

HISTÓRIA DA QUÍMICA

Terceira Parte

A Modernidade da Química

Tomo II



Conselho Editorial da LF Editorial

Amílcar Pinto Martins - Universidade Aberta de Portugal

Arthur Belford Powell - Rutgers University, Newark, USA

Carlos Aldemir Farias da Silva - Universidade Federal do Pará

Emmánuel Lizcano Fernandes - UNED, Madri

Iran Abreu Mendes - Universidade Federal do Pará

José D'Assunção Barros - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Luis Radford - Universidade Laurentienne, Canadá

Manoel de Campos Almeida - Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Maria Aparecida Viggiani Bicudo - Universidade Estadual Paulista - UNESP/Rio Claro

Maria da Conceição Xavier de Almeida - Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Maria do Socorro de Sousa - Universidade Federal do Ceará

Maria Luisa Oliveras - Universidade de Granada, Espanha

Maria Marly de Oliveira - Universidade Federal Rural de Pernambuco

Raquel Gonçalves-Maia - Universidade de Lisboa

Teresa Vergani - Universidade Aberta de Portugal

JUERGEN HEINRICH MAAR

HISTÓRIA DA QUÍMICA

Terceira Parte

A Modernidade da Química

Tomo II



2025

Copyright © 2025 os autores
1ª Edição

Direção editorial: Victor Pereira Marinho e José Roberto Marinho

Capa: Fabrício Ribeiro, com base em proposta original de Thomas Maar.

Ilustração da capa: Laboratório da antiga Escola Politécnica de Lisboa. Fotografia do autor, reproduzida com permissão do Museu de História da Ciência da Universidade de Lisboa.

Direitos autorais: do autor.

Direitos autorais do ensaio “Modernidad de la Química hace un siglo”: Santiago Alvarez.

Edição revisada segundo o Novo Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Maar, Juergen Heinrich
História da química: terceira parte: a modernidade da química: tomo II / Juergen Heinrich Maar. –
1. ed. – São Paulo: LF Editorial, 2025.

Bibliografia.
ISBN 978-65-5563-551-5

1. Química - História I. Título.

25-256452

CDD-540

Índices para catálogo sistemático:
1. Química: História 540

Eliane de Freitas Leite - Bibliotecária - CRB 8/8415

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida
sejam quais forem os meios empregados sem a permissão da Editora.

Aos infratores aplicam-se as sanções previstas nos artigos 102, 104, 106 e 107
da Lei Nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998



EDITORIAL

LF Editorial

www.livrariadafisica.com.br

www.lfeditorial.com.br

(11) 2648-6666 | Loja do Instituto de Física da USP

(11) 3936-3413 | Editora

“O passado é, por definição, um dado que coisa alguma consegue modificar. Mas o conhecimento do passado é uma coisa em progresso, que ininterruptamente se transforma e se aperfeiçoa”.

(Marc Bloch)

“Um historiador deve entrar nos arquivos do passado como um sacerdote entra no templo da sua religião: com a mesma fé e com o mesmo espírito de sacrifício. Ambos estão ao serviço da verdade e quem se devota à verdade dispõe-se a sofrer e a ter a paciência de Job”.

(Rocha Pombo)

Para Monica, sempre, pois

*“A felicidade diáfana e elísea,
A simplicidade clara e eterna.
A tranquilidade emanando terna,
O amor cego que se aferra
Aos felizes e simples e tranquilos”
(dos “Poemas Domésticos”, poema XXIV)*

Para meus netos:

*Geoffrey, Oliver, Ben, Emma, Max, Gunther, e in
memoriam Ulrich*

AO LEITOR

Esta terceira parte da “HISTÓRIA DA QUÍMICA” ficou tão extensa que por motivos técnicos não foi possível publicá-la em um só volume, com suas mais de 1350 páginas. Decidimos então dividir essa parte em dois tomos. Por que ficou tão extensa essa parte? A terceira parte apresenta e discute quatro áreas básicas da Química no século XIX e na primeira metade do século XX, com algumas extensões para o período anterior a 1800 e posterior a meados do século passado: a Química Analítica, a Físico-Química, a Química Orgânica de 1870 a 1950 e a Bioquímica. Um material farto, proveniente de um período em que houve um enorme e rápido progresso na pesquisa química.

