogradov et al, 1971; Ratajczak et al, 1980; Jeffrey, 1997). Por outro lado, podemos fazer algumas suposições pensando em todas as situações cotidianas apresentadas, como por exemplo - o que poderia ocorrer em cada situação cotidiana se a força da ligação hidrogênio se alterasse? Quando falamos em alteração, é o simples fato de aumentar ou diminuir em uma pequena porcentagem relativa ao valor apresentado pela força da interação (Chaplin, 2008).

Uma pequena mudança na força da ligação hidrogênio da água gera conseqüências consideráveis para a vida. A água não seria líquido na superfície terrestre a 25°C se as ligações hidrogênio fossem 7% mais fortes ou se fossem 29% mais fracas (Chaplin, 2008). A temperatura de densidade máxima naturalmente ocorre a 4°C e não existiria se as ligações hidrogênio fossem somente 2% mais fracas. E continuando nessa linha de pensamento, se as ligações hidrogênio da água fossem muito mais fortes que o valor apresentado nas condições ambientes, esta se comportaria como um material vítreo e se as ligações hidrogênio fossem muito mais fracas, a água estaria no estado gasoso à

temperatura ambiente, sendo que para se tornar líquido, a temperatura deveria estar bem abaixo de 0°C.

Reduzindo a força das ligações hidrogênio, há uma redução também do tamanho e da coesão dos clusters, o que leva a um comportamento da água parecido, ou próximo, ao do vizinho isoeletrônico metano, onde permanecem com mais intensidade as atrações de van der Waals. Na água líquida, há um equilíbrio entre a componente direcional (contribuição covalente) das ligações hidrogênio e as interações fracas de van der Waals, sendo que para a água, a componente direcional corresponde a cerca de 25% do valor da interação. Desta maneira, se ocorrer uma diminuição da força da ligação hidrogênio, a componente direcional perde sua representatividade em relação à força da interação, tornaria-se parecida com o valor das interações de van der Waals. Por isso que, quando pensamos nos aglomerados de moléculas de água, essa provável mudança na força da ligação hidrogênio afeta drasticamente a formação do cluster.

Ainda evidenciando o cluster, levamos essa idéia de alteração da força de ligação hidrogênio para a formação da camada de gelo em lagos de água gelada. A densidade máxima da água está em torno de 4°C. A água vai para o fundo levando oxigênio e nutrientes dissolvidos que mantém a vida aquática. O resfriamento natural leva a temperatura da superfície a 0°C, não acarretando efeito imediato nenhum na temperatura do fundo, que se mantém em 4°C. Esta camada de gelo da superfície do lago é protetora, isolando a água do fundo. Durante todo o inverno a temperatura se mantém em 4°C, preservando a vida aquática.

As conseqüências para a vida aquática seriam previsíveis se a temperatura de densidade máxima não fosse observada em lagos e rios de água gelada. O resfriamento resultaria no congelamento da água a 0°C antes da formação da placa de gelo protetora. Tal mudança na força da ligação hidrogênio não afetaria significativamente a baixa densidade do gelo, que ainda flutuaria sobre a água.

Entretanto, subsequentemente, a formação do gelo pode mal estruturada e isso afetaria o lago ou o rio, visto que, um volume maior de água líquida seria afetado e um maior volume de gelo seria formado, alcançando uma maior profundidade no lago ou rio (Urquidi et al, 1999). Um decréscimo de 2% na força da ligação hidrogênio reduziria a densidade máxima da água para 0°C (Cho et al, 2001).

A alta densidade da água líquida é devido, principalmente, à natureza coesiva da rede interagida por ligações hidrogênio. Uma diminuição em sua força acarretaria diretamente nessa coesão tão pronunciada. Provavelmente, não teríamos o efeito proposto no tópico 3.2 em que se coloca gelo em um copo, e após o derretimento, o líquido não transborda. Esse fenômeno se dá pela maior coesão no estado líquido das moléculas de água, proporcionada pela contribuição covalente das ligações hidrogênio e, também, da componente eletrostática. Não havendo esta coesão devido ao abaixamento da força da ligação hidrogênio, provavelmente o líquido transbordaria do copo.

