

Um Outro Olhar Sobre as Ligações Hidrogênio

Marcelo H. Herbst e Antônio R. M. Monteiro Filho

O artigo apresenta um levantamento histórico do surgimento do conceito de ligação hidrogênio, no qual se questionam as origens da definição corrente dos livros-textos de que essas ligações seriam interações intermoleculares do tipo eletrostático ou dipolo-dipolo. A partir de resultados experimentais e desenvolvimentos teóricos recentes reportados na literatura, argumenta-se que as ligações hidrogênio não devem ser tratadas como interações intermoleculares genuínas, mas devem integrar o contínuo das ligações covalentes deslocalizadas, e que o conceito de ressonância no domínio intermolecular pode ser aplicado no correto entendimento das ligações hidrogênio. Possibilidades para o ensino de química, em particular para a formação inicial e continuada de professores, são apresentadas e discutidas.

► ligação hidrogênio, interações intermoleculares, ressonância ◀

Recebido em 21/08/2018, aceito em 16/10/2018

No ensino de química, as interações intermoleculares são usadas como exemplos dos efeitos da geometria e da polaridade de moléculas, resultando em propriedades macroscópicas das substâncias e possibilitando a formação de misturas homogêneas, seja por miscibilidade de líquidos ou por solubilidade de gases ou de sólidos. Trata-se, portanto, de uma temática de grande relevância, capaz de aproximar os mundos microscópico, atômico-molecular, e macroscópico, acessível à observação direta. As interações intermoleculares são geralmente compreendidas no bojo das atrações e repulsões entre moléculas. Segundo Rocha (2001):

Uma interação química significa que as moléculas se atraem ou se repelem entre si, sem que ocorra a quebra ou formação de novas ligações químicas. Estas interações são frequentemente chamadas de interações não covalentes ou interações intermoleculares. Assim, existem as interações entre moléculas polares, chamadas de interações dipolo-dipolo, entre moléculas polares e apolares, chamadas de interações dipolo-permanente-dipolo induzido, entre moléculas apolares, chamadas de interações de dis-

persão. Em todos esses casos, é assumido o modelo eletrostático, no qual os dipolos (permanentes ou induzidos) constituem o racional das interações entre as moléculas.

Além das interações intermoleculares mencionadas acima, as chamadas ligações hidrogênio ocupam lugar de destaque, seja pelas exóticas propriedades que conferem à água, seja pelo exemplo das estruturas terciárias de proteínas, ou ainda o apelo da estabilização da dupla fita do ADN (Fraga, 2001; Rocha, 2001), todas atribuídas à formação das ligações hidrogênio. A cotidiana observação da imiscibilidade de óleo na água e da miscibilidade do etanol na água pode ser explicada pelo conceito de ligações de hidrogênio. De fato, as ligações de hidrogênio são comumente classificadas como “caso extremo de interações dipolo-dipolo” (Kotz e Treichel, 2005; Curi, 2006), ou “interações dipolo-dipolo especiais” (Mortimer e Machado, 2012; Reis e Santos Filho, 2010; Rocha, 2001). Um problema pedagógico e conceitual surge na explicação do modo de ação dessas peculiares interações, uma vez que, para explicar a larga faixa da força das ligações hidrogênio (entre 40 e 1 kcal mol⁻¹, segundo Rocha (2001)), recorre-se a argumentos como o tamanho atômico do hidrogênio e a diferença de eletronegatividade entre os átomos que interagem através da “ponte”, um doador (D) e

A seção “Conceitos Científicos em Destaque” tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de Química.

um receptor (A). Em outras palavras, o modelo atualmente aceito (e ensinado) das ligações hidrogênio é eminentemente eletrostático, baseado na baixa eletronegatividade do hidrogênio e na formação de uma carga parcial positiva sobre o hidrogênio quando ligado a átomos de alta eletronegatividade como F, O ou N. Argumenta-se que a atração desta carga positiva pelos pares eletrônicos de moléculas adjacentes as mantém “unidas” (Douglas *et al.*, 1993, p. 92). Essa “definição-padrão” encontra respaldo no IUPAC *Compendium of Chemical Terminology*, (IUPAC GOLD BOOK, 2019), no qual se pode encontrar não apenas uma, mas duas definições de ligação hidrogênio. A Definição 1 de ligação hidrogênio é:

[...] há um consenso entre os químicos de que as ligações hidrogênio não podem ser classificadas como ligações covalentes genuínas, uma vez que são “apenas interações”.

Uma forma de associação entre um átomo eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado a um segundo átomo relativamente eletronegativo. É mais bem considerada como uma interação eletrostática, aumentada pelo tamanho pequeno do hidrogênio, que permite a proximidade dos dipolos ou cargas que interagem. Ambos os átomos eletronegativos são geralmente (mas não necessariamente) do primeiro período da Tabela Periódica, ou seja, N, O ou F. As ligações de hidrogênio podem ser intermoleculares ou intramoleculares. [...] (Tradução livre. Ênfase dos autores deste trabalho.)

