

O Carbono

J. A. MARTINHO SIMÕES *

Nesta rubrica do *Química* falaremos de moléculas, sem qualquer ordem pré-estabelecida ou critério de selecção especial. Escolheremos moléculas simples e complexas, triviais e exóticas, radicais, iões. Será como fazer uma colecção de objectos determinada apenas pelo gosto do coleccionador. Resta acrescentar que nos inspirámos no livro *Molecules*, de Peter W. Atkins (Scientific American Library, 1987), uma viagem inesquecível guiada por um dos melhores divulgadores científicos contemporâneos.

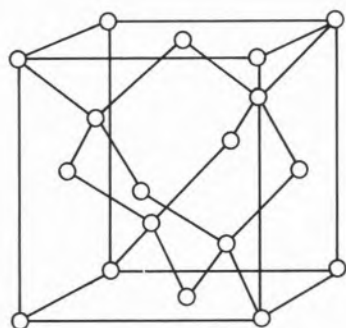


Fig. 1 - Célula unitária do diamante

Tudo o que é simples, porque é simples, excita o interesse e a imaginação das pessoas. E, em Química, nada existe mais simples que as moléculas e as estruturas constituídas por um só elemento. Os metais nobres, os gases raros, o mercúrio, o hidrogénio, o oxigénio, o ozono, o azoto, o iodo, o diamante, a grafite são algumas das poucas substâncias que giram (e são razoavelmente compreendidas) na linguagem corrente. Em boa verdade, poucos saberão, no entanto, que as duas últimas são constituídas pelo mesmo elemento, o carbono, e que a dureza, o brilho, a transparência, o fascínio do diamante, e a suavidade ao tacto, a opacidade, a cor negra metálica, o plebeísmo da grafite, resultam apenas de dois modos

diferentes de os átomos de carbono assegurarem a satisfação da sua valência: cada átomo tem a capacidade para se ligar a quatro outros átomos. Os quatro electrões na camada periférica do carbono, pelo facto de se encontrarem na proximidade do núcleo, originam ligações C-C e C-H fortes e estruturas estáveis. O carbono é a base da vida e não, por exemplo, o silício, cujas ligações Si-Si e Si-H são substancialmente mais fracas.

No caso do diamante, como se mostra na Figura 1, a estrutura da célula unitária é cúbica: existe um átomo de carbono em cada vértice e no centro de cada face e, no interior do cubo, situam-se quatro outros átomos que são o centro de igual número de tetraedros. A repetição tridimensional desta célula tem o aspecto mostrado na Figura 2, onde se pode notar que cada camada de hexágonos é perpendicular à diagonal do cubo da Figura 1. Deste modo o carbono satisfaz a sua valência, através de hibridações sp^3 . A rigidez desta estrutura, bem como as fortes ligações entre os átomos de carbono, é responsável pela enorme dureza do diamante. A estrutura em camadas observa-se também na grafite (Figura 3), mas aqui estas são planas e a célula unitária é hexagonal. A valência dos átomos de carbono é satisfeita num único plano por hibridações sp^2 , tal como no benzeno ou no etileno, não havendo pois necessidade de recorrer a novos átomos acima ou abaixo desse plano. Por outras palavras, pode considerar-se que cada carbono se liga a outros dois por ligações simples e a um terceiro por uma ligação dupla. Assim, teoricamente poderíamos conceber a grafite como uma folha finíssima, com a espessura de um átomo. Na prática observam-se várias camadas, separadas cerca de 335 picómetros ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$), distância que é suficientemente grande para que interacção entre elas seja pequena – ao contrário das ligações carbono-carbono na mesma camada, que são bem mais fortes que as do próprio diamante. É às ligações fracas entre as