Podemos ainda evidenciar a ionização da água. Nenhuma quantidade de água líquida contém somente moléculas de água, devido à sua auto-ionização. Em um equilíbrio dinâmico, temos a formação de íons e, novamente, a formação da molécula de água. Este processo se tornaria muito menos evidente se as ligações hidrogênio são apenas um pouco mais fortes que o normal. E na água haveria consideravelmente mais íons H^+ se as ligações hidrogênio fossem um pouco mais fracas, visto que, o equilíbrio favoreceria a formação de íons e não das moléculas, agora com uma coesão menor. Essa alteração na ionização da água devido a mudanças na força da ligação hidrogênio teria impacto direto na situação cotidiana proposta no item 3.4, em que afirmamos que “ácido puro não é ácido”. A partir do momento que há um enfraquecimento da ligação hidrogênio, o composto definido como ácido em água, seguramente, teria sua interação com as moléculas de água favorecida em virtude de as interações água-água tornarem-se mais fracas. Desta maneira, os valores já determinados

de potencial hidrogeniônico (pH) seriam alterados. Ácidos fracos em água, provavelmente seriam mais fortes visto que estariam mais dissociados em água, diminuindo o seu pka. E podemos pensar ainda que o enfraquecimento da ligação hidrogênio, tornaria a água mais reativa. E quando falamos em reatividade da água, devemos voltar ao tópico 3.2, quando estabelecemos a formação dos orbitais moleculares para a interação de n moléculas de água, passando agora a ser $(\text{H}_2\text{O})_n$. O enfraquecimento da ligação hidrogênio levaria também à uma diminuição da força da componente covalente. Desta maneira, o aumento da diferença de energia do homo e lomo não seria tão pronunciado, assim a estabilização do aglomerado de moléculas de água não seria tão favorável. Isto permite que as n moléculas de água interagidas tornem-se mais reativas, proporcionando uma maior ionização.

O contrário também pode ser imaginado neste texto. Se ocorrer um aumento da força da ligação hidrogênio, as moléculas de água estarão fortemente interagidas, não permitindo uma maior reatividade com outros compostos. Como conseqüência, o ácido em presença de água tornar-se-ia mais fraco, aumentando seu pka.

Outro ponto a se destacar, decorrente da possibilidade de abaixamento ou aumento da força da ligação hidrogênio, é a hidratação de biomoléculas. A hidratação dos ácidos nucléicos depende da força relativa das interações entre moléculas de água e biomoléculas quando comparadas com as interações de ligação hidrogênio água-água. Se as ligações hidrogênio da água fossem mais fortes, isto levaria a uma maior intensidade de força na formação dos clusters, e logo, as moléculas de água não estão disponíveis para a hidratação biomolecular. Assim, o DNA não formaria hélices duplas com capacidade de se separar e juntar (aproximar) novamente. Provavelmente o processo de replicação do DNA não seria estabilizado pela interação com moléculas de água. Se as interações intermoleculares da água fossem mais fortes, além de não hidratar o DNA, também não teríamos uma dissolução de íons favorável em vários

processos. Outra situação de destaque é a formação de membranas biológicas com permeabilidade seletiva. Não seria possível sua formação sem a força intermediária das ligações hidrogênio.

Essa alteração na força da interação afetaria o processo de cooperatividade de ligações hidrogênio. Uma diminuição dessa força levaria a uma fraca polarização, assim não produzindo o efeito necessário para uma molécula induzir um efeito atrativo pronunciado em outra molécula, e esse efeito se propagar ao longo de n moléculas interagidas. Provavelmente, o mecanismo de sensação de sabor seria propagado com menor intensidade. No caso das moléculas que evocam sabor doce, como a sacarose, possuem sítios que permitem uma máxima solvatação em água. Aliás, lembrando que a condição para uma molécula evocar sabor é ser solúvel em água. Desta maneira, a solubilidade do composto seria afetada em virtude das interações entre moléculas de água ser mais fraca ou mais forte. Uma interação forte entre moléculas de água acarretaria em uma indisponibilidade dessas moléculas para dissolver, através de interações de ligações hidrogênio, o composto que elucida sabor.

Em outra situação, sem ligação hidrogênio forte, não existiria coesão necessária para árvores transportarem seiva elaborada e água para seus galhos mais distantes do caule. Ou mesmo, por exemplo, algumas propriedades físicas da própria água seriam alteradas. Aumentando a força da ligação hidrogênio, teríamos um aumento tanto no ponto de fusão quanto no ponto de ebulição da água e diminuindo a força da ligação hidrogênio, ambos diminuiriam. O aumento da força da ligação hidrogênio levaria a um aumento da coesão do líquido e uma diminuição da força da ligação hidrogênio acarretaria em diminuição da coesão.