A Definição 2 de ligação hidrogênio está no contexto da química orgânica teórica:

Um tipo particular de multicentro (três centros-quatro elétrons) X–H ... Y, no qual o átomo de hidrogênio central ligado covalentemente a um átomo eletronegativo X (C, N, O, S...) forma uma ligação mais fraca com o átomo Y (N, O, S...) na direção do seu orbital que contém o par de elétrons isolado. A energia das ligações hidrogênio [...], resulta da interação eletrostática e também da interação orbital do OM antiligante $\sigma^(XH)$ da molécula atuando como o doador de hidrogênio e o par de elétrons isolado não-ligante MO_nY da molécula receptora do hidrogênio.* (Tradução livre. Ênfase dos autores deste trabalho.)

Essa explicação é também compartilhada por veículos não acadêmicos. Por exemplo, na Wikipedia (2019) em português pode-se encontrar que

O hidrogênio faz ligações covalentes (ligação química em que há compartilhamento de elétrons) e ligações que não são químicas, apenas interações. A Ligação de Hidrogênio é uma interação entre átomos de hidrogênio de uma molécula com átomos de elementos altamente eletronegativos (oxigênio,

flúor e nitrogênio) de forma que o hidrogênio sirva como “elo” entre os átomos com os quais interage. Pensava-se anteriormente que o elétron fosse compartilhado pelas moléculas da interação, entretanto se fosse assim, seria uma ligação covalente. (Ênfase dos autores deste trabalho.)

Dessa forma, apesar de sua peculiaridade entre as interações intermoleculares, há um consenso entre os químicos de que as ligações hidrogênio não podem ser classificadas como ligações covalentes genuínas, uma vez que são “apenas interações”. Esse consenso começou a ser questionado internamente por uma força-tarefa da IUPAC (Arunan *et al.*, 2011), que publicou uma recomendação sobre a definição de ligação hidrogênio:

A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento molecular X–H, no qual X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou um grupo de átomos na mesma molécula ou em uma molécula diferente, na qual existe evidência de formação de ligação.

É interessante notar que, na definição acima, não há menção à natureza eletrostática anteriormente postulada. A recomendação insiste também que a evidência para a formação de uma ligação hidrogênio pode ser experimental ou teórica, ou, idealmente, uma combinação de ambas, com implicações consideráveis, como veremos.

O Surgimento do Conceito de Ligação Hidrogênio

Com a descoberta do elétron e a consolidação da teoria da dissociação eletrolítica no final do século XIX, as primeiras décadas do século XX foram pródigas em propostas para explicar a natureza da ligação química, das quais a mais frutífera foi a noção de ligação química pelo compartilhamento de pares eletrônicos, formulada por G. N. Lewis e tornada pública em 1916. A história do surgimento e da consolidação do conceito de ligação hidrogênio remonta ao final do século XIX, a partir das observações das propriedades “anômalas” da água e de suas misturas com outros solventes. O químico britânico Henry Edward Armstrong (1908) postulou que a água seria uma mistura complexa formada pela “associação” de unidades moleculares fundamentais chamadas *hidrona* (OH_2), as quais formariam vários polimorfos em função da temperatura, sendo essa a explicação para as propriedades “anômalas” da água. A Figura 1 ilustra alguns desses polimorfos.

Para Armstrong, a *hidrona* seria o componente volátil da água, e a pressão de vapor estaria relacionada à proporção de *hidrona* na água. A proporção de moléculas de *hidrona* na água comum deveria ser pequena, pois se a água fosse apenas

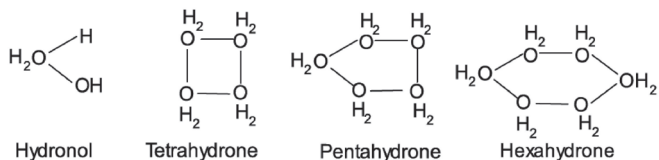


Figura 1: Polimorfos da unidade molecular fundamental *hidrona*, como postulado por Armstrong, para explicar as propriedades “anômalas” da água em função da temperatura. Reproduzido de Armstrong (1923), DOI: 10.1098/rspa.1923.0082. Copyright The Royal Society Publishing.

uma coleção de moléculas de *hidrona*, o ponto de ebulição do líquido seria muito menor, e seu ponto de congelamento também seria muito mais baixo. É importante destacar que, nos polimorfos postulados por Armstrong, as unidades moleculares de *hidrona* estão ligadas através dos átomos de oxigênio, os quais, em vários polimorfos, fazem não duas, mas quatro ligações, contrariando as noções de valência da época. Até os anos 1920, a teoria de Armstrong era aceita, como atesta seu artigo de 1923, do qual extraímos a Figura 1.