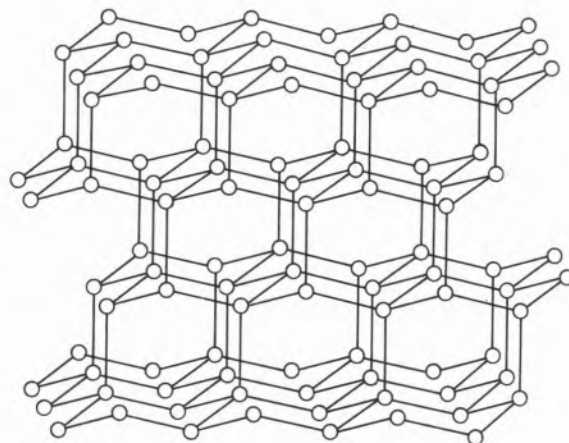


Fig. 2 - Repetição tridimensional da célula unitária do diamante

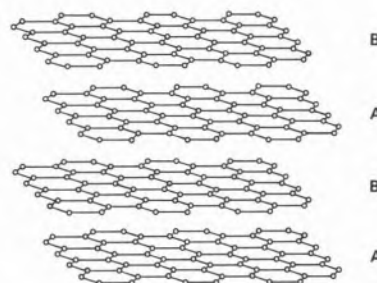


Fig. 3 - Estrutura tridimensional da grafite

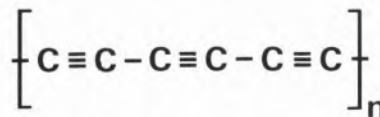


Fig. 4 - Poliacetileno

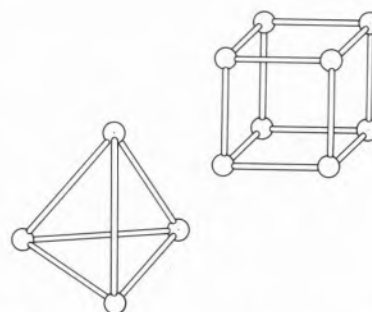


Fig. 5 - Duas possíveis estruturas das moléculas C_4 e C_6

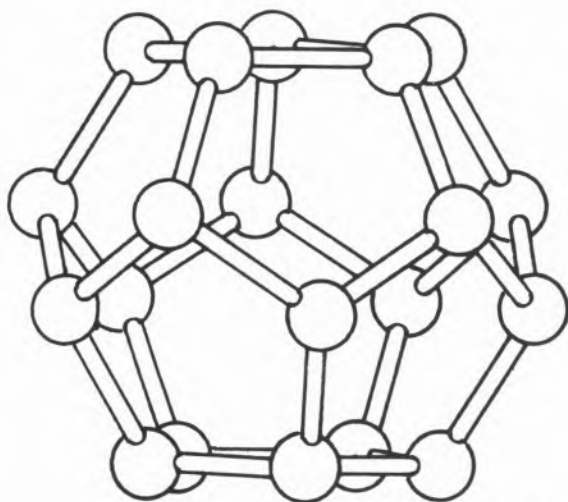


Fig. 6 - Estrutura mais estável da molécula C_{20} (adaptado de V. Parasuk, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 184, 187)



Fig. 7 - Outra estrutura possível, poliacetilênica, para a molécula C_{20}

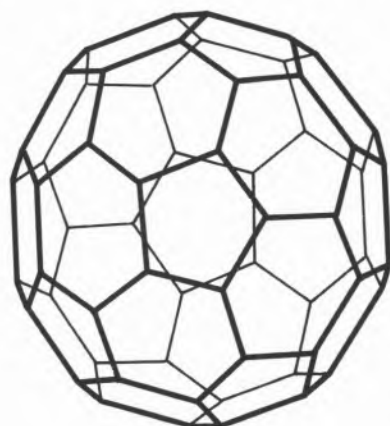


Fig. 8 - A molécula C_{60} - o buckminsterfulereno ou futeboleno

camadas, o que permite a sua fácil separação, que se atribui a origem da pequena dureza e das propriedades lubrificantes da grafite.

IMAGINAÇÃO LIMITADA

A ideia da existência de grafite constituída por uma única camada é disparatada porque essa folha tenderia a dobrar-se como uma tira de papel comprimida a partir dos extremos. Na dobras, a tensão exercida nas ligações químicas seria enorme e estas facilmente partiriam. Poderíamos, no entanto, imaginar que cada camada se enrolaria de forma cilíndrica, com uma estrutura semelhante a cigarros ocos de um maço. Aparentemente isto também não traz vantagens do ponto de vista energético, uma vez que, por maior que fosse o raio dos cilindros, aumentar-se-ia a tensão das ligações químicas (uma hibridação sp^2 implica que os três átomos ligados ao central se situem num plano) relativamente à estrutura da Figura 3 (raio infinito).

A nossa imaginação sobre possíveis estruturas do carbono tem sido limitada por três factores. Primeiro, nem só o que é mais estável existe: basta que a transformação *fase instável* \rightarrow *fase estável* seja inibida por uma enorme barreira de energia, para que o processo de conversão seja na prática irrealizável em condições normais. É o caso da transformação *diamante* \rightarrow *grafite*. Segundo, poderá haver mais possibilidades estruturais – embora talvez energeticamente menos favoráveis – de satisfazer a valência do carbono. Uma dessas possibilidades é imaginar uma estrutura do tipo acetilénico, em que os carbonos têm hibridação sp (cada átomo liga-se a dois outros, respectivamente através de uma ligação simples e de uma tripla). O poliacetileno, mostrado na Figura 4, é uma molécula que não é apenas produto desta especulação: tem propriedades de um condutor metálico.