A adesão e a solubilidade hidrofílica diminuiriam devido ao aumento da força da ligação hidrogênio, pois com o aumento das interações água-água, ocorreria uma redução da habilidade da água em ligar-se à superfície molecular

ou hidrofílica. Pensando assim, podemos associar o fenômeno lágrimas de vinho a estas observações. Não teríamos a ocorrência desse fenômeno, visto que, as moléculas de água teriam uma dificuldade em ser atraídas pela superfície do vidro (silanóis) devido à mais forte interação entre as próprias moléculas de água. Não teríamos o arraste de um número de moléculas de água suficiente para formar as “lágrimas” na borda do copo.

Desta forma, percebemos que a força das ligações hidrogênio é decisiva e fundamental na determinação das propriedades da água. Todas essas características “marcantes” somente têm destaque devido à força da interação em evidência, força que está na medida certa, considerando as condições necessárias para a sobrevivência dos seres vivos em nosso planeta.

Quando falamos de água, devemos considerar que tudo acontece em “frações de segundos”, que o movimento molecular é muito rápido, a hidratação é súbita, a dissolução é na maioria das vezes muito eficaz, que o movimento do próton (H^+) é dinâmico e que há um arranjo cooperativo determinante em diversos fenômenos. Todas essas características dão à água o seu diferencial e sua importância para o planeta e para os seres vivos. E esse diferencial é justificado pela “intensidade” de suas interações químicas – *as ligações hidrogênio*.

CAPÍTULO 4: COMENTÁRIOS FINAIS

Eterno, é tudo aquilo que dura uma fração de segundos, mas com tamanha intensidade, que se petrifica, e nenhuma força jamais o resgata.

Carlos Drummond de Andrade

O uso de situações cotidianas no ensino de química torna a aprendizagem mais significativa e interessante, visto que, os contextos utilizados vão de encontro com a realidade das pessoas. Entretanto, é importante definir, antes de elaborar um texto, o contexto que será utilizado e quais conceitos sobre um determinado assunto que se pretende ensinar. Desta maneira, percebemos que as situações propostas são “caminhos” pelos quais os aspectos, propriedades e características das ligações hidrogênio são discutidos.

Um texto que propõe situações de aprendizagem proporciona uma melhor formação do estudante e estabelece discussões profícuas sobre temas de grande relevância, como interações químicas. Este evidencia uma interessante discussão sobre modelo e como discutir um conceito em química baseado em modelos com argumentos diferentes. Percebemos que a partir do momento que passamos a abordar ligação hidrogênio sob o ponto de vista do modelo eletrostático com caráter covalente, suas propriedades e características podem ser melhor interpretadas e com isso possibilitamos o entendimento de alguns fenômenos propostos por essa dissertação.

Estes exemplos abordados no trabalho indicam que ainda há muito a ser discutido sobre ligações hidrogênio, em relação àquilo que aparece nos livros didáticos, ou o que é abordado nas aulas de química. O tema permite tanto discussões superficiais, quanto abordagens bastante profundas sobre o mesmo foco, permitindo a sua inclusão tanto no nível médio quanto no superior.

A tão almejada interdisciplinaridade torna-se aparente e intrinsecamente atrelada às discussões envolvendo ligação hidrogênio, uma vez que os sistemas estudados fazem parte do dia-a-dia da maioria das pessoas, bastando apenas saber escolhê-los. Nesse momento, o professor tem que ter habilidade e competência para trabalhar um material como este, sendo que hoje ele tem que adquirir sozinho, visto que, quase sempre nem o ensino médio, nem o superior e nem a literatura ajudam.

A segunda parte do trabalho parece ser mais atraente para a leitura, uma vez que faz a contextualização. Observe que a primeira parte do trabalho já traz todas as informações importantes sobre a ligação hidrogênio sem analisar nenhum exemplo especificamente. A segunda parte aproxima um texto voltado mais para o conteúdo propriamente dito, aos fenômenos e fatos significativos na aprendizagem do estudante, visto que a maioria dessas situações faz parte de seu cotidiano.

CAPÍTULO 5: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Se não houver frutos,
valeu a beleza das flores...

Se não houver flores,
valeu a sombra das folhas...

Se não houver folhas,
valeu a intenção da semente.

Henfil

- Atkins, P., Jones, L., 'Princípios de Química', 3ª Edição, Freeman, New York, 2005.
- Benner, S. A., Ricardo, A., Carrigan, M. A.; Current Opinion in Chemical Biology, 2004, v.8, 672-689.
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L.; 'Bioquímica', Editora Guanabara, Koogan S.A., 1996.
- Berman, H.M.; Current Opinion in Structural Biology, 1994, 4, 345-350.
- Bobbio, F. O. Teoria Química da Percepção do Sabor Amargo. Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, para a obtenção do título de livre docente, 1978.
- Braga, D., Grepioni, F. e Tedesco, E. Organometallics, 1998b, 17, 2669-72.
- Brammer, L., Zhao, D., Ladipo, F.T. e Braddock-Wilking, J. Acta Crystallographica, section B, 1995, 51, 632-40.
- Brown, T. L., Lemay Jr, H. E., Bursten, B. E. and Burdge, J. R., 'Chemistry: The Central Science', 9ª Edição, Pearson Education, New Jersey, 2003.
- Bruist, M.F., Smith, W.L., Mell, G.; J. Chem. Educ. 1998, 75, 53-55.
- Burns, G.W., Bottino, P.J.; Genética, 6ª Edição, Editora Guanabara Koogan S.A. 1991.
- Calladine, C.R.; J. Mol. Biol. 1982, 161, 343-352.
- Canham, G. R. and Overton, T., 'Descriptive Inorganic Chemistry', 3ª Edição, Freeman, 2003.
- Chagas, A.P.; Química Nova, 2000, 23, 126.
- Chaplin, M.F.; 'Roles of water in biological recognition processes'; Wiley Encyclopedia of Chemical Biology, Ed. T.P. Begley(John Wiley & Sons) Article in Press, 2008.
- Chaplin, M.F.; Homeopathy, 2007, 96, 143-150.
- Chaplin, M.F. Water of life: Counterfactual Chemistry and Fine-tuning in Biochemistry, 2007.
- Chaplin, M. F.; Biophys. Chemist, 2000, 83, 211-221.
- Cho, H., Urquidi, J., Singh, S., Park, S. C. e Robinson, G.W.; Pressure effect on the density of water, J. Phys. Chem. A, 2001, 106, 7557-7561.
- Cohn, G. Die Organischen Geschmackstoffe, 1914.
- Desiraju, G. R. and Steiner, T., 'The Weak Hydrogen Bond – In Structural Chemistry and Biology', Oxford University Press, Oxford, 1999.
- Donohue, J., J. Chem. Educ. 1952, 56, 502-510.
- Dougherty, R. C., J. Chem. Phys. 1998, 109, 7372-7378.
- Dykstra, C. E., Acc. Chem. Res. 1998, 21, 355-361.
- Engh, R.A., Brandstetter, H., Sucher, G., Eichinger, U.B., Bode, W., Huber, R., Poll, T., Rudolph, R. e von der Saal, W.; Structure, 1996, 4, 1353-1362.
- Fanton, X.; Cazabat, A. M. Langmuir 1998, 14, 2554-2561.
- Frank, H.S. e W. Y. Discussion Faraday Soc. 1957, 24, 133-40.
- Friedman, N. J. Chem. Educ, 1975, 52, 754-761.