Como é usual para as descobertas científicas, o conceito de ligação hidrogênio tem pelo menos duas origens, a saber, os artigos de Moore e Winmill (1912) e de Latimer e Rodebush (1920). O primeiro, “The State of Amines in Aqueous Solution”, foi publicado no *Journal of the Chemical Society*, e o segundo, “Polarity and Ionization from the Standpoint of the Lewis Theory of Valence”, no *Journal of the American Chemical Society*. Ainda que o termo “ligação hidrogênio” propriamente dito não conste dos textos, a falta do nome não impede o reconhecimento do conceito, como atesta o capítulo 12 do clássico livro de Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (1960). Sobre a recepção do artigo de Moore e Winmill, pouco sabemos, a não ser através de uma interessante nota pessoal de um editor da revista *Nature Chemistry* (Goymer, 2012).

Sobre o artigo de Latimer e Rodebush, sabemos um pouco mais. Como registra o artigo de Denis Quane (1990) sobre a história da recepção da ligação hidrogênio, ao contrário do que se poderia supor, a proposta das ligações hidrogênio, embora oferecesse uma explicação razoável para as propriedades da água, além de várias outras “anomalias” de solventes e compostos orgânicos, não foi bem recebida sequer pelos colegas de departamento de Latimer e Rodebush, incluindo o próprio G. N. Lewis. Uma questão interessante sobre a recepção do conceito de ligação hidrogênio pela comunidade química é levantada por Quane, ao se perguntar por que essa importante e útil ferramenta levou quase duas décadas para ser incorporada ao repertório dos químicos e se tornar rotineira nos livros didáticos. Duas explicações a essa questão são oferecidas pelo autor: (i) Citando o próprio Rodebush (1936), teria sido somente após cerca de vinte

A ligação do hidrogênio a dois átomos havia sido reconhecida e descrita sob diferentes termos, como valência parcial, forças secundárias, ligação hidrogênio, anel quelato, coordenação, associação, associação intermolecular, e efeito orto. Essa multiplicidade de nomes reflete o caráter amorfo do conceito e sua aparição dispersa na literatura nas duas décadas anteriores à sua assimilação.

anos que evidências definitivas da ligação hidrogênio se acumularam; (ii) A ligação do hidrogênio a dois átomos havia sido reconhecida e descrita sob diferentes termos, como valência parcial, forças secundárias, ligação hidrogênio, anel quelato, coordenação, associação, associação intermolecular, e efeito orto. Essa multiplicidade de nomes reflete o caráter amorfo do conceito e sua aparição dispersa na literatura nas duas décadas anteriores à sua assimilação. Cabe mencionar o proeminente papel de Thomas Lowry (Lowry e Burgess, 1923) e Nevil Sidgwick (Sidgwick e Callow, 1924) para a consolidação do conceito de ligação hidrogênio ao longo dos anos 1920, através de dados experimentais que evidenciavam as ligações hidrogênio, ainda que utilizando diferentes nomes, como “coordenação de hidrogênio” e “quelação”.

Quane sustenta também que os principais proponentes da ligação hidrogênio, Latimer, Rodebush, Huggins (que preferia o termo “ponte de hidrogênio”), e o próprio Lewis, (embora tardiamente) não dispunham de um programa de experimentação específico sobre a ligação hidrogênio, e desta forma não influenciaram a maioria dos químicos, que eram experimentalistas e não teóricos. Isso teria levado a comunidade química de experimentalistas a continuar usando, embora acriticamente, a noção de “associação” proposta por Armstrong. Com o advento das técnicas analíticas de difração de raios-X e de espectroscopia no infravermelho, novas evidências experimentais puderam ser interpretadas em função das ligações hidrogênio, desbancando lentamente a noção de “associação”.

O fato é que, no final nos anos 1930, o conceito de ligação hidrogênio estava consolidado e incorporado pela comunidade dos químicos, ao ponto de não necessitar de referências bibliográficas nos livros didáticos.

Desde Quando Ligações Hidrogênio são Consideradas Interações Eletrostáticas?

De volta à questão que nos ocupa, é preciso retornar ao final dos anos 1920, quando os trabalhos pioneiros de Linus Pauling no desenvolvimento da teoria de ligação de valência e na ligação química pelo compartilhamento de par de elétrons traduziram aos químicos as estranhezas da mecânica quântica, sem, no entanto, perder o “senso químico” que nos distingue dos colegas da física. Foi também nesse período que as estruturas cristalinas do gelo, e dos sais de Na^+ e K^+ do ânion HF_2^- , foram determinadas. Sobre a estrutura do gelo, determinada por William Bragg (1922), ele a interpretou como de natureza iônica, formada por ânions O^{2-} no centro de arranjos tetraédricos de cátions H^+ . A natureza da “associação” de moléculas era ainda ativamente discutida na primeira metade dos anos 1930, e havia uma disputa entre a interpretação “química”, mais próxima das diferentes

propostas de ligação hidrogênio, e a interpretação “física”, baseada no modelo dipolar de Debye. Assim, as ligações hidrogênio foram paulatinamente elevadas à categoria de interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, consenso que adquiriu o *status* de dogma para a comunidade dos químicos. É curioso notar que coube ao próprio Pauling, no início dos anos 1930, o reforço da interpretação puramente eletrostática das ligações hidrogênio, enquanto estudava as estruturas cristalinas de vários compostos inorgânicos, como, por exemplo, do hidrogenofluoreto de amônio, NH_4HF_2 (Pauling, 1933). Essa interpretação foi posteriormente abandonada (silenciosamente...) por Pauling, em favor de estruturas de ressonância, em maior acordo com a teoria de ligação de valência, quando iniciou seus estudos de cristalografia de compostos orgânicos.