A Historiografia contemporânea geralmente reduz os primórdios das áreas da Química aqui abordadas ao mínimo necessário para entender o que veio depois. Não registrando nomes, descobertas, fatos e ideias, estes caminham perigosamente para o esquecimento. Penso de maneira diferente. Muitos dos químicos ativos nos inícios da história das quatro áreas abordadas são responsáveis por descobertas e teorias que foram importantes e necessárias para o progresso posterior, e não merecem cair no olvido. Assim como no primeiro volume da “História da Química” dedicou-se bastante espaço à Química anterior a Lavoisier, à Alquimia, ao que Newman e Principe chamam de Chymistry, neste terceiro volume dedica-se muito espaço aos pioneiros da moderna química, ativos durante e após a Revolução Química, perpetuando-se assim seus nomes e seus feitos, uma questão de justiça.

Conhece-se da Historiografia que muitas vezes nomes e eventos menos importantes ilustram melhor certos episódios ou descobertas do que os nomes chave, ilustram aspectos menos importantes e menos citados, mas facilitam a compreensão do todo e despertam a curiosidade. Esta é mais uma razão para a extensão do terceiro volume da “História da Química”.

A partilha do livro não prejudica em nada a leitura; o Tomo I contém os capítulos 18 e 19, que apresentam a Evolução da Química Analítica e Origem e Evolução da Físico-Química, respectivamente, e o Tomo II, nos capítulos 20 e 21, aborda a Química Orgânica de 1870 a 1950, e a Origem e Evolução da Bioquímica, respectivamente. Cada tomo tem seu próprio índice alfabético, e a numeração das páginas é contínua. Assim, ao iniciar a leitura do Tomo II com Química Orgânica do capítulo 20, estará não apenas continuando a leitura do tão rico período da Química dos séculos XIX/XX, mas continuará também a ver a Química Orgânica anterior, discutida nos capítulos 14 e 16 do Volume II.

Dadas as explicações, só resta desejar ao leitor uma boa leitura!

AGRADECIMENTOS

Um livro nestes moldes não pode ser escrito sem a valiosa colaboração de colegas e amigos, que forneceram artigos e livros, fotografias e imagens, sugestões e críticas necessárias para um bom trabalho. O autor deseja aqui expressar seu agradecimento a colegas e amigos que contribuíram para o seu trabalho, pedindo desde já desculpas por alguma involuntária omissão:

Marco Fontani, Universidade de Florença; Santiago Alvarez, Universidade de Barcelona; Roald Hoffmann, Cornell University, Ithaca/Estados Unidos; Eric Scerri, Universidade da Califórnia em Los Angeles; Fathi Habashi, Universidade Laval, Quebec; William Jensen, Universidade de Cincinnati e Oesper Collection; Joaquim Saial, Almada, Portugal; Marta Lourenço, Museu de História das Ciências, Universidade de Lisboa; Fábio Rodrigues, Centro de Memória do Instituto de Química, Universidade de São Paulo; Boris Kossoy, Universidade de São Paulo; René e Peter van der Krogt, Delft, Holanda; Werner Rudolf Soukup, Universidade Técnica de Viena; Kurt Stüber, Colônia; Yong-Mi Rauch, Biblioteca da Humboldt-Universität Berlim; Roland Adunka, Museu Auer von Welsbach, Althofen, Áustria; Eduardo Kremer, Universidade da República, Montevideu; Mercè Durfort i Coll, Universidade de Barcelona; Olivier David, Universidade de Versalhes-Saint-Quentin; Dale Djerassi, Stanford, Estados Unidos; Jürgen Voss, Universidade de Hamburgo; Elisabeth Vaupel, Deutsches Museum, Munique; Joaquin Chamizo, Universidade Nacional Autónoma, México; Mario Ebenhöf, Limburg, Alemanha; Nilton Pereira Alves Granado, IGTPAN, Jacaré/SP; Lucas Mendes Remor, Grupo GAM, Tubarão/SC; Dalton, Ribeiro, Tubarão/SC; Pedro Celso Cruz de Souza, São Paulo; Timo Mappes, Universidade de Jena; Antônio Florence, Instituto Hercule Florence, São Paulo. E in memoriam, Adilson Curtius e Eduardo Antônio Pinheiro, ambos do Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

E, last but not least, às bibliotecárias da Biblioteca do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC, Eliane Nunes da Silva e Selma Ventura de Oliveira.

Um especial agradecimento cabe ao meu filho Thomas, sem ele este livro não estaria em nossas mãos.