- Gesser, D. H. J. Chem. Educ. 2000, 77, 58-59.
- Gilli, P., Ferreti, V., Bertolasi, V. e Gilli, G.; In *Advances in Molecular Structure Research*, 1995, 2, 67-102.
- Gilli, P., Ferreti, V., Bertolasi, V. e Gilli, G.; J. Am. Chem. Soc, 1994, 116, 909-915.
- Gilli, G., Bertolasi, V., Ferretti, V. e Gilli, P.; Acta. Cryst. B49 1993, 564-576.
- Gilli, G., Belluci, F., Ferreti, V. e Bertolasi, V.; J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1023-28.
- Gordon, M., J. Chem. Educ. 1956, 33, 468-472.
- Gugliotti, M., J. Chem. Educ. 2004, 81, 67-68.
- Hamilton, W. C. and Ibers, J. A., 'Hydrogen Bonding in Solids', Benjamin, New York, 1968.
- Heggie, M. L., Latham, C. D., Maynard, S. C. P. and Jones, R., Chem. Phys. Lett. v. 1996, 249, 485-490.
- Hill, J. W., J. Chem. Educ. 1986, 63, 503.
- Huggins, M. L., Phys. Rev., 1921, 18, 333.
- Huggins, M. L.; J. Org. Chem., 1936, 407.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A. and Keiter, R. L., 'Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reativity', 4ª edição, HarperCollins College Publisher, New York, 1993.
- Huyskens, P.L., Luck, W.A.P. e Zeegers-Huyskens, T.; 'Intermolecular Forces – An Introduction to Modern Methods and Results', Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- Isaacs, E.D., Shukla, A., Platzman, P. M., Hamann, D. R., Barbiellini, B. and Tulk, C. A., J. Phys. Chem. Solids. 2000, 61, 403-406.
- Jeffrey, G. A., 'An Introduction to Hydrogen Bonding', Oxford University Press, Oxford, 1997.
- Jeffrey, G. A. and Saenger, W., 'Hydrogen Bonding in Biological Structures', Springer, Berlin, 1991.
- Joesten, M. D., J. Chem. Educ. 1982, 59, 362-366.
- Keutsch, F. N. and Saykally, R. J., Proc. Natl. Acad. Sci. 2001, 98, 10533-10540.
- Kier, L.B. J. Pharm. Sci., 1972, 61, 1394-7
- Kochmarsky, V., Mag. Electrical Sep. 1996, 7, 77.
- Kochoyan, M., Leroy, J.L., e Gueron, M.; J. Mol. Biol. 1987, 200, 223-238.
- Kodama, S.; Tokyo Chem. Soc., 1920, 41, 495-534.
- Kollman, P.A.; J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 4875-93.
- Kollman, P. A. e Allen, L. C.; Journal of Chemical Physics, 1970, 52, 5085 – 5093.
- Latimer, W. M. and Rodebush, W. H., J. Am. Chem. Soc. 1920, 42, 1419.
- Lee, C.K.; Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1987, 45, 199-351.
- Lehninger, A.L., Nelson, L.D. e Cox, M. M., 'Principles of Biochemistry', 4ª Edição, W.H. Freeman and Company, New York, 2005.

- Levine, I.N. 'Quantum Chemistry', 5ª Edição, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
- Lewis, G. N., J. Am. Chem. Society 1916, 38, 762.
- Libbrecht, K. G. and Lui, K.; Journal of Glaciology; 2004, 170, 371-374.
- Lu, J., Brown, J. S., Liotta, C. L. and Eckert, C. A., Chem. Commun, 2001, 665-666.
- Luck, W. A. P.; Klein, D.; Rangsriwatananon, Chem. Phys. Lett., 1996, 249, 485-490.
- Maffei, F.H.A., Rollo, H.A., Lastória, S.; Doenças vasculares periféricas, 3ª Edição, Ed. Medsi, Rio de Janeiro, 2001, 1407-1426.
- Magnasco, V., J. Chem. Educ. 2004, 81, 427-435.
- McClellan, A.L.; J. Chem. Educ. 1967, 44, 547-551.
- March, J., 'Advanced Organic Chemistry', 4ª Edição, Wiley, New York, 1992.
- Martin, Antonio,, J. Chem. Educ. 1999, 76, 578 – 583.
- Martin, T.W. and Dewerenda, Z. S., Nature, 1999, 6, 403-406.
- Moore and Winmill, J.C. Society. 1912, 101, 1635.
- Morokuma, K., J. Chem. Phys. 1971, 55, 1236-1244.
- Morokuma, K., Accts. Chem. Res., 1977, 10, 294-300.
- Morrison, R. T. and Boyd, R. N., 'Organic Chemistry', 6ª Edição, Prentice-Hall, New Jersey, 1992.
- Moser, H. E. and Dervan, P. B., Science, 1987, 238, 645-650.
- Myers, D., 'Surfaces, interfaces and colloids – Principles and Applications, 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- Netzel, T. L., J. Chem. Educ. 1997, 74, 646-651.
- Nakamoto, K., Margoshes, M. and Rundle, R. E., J. Chem. Educ, 1955, 6480-6486.
- Nakayama, H., Yamagushi, H., Sasaki, S. e Shimizu, H., Physica B220, 1996, 523-525.
- Ogilvie, J. F., J. Chem. Educ. 1990, 67, 280-289.
- Oliveira, L.C.O. e Franco, R.F.; Novas drogas anticoagulantes. Medicina, Ribeirão Preto, 2001, 34, 276-281.
- Pauling, L., 'The Nature of the Chemical Bond', Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939.
- Pauling, L., J. Chem. Educ., 1992, 69, 519-521.
- Pauling, L., Chem. Revs. v. 5 (1928), p. 173-213.
- Pearson, R. G., 'Chemical Hardness', Wiley, VHC, Weinheim, 1997.
- Pimentel, G. C. and McClellan, A. L., 'The Hydrogen Bond', Freeman, San Francisco, 1960.
- Porto, M.E.G., 'Alterações de propriedades da água por processos físicos e químicos. Tese apresentada ao Instituto de Química, UNICAMP, para obtenção do título de doutorado, 2004.
- Pratt, L. R., Pohorille, A. e Asthagir, D.; What is special about water as a matrix of life? (2007).

- Provérbios 23: 30-33. 'A Bíblia' – tradução ecumênica; 3ª edição, 2002.
- Ratajczak, H. and Thomas, W. J. O., 'Molecular Interactions', Interscience Publications, Wiley, 1980
- Retondo, C. G. e Santos Filho, P. F., 'Química das Sensações', Editora Átomo, Campinas, 2006.
- Rocha, W. R.; Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, 2001, 4, 31 – 36.
- Roy, R., Tiller, W.A., Bell, I. e Hoover, M.R.; Mat. Res. Innovat., 2005, 93-124.
- Saenger, W. Nature (London), 1979, 279, 343-44.
- Santos Filho, P. F., 'Estrutura Atômica e Ligação Química', 1ª Edição, Unicamp, Campinas, 1999.
- Sarai, A., Mazur, J., Nussinov, R. e Jernigan, R.L.; American Chemical Society, 1988, 27, 8498-502.
- Shaw, D. J., 'Introduction to Colloid and Surface Chemistry', 1ª Edição, Butterworth, 1970.
- Shallemberger, R. S. 'Taste Chemistry'. London: Blackie Academic & Professional, 1993.
- Shallemberger, R. S., Pure and Appl. Chem. 1997, 69, 659-666.
- Shriver, D. F. and Atkins, P. W., 'Química Inorgânica', trad. M. A. Gomes, 3ª Edição, Bookman, Porto Alegre, 2003.
- Silverstein, T. P. J., J. Chem. Educ. 1998, 75, 723.
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B., 'Química Orgânica', trad. W. O. Lin, vol. 1, 7ª Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- Stein, P. J. J. Chem. Educ. 1997, 74, 1112.
- Steiner, T. e Saenger, W.; J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 4540-4547.
- Stillinger, F. H., Science, 1980, 209.
- Tanaka, H., J. Mol. Liquids. 2001, 90, 323-332.
- Tanaka, H., Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 5750-5753.
- Taylor, J.S.; J. Chem. Educ. 1990, 67, 835-841.
- Trevors, J. T.; Pollack, G. H.; Hydrogel origin of life; Hypothesis: the origin of life in a hydrogel environment, Progr. Biophys. Mol. Biol. 89 (2005) 1-8.
- Urquidi, J., Singh, S., Cho, C. H. e Robinson, G. W.; Origin of temperature and pressure effects on the radial distribution function of water, Phys. Rev. Lett., 1999, 83, 2348-2350.
- Vinogradov, S. N. and Linnell, R. H., 'Hydrogen Bonding', Litton Educational Publishing, 1971, New York.
- Voet, D., Voet, J.; Pratt, C.W.; Fundamentos de Bioquímica, Editora Artmed, Porto Alegre, 2002.
- Watson, J. D., 'DNA: O Segredo da Vida', trad. C. A. Malferrari, Cia. das Letras, São Paulo, 2005.
- Watson, J.D e Crick, F.H.C.; Nature, 1953, 171, 737-738.

- Weaver, R.S. e Hedrick, P.W.; 'Genetics', 3ª Edição, The McGraw-Hill Companies Inc., 1997.
- Weinholk, F. and Landis, C. L., 'Valency and Bonding', Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

Sítios da internet:

- <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html>, acesso 05/2007; 09 e 10/2007.
- <http://www.citt.ufl.edu/Marcela/Sepulveda/html/ilustraciones/meniscos> acesso 13/05/2008.

*** Livros de Ensino Médio analisados:**

- Canto, E. L. e Peruzzo, F. M., 'Química na abordagem do cotidiano', 3ª Edição, vol.1, Moderna, 2005.
- Feltre, R., 'Química', 6ª Edição, vol. 1, Moderna, 2005.
- Bianchi, J. C. A., Abrecht, C. H. e Maia, D. J., 'Universo da Química', FTD S/A, 2005.
- Nóbrega, O. S., Silva, E. R. e Silva, R. H., 'Química', Ática, 2005.
- Mortimer, E. F. e Machado, A. H., 'Química', Scipione, 2005.
- Santos, W. L. P., Mol, G. S., Matsunaga, R. T., Dib, S. M. F., Castro, E. N., Silva, G. S., Santos, S. M. O. e Farias, S. B., 'Química e Sociedade', Nova Geração, 2005.