Assim, quase um século após o surgimento da definição da ligação hidrogênio, e mesmo considerando o formidável avanço nas técnicas espectroscópicas e da química quântica no período, os químicos continuam repetindo o mantra das “interações dipolo-dipolo”. Isso é tanto mais preocupante quando pensamos nas licenciaturas, das quais anualmente saem os futuros professores de química para o ensino fundamental e médio, num círculo vicioso que parece não ter fim.

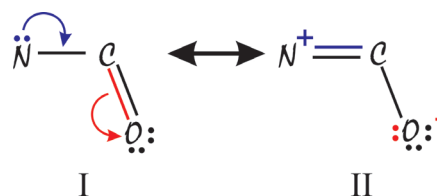
4

O Que Aprendemos Sobre a Ligação Hidrogênio nas Últimas Décadas

A ortodoxia eletrostática tem sido fortemente atacada nas últimas duas décadas, principalmente a partir de evidências diretas, como por exemplo, acoplamentos entre núcleos ativos por RMN através de ligações hidrogênio (Dingley e Grzesiek, 1998) e imagens de microscopia de força atômica de ligações hidrogênio entre moléculas (Zhang *et al.*, 2013). No caso dos resultados de RMN, os acoplamentos exigem algum tipo de “comunicação” (*exchange type communication*) entre os núcleos que interagem através das ligações hidrogênio, algo impossível nos limites do modelo eletrostático clássico. Para compreender esses resultados, é necessário abandonar o modelo das interações dipolo-dipolo e lançar mão de noções que nos são familiares (porém não na discussão das ligações hidrogênio) quando discutimos ligações covalentes. Embora existam diferentes abordagens teóricas sobre as ligações químicas, entendemos que a teoria de ligação de valência, incluindo seus desenvolvimentos recentes, é mais adequada no contexto das licenciaturas. Não queremos com isso dizer que outras abordagens, como a teoria dos orbitais moleculares, ou mesmo a teoria quântica de átomos em moléculas, não devam ser ensinadas nas licenciaturas. No entanto, concordamos com Nascimento (2008), em que conceitos clássicos da química, como estrutura molecular e estrutura química, podem ser mais bem traduzidos para a mecânica quântica no contexto da teoria de ligação de valência. Em

Embora existam diferentes abordagens teóricas sobre as ligações químicas, entendemos que a teoria de ligação de valência, incluindo seus desenvolvimentos recentes, é mais adequada no contexto das licenciaturas.

particular, a noção de ressonância pode ser incorporada à discussão. De um ponto de vista *intramolecular*, a ressonância implica em híbridos (ou formas canônicas) nos quais apenas a distribuição eletrônica difere, e que contribuem para a estrutura molecular. Por exemplo, nas amidas, temos dois híbridos de ressonância que potencialmente contribuem para a estrutura eletrônica das moléculas, como mostrado abaixo (Weinhold e Klein, 2014).

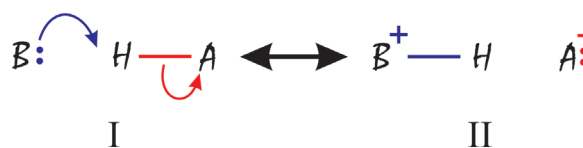


Ao computar as ordens de ligação a partir dos híbridos de ressonância da formamida, Weinhold obteve valores fracionários ($b_{\text{NC}} = 1,305$; $b_{\text{CO}} = 1,743$), atestando a deslocalização eletrônica, isto é, a ressonância (ou conjugação). No domínio intramolecular, a estabilização da ressonância contribui para aumentar a ordem de ligação da rede de ligações covalentes que constituem a estrutura da molécula.