TERCEIRO FACTOR

O terceiro factor que até agora não foi considerado prende-se com o número de átomos de carbono que constituem a molécula. O diamante e a grafite são entidades formadas por um número elevadíssimo de átomos e que só existem no estado sólido. Quais as

estruturas de agregados ou "clusters" de carbono de menor dimensão, ou seja o C_2 , o C_3 , o C_4 , etc.? Não é possível isolar muitas destas espécies, uma vez que têm um tempo de vida muito curto – são extremamente reactivas. Por isso mesmo, não é difícil adivinhar que as suas estruturas serão tais que a valência de um ou mais átomos de carbono não é satisfeita, logo reagem entre si ou com outras espécies (no fundo, esta é a razão por que os radicais livres, como o CH_3 , ou o C_6H_5 são tão reactivos – um dos átomos de carbono tem um electrão desemparelhado, ou uma valência livre), ou então as tensões que afectam as ligações químicas são tão elevadas que estas facilmente se quebram. Pensemos, por exemplo, nas moléculas C_4 e C_8 , cujas estruturas possíveis seriam as da Figura 5. Uma hibridação sp corresponde a ângulos de 120° entre as ligações ao átomo central. Nas estruturas da Figura 5 os ângulos são de 60° e 90° , respectivamente, ou seja as ligações são muito destabilizadas e podemos prevêêr que ambas as moléculas serão extremamente instáveis. O problema é minorado se em vez de quadrados pensarmos em pentágonos regulares, onde os ângulos são de 108° . A molécula de C_{20} (Figura 6), com os seus doze pentágonos, será por certo muito mais estável que as estruturas propostas para o C_4 e o C_8 . Claro que existem estruturas alternativas para as apresentadas, como por exemplo estruturas acetilénicas cíclicas (Figura 7) e *a priori* não é possível decidir quais as favorecidas do ponto de vista energético. Felizmente que a Química Computacional chegou a um estágio de desenvolvimento suficiente para nos dizer com uma certa segurança, que, por exemplo no caso da molécula C_{20} , a estrutura mais estável é a da Figura 6.

HISTÓRIA FASCINANTE

Se quisermos repetir o exercício anterior apenas com hexágonos – onde não há tensão nas ligações, uma vez que estas definem ângulos de 120° (recorde-se a estabilidade da grafite) – verificamos que é impossível definir uma superfície fechada. Nesta fase é melhor arranjarmos modelos moleculares simples (ou, na falta destes, pedaços de arame e bolas de plasticina ou ainda pedaços de cartão e uma boa

