

A Química em Três Dimensões e a Hipótese Atômica

Tânia de Oliveira Camel¹ (PG), Carlos Alberto L. Figueiras² (PQ), Calos B. G. Koehler³ (PQ).

UFRJ – HCTE tcamel@terra.com.br

Isomeria óptica, carbono tetraédrico.

Introdução

A concepção espacial de átomos e moléculas tomou grande importância na Química Orgânica em torno de 1860. As reações de substituição, as fórmulas *tipo* levaram à teoria da valência e à representação gráfica de ligações atômicas. Estruturas em duas dimensões de Crum Brown, Wurtz, Butlerov e Kekulé eram usadas para explicar as complexidades dos compostos alifáticos e aromáticos tão bem quanto os casos de isomeria conhecidos. A isomeria óptica foi uma questão fundamental para a Química em três dimensões.

Resultados e Discussão

Mitscherlich, em 1844, anunciou a descoberta de dois compostos com a mesma composição química, a mesma forma cristalina, mas quando dissolvidos em água, o tartarato duplo de sódio e amônio girava o plano da luz polarizada e o paratartarato correspondente era indiferente. Tratava-se de uma exceção, pois os sais de tartarato e paratartarato conhecidos mostravam a despeito de sua idêntica composição química, diferentes formas cristalinas e diferentes propriedades físicas.

Pasteur influenciado pelo “*isomorfismo por aproximação*”¹ de Laurent, com quem trabalhara, desenvolveu sua pesquisa sobre o isomorfismo e dimorfismo, para um grupo de oito tartaratos. Deu especial atenção ao número de moléculas de água de cristalização de cada um deles e as modificações nas bordas e faces de cada cristal (hemiedria). No curso dessa investigação Pasteur incluiu outros tartaratos e os agrupou de acordo com suas anomalias. A correlação inicial de Pasteur foi entre a quantidade de água de cristalização e a forma cristalina. Os dois compostos descobertos por Mitscherlich não possuíam a mesma quantidade de água de cristalização, apesar da mesma forma cristalina. Segundo Laurent, essa diferença deveria estar expressa em pequenas assimetrias nas faces dos cristais. Ao verificar essa condição para o tartarato e para o paratartarato Pasteur percebeu que todos os cristais de tartarato eram hemiédricos numa mesma direção e que o paratartarato apresentava parte dos cristais hemiédricos numa direção e parte na direção oposta. Concluiu que a inatividade óptica do paratartarato decorria do fato de ser ele uma mistura de dois sais opticamente ativos que eram imagens especulares um do outro. Pasteur entre 1858/1860 considerou possíveis estruturas moleculares assimétricas em três

dimensões e átomos situados nos vértices de um tetraedro irregular. A especulação que os átomos de um hidrocarboneto pudessem estar situados nos vértices de um tetraedro reapareceu com Butlerov em 1862 e com Kekulé em 1867.

Em 1874, van't Hoff e Le Bel publicaram, em separado, artigos propondo que quando o átomo de carbono está ligado a quatro átomos ou grupos diferentes, os quatro substituintes podem ser arrumados de dois modos diferentes, sendo um a imagem especular do outro. Van't Hoff propôs explicitamente a geometria do tetraedro:

*“A teoria estará de acordo com os fatos se nós considerarmos as afinidades do átomo de carbono dirigidas para os vértices de um tetraedro, do qual o próprio átomo de carbono ocupa o centro”*².

Nessa ocasião van't Hoff evocou a recente publicação de J. Wislicenus sobre dois isômeros do ácido láctico cuja única explicação, nas palavras de Wislicenus era devida aos diferentes arranjos dos átomos no espaço. No seu artigo, van't Hoff fez também várias considerações sobre a relação entre carbono assimétrico e atividade óptica e sobre a influência da hipótese em compostos contendo carbonos ligados por dupla ligação. Atribuiu a impossibilidade da livre rotação em torno da dupla ligação à diferença nas propriedades dos ácidos fumárico e maleico.

Conclusões

As representações tridimensionais de Le Bel e van't Hoff ofereciam uma explicação para a isomeria óptica. Mesmo assim, Kolbe dirigiu a van't Hoff e a Wislicenus seus ataques como já o tinha feito a Laurent e Gehardt, desdenhando da abstrata “*química de papel e lápis*”. Kekulé defendia o uso de hipóteses teóricas mais pela utilidade dessas que pela probabilidade: “*se átomos existem ou não (...) isso pertence à metafísica. Na Química nós temos apenas que decidir se a suposição de átomos é uma hipótese adaptável à explicação do fenômeno*”³. Não era consenso reconhecer os desenvolvimentos da Química Orgânica como prova para a existência de átomos. O sucesso explicativo da hipótese atômica na Química Orgânica se deveu ao uso heurístico e não ontológico da hipótese.

¹ Geison, Gerald L., Secord, James. *Isis*, 79, 296, p.6-36.

² Van't Hoff, J. Henricus. *Archives neerlandaises des sciences exactes et naturelles*, vol.9, 1974, p 445-454.

³ Kekulé, 1867, apud Nye, M. J., *From Chemical Philosophy to theoretical Chemistry*. University of California Press. 1993, p.69.