As ligações hidrogênio podem ser compreendidas de modo semelhante, com a importante distinção de que, enquanto ligações intermoleculares, *não há rede de ligações covalentes para a qual contribuir para o aumento da ordem*

de ligação, ou seja, a modalidade intermolecular das estruturas de ressonância apresentará valores fracionários e menores que a unidade para as ordens de ligação. Isso é o que Weinhold e Klein (2014) denominam de “ressonância intermolecular”, ao chamar a atenção para o fato de que as

ordens de ligação, em vez de discretas, apresentam um contínuo de possibilidades, e que o operador hamiltoniano não distingue entre interações eletrônicas “intramoleculares” ou “intermoleculares”. Assim, híbridos de ressonância podem ser postulados, como proposto por Pauling, para sistemas ligados através de ligações hidrogênio, num sistema do tipo $3c/4e$ (três centros e quatro elétrons):



Tal possibilidade reflete o fato de que, do ponto de vista quântico, as ligações diferem em grau, porém não em tipo. Aliás, é importante lembrar, esse argumento foi ferrenhamente defendido por Lewis (1923). Além disso, como destacado por Weinhold e Klein (2014), a crítica ao modelo eletrostático não deve ser usada no sentido de negar as contribuições das interações genuinamente não covalentes, como de carga

pontual, dipolo-dipolo, ou dispersão de London. Essas interações tornam-se dominantes quando o limite de separação intermolecular é ultrapassado, e os contatos de van der Waals e as contribuições do tipo interação de troca (*exchange type*) são negligenciáveis.

Possibilidades para o Ensino de Química

A partir da argumentação desenvolvida neste trabalho, e dos desenvolvimentos recentes no entendimento da natureza das ligações hidrogênio, consideramos que esse importante tópico – as interações intermoleculares – deva ser atualizado nos livros didáticos e na prática pedagógica dos cursos de Química – tanto nos bacharelados e licenciaturas quanto na formação continuada de professores. Como movimentos nesse sentido costumam ser lentos, entendemos que são necessários estudos e investigações relacionados principalmente às licenciaturas e aos mestrados profissionais em Química, como o PROFQUI. Nossa proposta implica na divisão do tópico das interações intermoleculares, com ênfase nas ligações hidrogênio, as quais devem ser abordadas *antes* das interações intermoleculares propriamente ditas, e imediatamente *após* as discussões sobre ligação química no contexto da teoria de ligação de valência. Essa sequência possibilitaria uma continuidade: (i) ligação química – (ii) estrutura molecular – (iii) ressonância intramolecular – (iv) ressonância intermolecular (ligação hidrogênio) – (v) interações intermoleculares propriamente ditas.

Para introduzir as noções de ligação química e ressonância (intra e intermolecular), concordamos com Feynman *et al.* (1963) quanto à necessidade de *abraçar a estranheza da mecânica quântica*. Ao afirmarmos isso, não estamos querendo apenas dizer que o formalismo matemático precise ser aprofundado, mas, simultaneamente, que resultados experimentais que mais bem ilustram a dualidade onda-partícula (ou, se possível, os próprios experimentos) devem ser apresentados aos estudantes e futuros professores de química, ou aos colegas em formação continuada. Ato contínuo, é necessário definir as ligações hidrogênio usando os conceitos de ressonância, transferência de carga, ligações de 3c/4e, e doador-receptor. Novamente, Weinhold e Klein (2014) nos oferecem algumas definições curtas de ligação hidrogênio: (i) uma ligação química fracionária devida à deslocalização por ressonância intermolecular entre $A-H \cdots B \leftrightarrow A^- \cdots H-B^+$ (compartilhamento parcial, do tipo 3c/4e, de um próton entre bases de Lewis), que surge geralmente da interação quanto-mecânica doador-receptor $n_B \rightarrow \sigma_{AH}^*$; (ii) uma atração do tipo ressonância associada ao compartilhamento de um próton (transferência parcial de próton) entre bases de Lewis competidoras $A \cdots H \cdots B$, com ordens de ligação fracionárias b_{AH}, b_{BH} divididas entre padrões de ligação $A-H \cdots B$ vs. $A^- \cdots H-B^+$ da tríade $A \cdots H \cdots B$; e (iii) a mais fraca de duas ligações doador-receptor competidoras ($n_B \rightarrow \sigma_{AH}^*$ vs. $n_A \rightarrow \sigma_{BH}^*$) numa tríade genérica $A \cdots H \cdots B$. Weinhold enfatiza que os aspectos coletivos *tríade e ressonância* do fenômeno da ligação hidrogênio

podem servir para introduzir conceitos mais gerais de ressonância do tipo 3c/4e, importantes para a o estudo aprofundado da química estrutural e dos mecanismos de reação. Como já dito anteriormente, são necessários estudos sobre este tema nas licenciaturas em Química, de modo a preparar melhor os futuros professores. Da mesma forma, esse outro olhar sobre as ligações hidrogênio deve ser incorporado nas discussões com professores em cursos de formação continuada.

Epílogo: Ligações Químicas e a Estranheza da Mecânica Quântica

Um século de mecânica quântica não foi capaz de nos “explicar” o que é uma ligação química, muito menos nos convencer de que nem tudo pode ser compreendido/ensinado através de analogias com o mundo macroscópico. Citando o famoso físico Richard Feynman (Feynman *et al.*, 1963), é necessário aceitar o “mistério” do mundo quântico:

Escolhemos examinar um fenômeno que é impossível, absolutamente impossível, de explicar de qualquer modo clássico, e que tem nele o coração da mecânica quântica. Na realidade, contém o único mistério. Nós não podemos fazer o mistério desaparecer “explicando” como isso funciona. Nós apenas lhe diremos como funciona. Ao dizer-lhe como funciona, teremos falado sobre as peculiaridades básicas de toda a mecânica quântica.

Nessa passagem, Feynman estava se referindo aos bizarros resultados do (então) hipotético experimento da dupla fenda, esquematicamente mostrado na Figura 2, o qual, infelizmente, é praticamente desconhecido da maioria dos químicos.

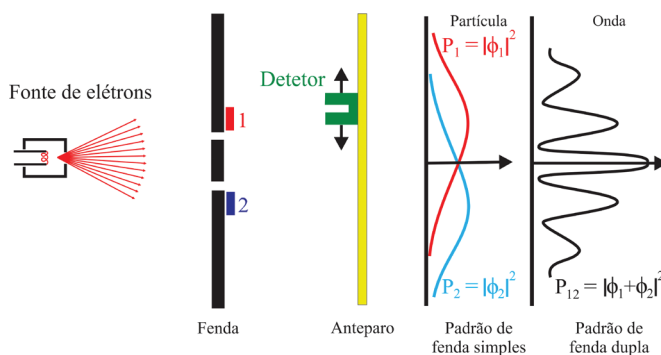


Figura 2: Esquema do experimento da dupla fenda. Reproduzido de <https://universe-review.ca/I12-21-twoslits.jpg>, e traduzido com a permissão de A Review of the Universe, Canadá.

Resumidamente, o experimento pode ser descrito da seguinte forma: se elétrons (ou fótons) da fonte são emitidos através da fenda 1 (com a fenda 2 fechada), a distribuição da intensidade de elétrons que chega aos diferentes pontos do anteparo (medida pelo detector móvel) é representada pela curva P_1 . Da mesma forma, a curva P_2 representa o resultado quando a fenda 2 é aberta, e a fenda 1 é fechada.

De um ponto de vista clássico, se o experimento for repetido com ambas as fendas abertas, a intensidade total deveria ser exatamente a soma $P_1 + P_2$. No entanto, não é esse o resultado observado, como mostra a curva P_{12} à direita da Figura 2. E mais, a distribuição P_{12} é obtida das curvas P_1 e P_2 pela adição das amplitudes (ϕ_1 e ϕ_2) para cada evento separado, e o resultado é dado por:

$$P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2 = \phi_1^2 + \phi_2^2 + 2\phi_1\phi_2 \quad (1)$$

onde os termos $\phi_1^2 + \phi_2^2$ representam o resultado clássico, enquanto o termo $2\phi_1\phi_2$ é um efeito puramente quântico, sem análogo clássico, o “efeito de interferência”. Esse efeito é tanto mais intenso quanto mais próximas forem as energias dos elétrons, como é o caso de sistemas de elétrons confinados em átomos ou moléculas (Nascimento, 2008).

Recentemente, usando técnicas de nanofabricação, um experimento de difração de elétrons usando a dupla fenda foi realizado por Bach *et al.* (2013), ratificando os bizarros resultados previstos por Feynman. A Figura 3 ilustra a sequência de imagens da difração de elétrons observada em função do movimento de uma “máscara” sobre as fendas.

O resultado desse intrigante experimento tem sido recentemente estendido às ligações químicas e às ligações hidrogênio (Souza *et al.*, 2017; Fantuzzi *et al.*, 2017; Weinhold e Klein, 2014), mas, em termos gerais, pode-se afirmar que elétrons confinados em átomos e moléculas não se movem num sentido clássico, pois se o fizessem emitiriam radiação continuamente, e a estabilidade atômica e molecular (o mundo material como o conhecemos) seria impossível. Em outras palavras, elétrons em átomos e moléculas não estão aqui e depois lá; ao contrário, eles estão, ao mesmo tempo, aqui e lá. O elétron confinado está num estado atômico ou molecular estacionário, e está presente em todas as possíveis localizações (adequadamente ponderadas) em átomos e moléculas (Rioux, 2005).

Agradecimento

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Marcelo Hawrylak Herbst (herbst@ufrj.br) é graduado em Química (1995) pela Universidade Estadual de Londrina (UEL) e doutor em Ciências (2001) pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Desde 2006 é docente da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), lecionando química geral e inorgânica, e desenvolve pesquisas nas áreas de química inorgânica e materiais, e ensino de química. Seropédica, RJ – BR. **Antônio Ricardo Moutinho Monteiro Filho** (cadicodh@gmail.com) é licenciado em Química (2014) pela UFRRJ, e mestrando do Programa de Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional (PROFQUI). Desde 2015 leciona no ensino médio. Seropédica, RJ – BR.

Referências

ARMSTRONG, H. E. Hydrolysis, hydrolation and hydronation

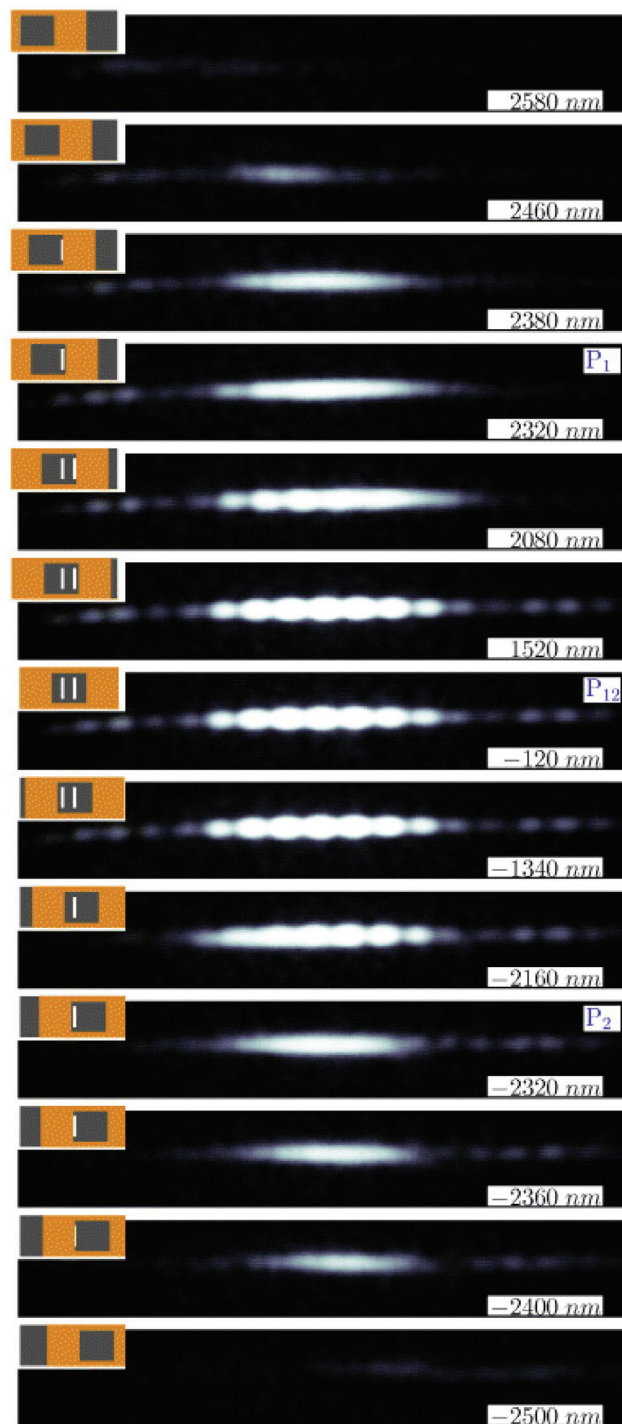


Figura 3: Resultados do experimento da dupla fenda (Bach, 2013). Uma “máscara” se move sobre uma dupla fenda e as distribuições de probabilidade resultantes são mostradas. A “máscara” possibilita o bloqueio de uma fenda, ambas as fendas, ou nenhuma fenda, de forma não destrutiva. As dimensões marcadas (nm) são as posições do centro da “máscara”. P_1 , P_2 e P_{12} são as distribuições de probabilidade mostradas na Figura 2. Reproduzido de Bach *et al.* (2013), DOI: 10.1088/1367-2630/15/3/033018.

as determinants of the properties of aqueous solutions. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, n. 81, p. 80-140, 1908.

_____. The origin of osmotic effects. IV. Hydrondynamic change in aqueous solutions. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, n. 103, p. 610-618, 1923.

ARUNAN, E.; DESIRAJU, G. R.; KLEIN, R. A.; SADLEJ, J.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P.; KJAERGAARD, H. G.; LEGON, A. C.; MENNUCCI, B. e NESBITT, D. J. Defining the hydrogen bond: an account (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, n. 83, p. 1619-1636, 2011.

BACH, R.; POPE, D.; LIOU, S.-H. e BATELAAN, H. Controlled double-slit electron diffraction. *New Journal of Physics*, v. 15, 033018, 2013.

BRAGG, W. H. The crystal structure of ice. *Proceedings of the Physical Society, London*, n. 34, p. 98-103, 1922.

CURI, D. Polímeros e interações intermoleculares. *Química Nova na Escola*, n. 23, p. 19-22, 2006.

DINGLEY, A. J. e GRZESIEK, S. Direct observation of hydrogen bonds in nucleic acid base pairs by internucleotide $^2J_{\text{NN}}$ couplings. *Journal of the American Chemical Society*, n. 120, p. 8293-8297, 1998.

DOUGLAS, B. E.; McDANIEL, D. H. e ALEXANDER, J. J. *Concepts and models of inorganic chemistry*. New York: John Wiley, 1993, p. 92-99.

FANTUZZI, F.; SOUZA, D. W. O. e NASCIMENTO, M. A. C. The nature of the chemical bond from a quantum mechanical interference perspective. *Chemistry Select*, n. 2, p. 604-619, 2017.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B. e SANDS, M. *The Feynman lectures on physics*. Reading: Addison-Wesley, 1963, v. 3, p. 1-1.

FRAGA, C. A. M. Razões da atividade biológica: interações micro- e biomacro-moléculas. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 3, p. 33-42, 2001.

GOYMER, P. 100 years of the hydrogen bond. *Nature Chemistry*, n. 4, p. 863-864, 2012.

<http://goldbook.iupac.org/pdf/goldbook.pdf>, acessada em Janeiro 2019.

https://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_de_hidrog%C3%AAnio, acessada em Janeiro 2019.

KOTZ, J. C. e TREICHEL Jr., P. M. *Química geral e reações químicas*. São Paulo: Thomson Learning, 2005, v. 1, p. 475-479.

LATIMER, W. M. e RODEBUSH, W.H. Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *Journal of the American Chemical Society*, n. 42, p. 1419-1433, 1920.

LEWIS, G. N. *Valence and the structure of atoms and molecules*. New York: Chemical Catalog Co., 1923.

LOWRY, T. e BURGESS, H. Studies of electrovalency. Part II. Co-ordinated hydrogen. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, n. 123, p. 2111-2124, 1923.

MOORE, T. S. e WINMILL, T. F. The state of amines in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society*, n. 101, p. 1635-1676, 1912.

MORTIMER, E. F. e MACHADO, A. H. *Química*. São Paulo:

Scipione, 2012, v. 1, p. 263-264.

NASCIMENTO, M. A. C. The nature of the chemical bond. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, n. 19, p. 245-256, 2008.

PAULING, L. The crystal structure of ammonium hydrogen fluoride, NH_4HF_2 . *Zeitschrift für Kristallographie*, n. 85, p. 380-391, 1933.

_____. *The nature of the chemical bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960, p. 450.

QUANE, D. The reception of hydrogen bonding by the chemical community: 1920-1937. *Bulletin for the History of Chemistry*, n. 7, p. 3-13, 1990.

REIS, A. S. e SANTOS FILHO, P. F. Ligação hidrogênio: uma contribuição para o ensino de química. *Revista Brasileira de Ensino de Química*, n. 5, p. 9-16, 2010.

RIOUX, F. Illustrating the superposition principle with single-photon interference. *Chemical Educator*, n. 10, p. 424-426, 2005.

ROCHA, W. R. Interações intermoleculares. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 4, p. 31-36, 2001.

RODEBUSH, W. H. The hydrogen bond and coordination. *Chemical Reviews*, n. 19, p. 59-65, 1936.

SIDGWICK, N. V. e CALLOW, R. K. Abnormal benzene derivatives. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, n. 125, p. 527-538, 1924.

SOUZA, D. W. O. e NASCIMENTO, M. A. C. Are one-electron bonds any different from standard two-electron covalent bonds? *Accounts of Chemical Research*, n. 50, p. 2264-2272, 2017.

WEINHOLD, F. e KLEIN, R. A. What is a hydrogen bond? Resonance covalency in the supramolecular domain. *Chemistry Education Research and Practice*, n. 15, p. 276-285, 2014.

ZHANG, J.; CHEN, P.; YUAN, B.; JI, W.; CHENG, Z.; e QIU, X. Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy. *Science*, n. 342, p. 611-614, 2013.

Para Saber Mais

OLIVEIRA, B. G. O estado da arte da ligação de hidrogênio. *Química Nova*, n. 38, p. 1313-1322, 2015. O excelente artigo de revisão do professor Boaz G. Oliveira, “O Estado da Arte da Ligação de Hidrogênio” publicado na revista *Química Nova* (2015) é recomendado aos leitores que possuem conhecimentos de química quântica e estão interessados em aprofundar seus conhecimentos sobre o tema. Nesse artigo há também uma reprodução dos resultados de Zhang *et al.* (2013), sobre a observação direta de ligações hidrogênio através de microscopia de força atômica (AFM).

No link <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/15/3/033018>, do periódico *New Journal of Physics*, estão disponíveis vídeos do experimento da dupla fenda realizado por Bach *et al.* (2013). Atualmente, ferramentas como o YouTube® estão repletas de animações, vídeo-aulas e experimentos a esse respeito, como, por exemplo, no link <http://www.youtube.com/watch?v=DfPeprQ7oGc>.

Abstract: *Another Look at Hydrogen Bonds.* A historical survey of the emergence of the concept of hydrogen bonding is presented, in which the origins of the current textbook definition that such bonds were intermolecular interactions of electrostatic or dipole-dipole type are questioned. From the experimental results and recent theoretical developments reported in the literature, it is argued that hydrogen bonds should not be considered as genuine intermolecular interactions, but as part of the continuum of delocalized covalent bonds, and that the concept of resonance in the intermolecular domain should be applied to the correct understanding of hydrogen bonds. Possibilities for the teaching of chemistry, in particular for initial and continuing teacher training, are presented and discussed.

Keywords: hydrogen bonds, intermolecular interactions, resonance