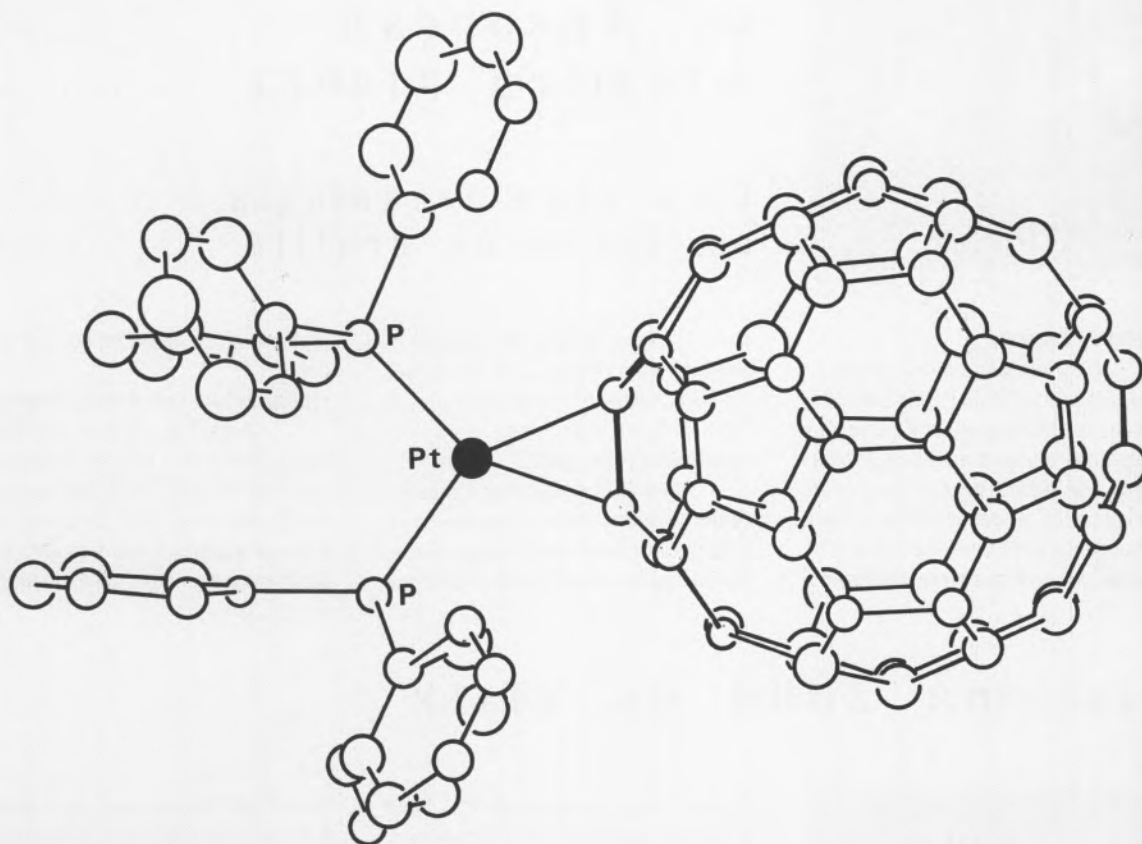


Fig. 9 - Estrutura do complexo $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_{60}$. O C_{60} tem uma ligação η^2 ao átomo de platina, tal como o etileno na molécula $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$. Adaptado de P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* 1991, 252, 1160.

dose de paciência). Poderemos concluir, de acordo com um teorema de Euler, que tal só é conseguido se na superfície forem incorporados 12 pentágonos e que 12 pentágonos e um só hexágono não podem também definir uma superfície fechada. Serão necessários quatro hexágonos e os doze pentágonos para obter o que se pensa ser a estrutura mais estável do C_{28} . E assim sucessivamente, C_{30} , C_{32} , C_{34} , até se chegar a C_{60} . Esta molécula (Figura 8) tem 20 hexágonos, para além dos doze pentágonos e não vale a pena perdermos tempo a construí-la com os nossos modelos: basta comprar uma bola de futebol e imaginar que o seu diâmetro é cerca de 700 pm, ou seja cerca de 10^{10} vezes menor.

A descoberta do buckminsterfulereno, ou futeboleno, C_{60} (e de muitas mais moléculas da família dos fulerenos, assim chamados em homenagem ao arquitecto americano Buckminster Fuller) é uma história fascinante, com alguns ingredientes de romance policial. Harry Kroto, o autor

principal desta novela, escrevê-la-á, um dia, com todos os detalhes. Para já, podemos contentar-nos com o que é do domínio público – e já é bastante (ver literatura recomendada). O C_{60} , que foi pela primeira vez observado na forma iónica (C_{60}^+), na fase gasosa, obtido por evaporação de grafite com o auxílio de um laser pulsado (Kroto e colaboradores, 1985) e isolado como um sólido castanho escuro, solúvel em solventes orgânicos como benzeno ou tolueno (1990), deu origem a uma actividade que, no mínimo, se pode classificar de febril. São centenas os artigos publicados anualmente envolvendo membros da família dos fulerenos. Buscam-se as propriedades físicas destes compostos, estuda-se a sua reactividade (há já alguns compostos organometálicos incluindo o C_{60} como ligando, por exemplo o complexo $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_{60}$ - Figura 9), e investigam-se algumas das suas potenciais utilizações (o C_{60} dopado com potássio torna-se supercondutor a 18 K).

Se quiser saber mais, existem numerosos artigos de revisão e de divulgação sobre o C_{60} e outros fulerenos, entre os quais podem destacar-se:

- H. W. Kroto, *Chemistry in Britain* 1990, 26, 40.
- H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chemical Reviews* 1991, 91, 1231.
- R. F. Curl, R. E. Smalley, *Scientific American* 1991 (Outubro).
- H. W. Kroto, *Angewandte Chemie (International Edition in English)* 1992, 31, 111.
- Número de Março de 1992 de *Accounts of Chemical Research*, sobre os fulerenos.

* Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico