

“Bond-stretch Isomers”: uma Miragem Química?

Robson Fernandes de Farias

Em ciência, não raras vezes, conceitos são propostos e modelos são construídos com base em evidências experimentais nem sempre sólidas ou devidamente confirmadas. Algumas vezes é a teoria que força a evolução dos métodos experimentais em busca de confirmações; outras é o experimento, palavra última da natureza, que joga por terra as belas idéias propostas. Este artigo apresenta o conceito de *bond-stretch isomerism* para complexos de metais de transição, destacando-se o erro que foi considerado como primeira evidência experimental de sua existência.

► bond-stretch isomers, teoria, conhecimento químico ◀

24

De início, vamos definir o que são *bond-stretch isomers*: moléculas que diferem entre si unicamente pelo fato de que uma ou mais de uma de suas ligações químicas covalentes têm comprimentos diferentes. Poderíamos então traduzir *bond-stretch isomers* como “isômeros de comprimento de ligação”.

Assim, ao lado das conhecidas isomerias de cadeia, de posição, de compensação, de função e da tautomeria (isomeria plana), dos isômeros *cis* e *trans* (isomeria espacial), e dos isômeros ópticos (enantiômeros e diastereoisômeros), teríamos esta nova categoria de isômeros, conceituada conforme anteriormente apresentado. Contudo, podem realmente existir duas moléculas absolutamente idênticas em tudo, diferindo apenas no comprimento de uma ou mais ligações químicas covalentes (formadas entre os mesmos dois átomos em ambas as moléculas)?

O início de tudo

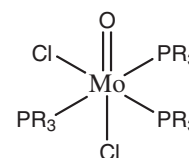
Isomerismo, isto é, a idéia de que um determinado grupo de átomos pode agrupar-se em mais de uma estrutura estável, é um dos conceitos mais fundamentais em química.

Já em 1970 apareceram os primei-

ros trabalhos adivinhando a existência de *bond-stretch isomers*: alegava-se que haviam sido obtidos dois isômeros de um mesmo composto, de composição, número e tipos de ligações e arranjo espacial dos átomos absolutamente idênticos. Porém existia uma diferença capital entre eles: um era verde, o outro azul. Tal composto seria o *cis-mer*-[Mo(O)-Cl₂(PMe₂Ph)₃], cuja dupla ligação molibdênio-oxigênio possuiria comprimentos diferentes para as formas azul e verde. O conceito de *bond-stretch isomerism* se expandiu, estabelecendo-se inclusive com base em estudos teóricos, conduzidos entre outros, pelo prêmio Nobel (1981) Roald Hoffmann (James, 1993). O apoio de um nome de peso como Hoffmann certamente em muito contribuiu para que o conceito se estabelecesse e fosse “levado a sério”, apesar de ser intuitivamente difícil de aceitar.

Bond-stretch isomers

Butcher e Chatt (1970), estudando por difração de raios X compostos azul e verde do tipo [Mo(O)-Cl₂(PR₃)₃] (PR₃ = PMe₂Ph, PEt₂Ph), determinaram que ambos adotavam uma estrutura do tipo *cis-mer*, conforme ilustrado a seguir.



Porém, aparentemente o comprimento da ligação molibdênio-oxigênio era diferente nos compostos com diferentes cores: 167,6 pm no composto azul (considerado um comprimento típico para uma ligação dupla molibdênio-oxigênio) e 180,1 pm no composto verde. Tais isômeros foram denominados de “isômeros distorcionais” (*distortional isomers*). Mais tarde, Stohrer e Hoffmann (1972) propuseram o termo *bond-stretch isomers*, que ficou sendo utilizado.

Normalmente representamos uma ligação química entre dois átomos como um mínimo na curva de energia potencial *E* como função da distância entre os núcleos, *r* (Figura 1a), com o valor do mínimo correspondendo ao comprimento de ligação. Do ponto de vista teórico, os *bond-stretch isomers* são caracterizados pela presença de um duplo mínimo na superfície de energia potencial ao longo da coordenada de estiramento de ligação (Figura 1b). A barreira entre os dois mínimos, deve ser grande o bastante para permitir a observação (isolamento) dos isômeros separadamente. Ou seja, os *bond-stretch isomers* seriam espécies químicas

A seção ‘Conceitos científicos em destaque’ tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de química.

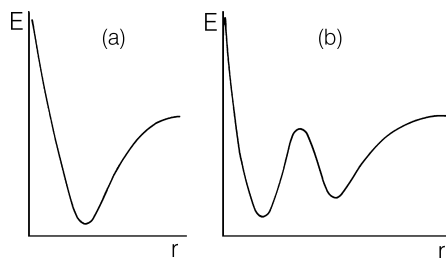


Figura 1. Superfícies de energia potencial para uma ligação covalente comum (a) e um par de *bond-stretch isomers* (b).

cas estáveis e passíveis de isolamento em suas diferentes formas. Contudo, os *bond-stretch isomers* não devem ser confundidos com os *spin-state isomers*, nos quais diferenças nos comprimentos de ligação estão associadas a mudanças de spin. O conceito de *bond-stretch isomerism* é aplicável apenas para compostos com o mesmo spin, e para uma mesma curva de energia potencial.

Porém, em 1991 (Yonn *et al.*), descobriu-se que o composto *cis-mer* $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ tinha, em verdade, uma única forma, a azul. O composto *cis-mer*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ “verde”, era, na realidade, uma solução sólida do *cis-mer*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, azul, e do *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, amarelo. A contaminação pôde ser constatada analisando-se os espectros de ressonância magnética nuclear protônica obtidos. Como se sabe, a mistura das cores amarelo e azul resulta na cor verde, e a desordem cristalográfica entre um átomo de oxigênio e um de cloro foi verificada como um aparente incremento do comprimento da ligação $\text{Mo}=\text{O}$. Assim, o conceito de *bond-stretch isomerism* para complexos de metais de transição teria sido construído e difundido com base em evidências experimentais que, em verdade, não existiam.

A incerteza existente desde o início com relação à real existência desses isômeros pode ser constatada logo de início nos títulos de alguns dos trabalhos tratando do tema (Gibson e McPartlin, 1992; Gütllich *et al.*, 1994; Mayer, 1992; Parkin, 1992; Parkin e Hofmann, 1994; Song e Hall, 1991) muitos dos quais terminam com um ponto de interrogação (assim como este trabalho).

Depois dos primeiros compostos apresentados muitos mais surgiram, apontados como exemplos de *bond-stretch isomers*. Entre estes encon-

tram-se as formas verde e amarela do $[\text{Nb}(\text{O})-\text{Cl}_3(\text{PMe}_2)_3]$, as formas verde e laranja do $[\text{Nb}(\text{S})-\text{Cl}_3(\text{PMe}_2)_3]$, e as formas azul e verde do $[\text{LW}(\text{OCl}_2)\text{PF}_6]$, $\text{L} = 1,4,7$ -trimetil-1,4,7-triazaciclono-

no). Foi contudo demonstrado que o “isômero” verde deste último composto contitui-se, na verdade, numa mistura do composto azul com impurezas, conforme observado para os compostos com molibdênio. A presença de impurezas tem sido geralmente utilizada para justificar a aparente existência dos *bond-stretch isomers*, uma vez que é fato conhecido que impurezas podem comumente afetar o comprimento de ligação aparente, tal como determinado por difratometria de raios X. Para o $[\text{Mo}(\text{O})-\text{Cl}_2(\text{PM}_3)_3]$, uma pequeno percentual de impurezas de $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ pode causar uma grande variação no comprimento de ligação aparente, uma vez que o átomo de cloro (mais pesado) espalha os fótons de raios X de forma mais efetiva que os átomos de oxigênio.

Métodos de cálculo mais rigorosos (*ab initio*) realizados para os oxo-complexos de molibdênio não forneceram nenhuma evidência teórica da existência dos *bond-stretch isomers*. Os resultados inicialmente obtidos, os quais indicavam a existência teórica de tais isômeros, baseavam-se em métodos de cálculo aproximativos.

Considerações finais

Ao menos no que diz respeito aos químicos inorgânicos, o conceito de *bond-stretch isomerism* é tido, pela maioria, como uma falácia química, uma irre- alidade. Contudo, muitos ainda acreditam em sua existência, ficando relegada à posteridade a apresentação de uma prova insofismável da sua existência.

Chega a ser até certo ponto impressionante o fato de que, nos dias atuais, um conceito químico possa ser construído sobre um erro experimental. Vale ainda a pena ressaltar que nem mesmo uma técnica tão sofisticada como a difração de raios X foi capaz de evitar o erro, induzido pela má purificação de um composto.

Nos dias atuais, em que os instrumentos parecem pouco a pouco querer tomar o lugar da intuição e das habilidades básicas do químico (purificar devidamente um composto por exemplo), esta não deixa de ser uma gran-

de lição: a má execução da parte experimental induziu a teoria ao erro. Assim, não seria exagero afirmar que a boa teoria começa no tubo de ensaio.

Robson Fernandes de Farias (defarias@uol.com.br), licenciado em química e mestre em físico-química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, é docente do Departamento de Química da Universidade Federal de Roraima. Atualmente é doutorando no Instituto de Química da Unicamp.

Referências bibliográficas

- BUTCHER, A.V. e CHATT, J. Complexes of tertiary phosphines and tertiary arsines with molybdenum(IV). *J. Chem. Soc. A*, p. 2652-56, 1970.
- GIBSON, V.C. e McPARTLIN, M. Bond-stretch isomers: fact or artifact? *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 947-56, 1992.
- GÜTLICH, P., GOODWIN, A. e HENDRICKSON, N. Bond-stretch isomers: fact not fiction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 33, p. 425-27, 1994.
- JAMES, L.K. (Editor). *Nobel laureates in chemistry*. Salem: American Chemical Society e The Chemical Heritage Foundation, 1993.
- MAYER, J.M. Bond-stretch isomers: fact or artifact? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 31, p. 286-87, 1992.
- PARKIN, G. Do bond-stretch isomers really exist? *Acc. Chem. Res.*, v. 25, p. 445-60, 1992.
- PARKIN, G. e HOFMANN, R. Bond-stretch isomers and spin-state isomers: a comment on the article “bond stretch isomers: fact not fiction”. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 33, p. 1462, 1994.
- SONG, J. e HALL, M.B. Bond-stretch isomers of transition-metal complexes. Do they exist? *Inorg. Chem.*, v. 30, p. 4433-37, 1991.
- STOHRER, W.-D. e HOFFMAN, R. Bond-stretch isomerism and polytopal rearrangements in $(\text{CH})_5^+$, $(\text{CH})_5^-$, and $(\text{CH})_4\text{CO}$. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 94, p. 1661-68, 1972.
- YONN, K., PARKIN, G. e RHEINGOLD, A.L. A reinvestigation of the molecular structure of *cis-mer*- $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_3)_3$: do bond-stretch isomers really exist? *J. Am. Chem. Soc.*, v. 113, p. 1437-38, 1991.

Para saber mais

- RIVAL, M. *Os grandes experimentos científicos*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editor, 1997.
- ROSMORDUC, J. *Uma história da física e da química*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editor, 1988.
- CHASSOT, A. *A ciência através dos tempos*. São Paulo: Editora Moderna, 1997.
- VIDAL, B. *História da química*. Trad. de A.F. Marques. Lisboa: Edições 70, 1986.