O mesmo agradecimento é devido a muitas instituições:

Edgar Fahs Smith Collection, Biblioteca da Universidade da Pensilvânia, Filadélfia; *Oesper Collection for the History of Chemistry*, Universidade de Cincinnati; *National Portrait Gallery*, Londres; *Wellcome Foundation*, Londres; *Cavendish Laboratory*, Universidade de Cambridge; *Laboratory of Molecular Biology*, Universidade de Cambridge; *Deutsches Museum*, Munique e Bonn; Arquivos da Biblioteca da Humboldt-Universität Berlim; Arquivos da Sociedade Max Planck

Berlim-Dahlem; *Deutsches Optik-Museum*, Jena; *Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung*, Colônia; Museu *Auer von Welsbach*, Althofen, Áustria; Laboratório do Instituto Carlsberg, Copenhague; Arquivos da Biblioteca da Universidade de Aalto, Finlândia; Arquivos da Universidade de Toronto, Canadá; Biblioteca da Universidade Técnica de Freiberg, Alemanha; Biblioteca da Universidade Técnica de Braunschweig, Alemanha; Museu e Arquivo Municipal, Heilbronn, Alemanha; Coleção Iconográfica da Biblioteca Estatal de Viena; Arquivos do *Cold Spring Harbor Laboratory*, *Cold Spring Harbor*, Nova York; *Schomburg Center for Black Culture*, Biblioteca Pública de Nova York; Arquivos da *National Library of Medicine*, Bethesda, Estados Unidos; *Special Collections* dos Arquivos da Oregon State University, Corvallis, Estados Unidos; *National Library of Medicine*, Bethesda/MD, Estados Unidos; Arquivos da Universidade da Califórnia em San Francisco; *Science History Institute*, Filadélfia; *Division of Rare and Manuscript Collections*, Universidade de Cornell, Ithaca/Estados Unidos; Symrise-AG, Holzminden, Alemanha; Arquivos do Museu da Técnica, Estocolmo; Linde Group, Munique; Museu de História Natural e História da Ciência da Universidade de Lisboa, Portugal; Instituto Nacional de Arqueologia e História, México; Arquivo da Família Miramontes Vidal, México; Centro de Memória do Instituto de Química da Universidade de São Paulo; Centro da Memória Amélia Império Hamburger, SBPC, São Paulo; Centro de Memória da UNICAMP, Campinas; Instituto Hercule Florence, São Paulo; IGTPAN (Instituto Granado de Tecnologia da Poliacrilonitrila), Jacaré/SP; Museu da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SUMÁRIO.

CAPÍTULO 20 – EVOLUÇÃO DA QUÍMICA ORGÂNICA ENTRE AS DÉCADAS DE 1870 E 1940	539
A Teoria do Carbono Assimétrico	542
Isomeria Geométrica	575
Tautomeria	590
Compostos Cíclicos	595
A Síntese Orgânica	619
A Síntese e suas Relações com a Teoria	626
Novos Métodos Gerais de Síntese Orgânica	647
O Mestre da Síntese – Marcellin Berthelot	
Estrutura, Síntese, Análise	788
As Primeiras Sínteses Clássicas	826
Compostos Orgânicos de Boro, Fósforo e Silício	859
A Nomenclatura Sistemática da Química Orgânica	893
CAPÍTULO 21 – ORIGEM E EVOLUÇÃO DA BIOQUÍMICA.	924
Carboidratos	932
Aminoácidos	992
Peptídeos	1022
Proteínas	1041
Lipídios	1063
Lecitina e Fosfolipídios	1089
As Purinas	1100
Ácidos Nucleicos	1107
A Fermentação	1138
As Enzimas	1173
Vitaminas	1187
Hormônios	1216
ÍNDICES	1284

CAPÍTULO 20

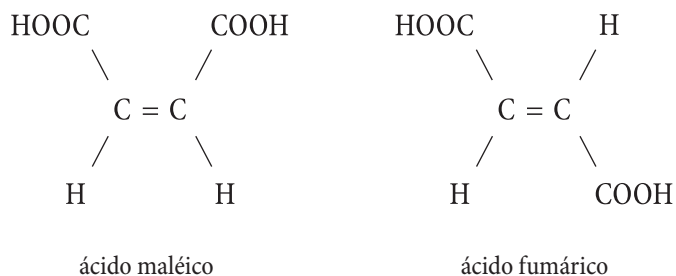
A EVOLUÇÃO DA QUÍMICA ORGÂNICA ENTRE AS DÉCADAS DE 1870 E 1950

“Entro num longo compartimento bem iluminado onde há inúmeras mesas compridas sobre as quais estão dispostos em suportes de madeira lado a lado, provetas que contêm pós de cores tão vivas quanto as dos riachos do pátio, vermelhas, amarelas, azuis [...] líquidos com as mesmas cores são aquecidos em retortas suspensas sobre pequenas chamas [...] papai está em pé em frente a uma das mesas, vestido com um comprido avental branco, ele tem uma retorta nas mãos, agita-a suavemente sobre a chama para examiná-la contra a luz”.

(Nathalie Sarraute – “Infância”)

A Química Orgânica é uma das poucas áreas da Ciência que se desenvolveram à margem de uma matematização, e sua evolução no período entre as décadas de 1870 e 1950 foi espantosa. A partir da síntese da ureia por Friedrich Wöhler em 1828, mas principalmente a partir da síntese total do ácido acético por Hermann Kolbe em 1845, a Química Orgânica perdeu seu caráter quase sagrado, proveniente de seus estreitos vínculos com os seres vivos, passando a ser prosaicamente a “química dos compostos do carbono” (Kekulé, 1858). Desapareceram o mistério e a “força vital”, não de todo, é claro, um pouco de mistério mantém o que há de poético na Ciência. A Química Orgânica permite-se – salvaguardada pelo mistério – a, aparentemente pelo menos, desobedecer às leis gerais que com a sistematização e racionalização da Química foram sendo formuladas, como as leis das proporções ponderais. A “força vital” foi sendo substituída gradativamente por **teorias** que procuravam

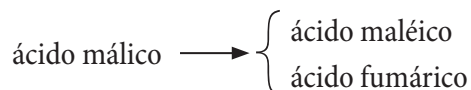
entender e interligar as poucas substâncias e reações então conhecidas: as teorias dos radicais de Dumas e Liebig, de Kolbe, a teoria dos tipos de Gerhardt. Tais teorias implicavam na existência de **modelos** para os compostos orgânicos em estudo, mas nenhuma delas era um **modelo para o todo** da Química Orgânica, nem mesmo a teoria das **cadeias carbônicas** de Kekulé, Couper e Butlerov, com seu subjacente conceito de **estrutura** (1858). As teorias que surgiram sucessivamente na Química Orgânica, desde as dos radicais de Dumas e de Liebig às dos tipos de Kolbe e de Gerhardt, explicaram cada uma alguns aspectos do comportamento dos compostos orgânicos, e a de Kekulé seu conceito, seja como entidade concreta, seja como modelo, mas de qualquer forma como algo real, repetindo a situação análoga surgida com a teoria atômica – tenta, acredito que inconscientemente, integrar as contribuições teóricas anteriores, mas sem explicar todo o vasto leque das observações empíricas na Química Orgânica. Por exemplo, a **isomeria** (geométrica) entre os ácidos maléico e fumárico continuava um mistério mesmo diante das teorias de Kekulé, Couper e Butlerov:



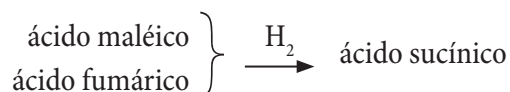
E um mistério era a isomerização do ácido maléico a ácido fumárico, pois para Kekulé só ocorria modificação na estrutura de um composto orgânico com a interveniência de outro reagente (não se concebiam, por exemplo, rearranjos provocados exclusivamente pela temperatura, como a conversão de ciclopropano em propeno). Estas e outras situações e reações inexplicáveis encontraram uma explicação com a apresentação de um **novo modelo mais abrangente**, pois como dizia Ludwig Boltzmann (1844-1906), “é um estranho desejo da mente humana construir modelos e então melhorá-los para chegar mais próximo da realidade”. Desde a década de 1850 os químicos criaram modelos físicos para demonstrações didáticas, bem como representações simbólicas bidimensionais das moléculas – mas, como observa Ramberg¹, tais modelos e representações não tinham por meta chegar a uma *Anschaulichkeit* do mundo das moléculas. Com o modelo de

van't Hoff observa-se uma transição para uma verdadeira *Anschaulichkeit* no sentido físico. Esse novo modelo “mais próximo da realidade” é a **teoria do carbono assimétrico** ou **teoria do carbono tetraédrico** desenvolvido independentemente por van't Hoff e Le Bel em 1874, devendo-se a bem da verdade histórica fazer menção à prioridade de Paternò na representação tetraédrica do átomo de carbono.

Na gênese da nova teoria têm importância os ácidos maléico e fumárico. Henri Braconnot (1781-1855), e independentemente Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829), isolaram em 1817 por destilação seca do ácido málico (isolado por Scheele em 1785, vol.I, p.607, vol.II, p.416) dois ácidos, que foram chamados de maléico (= *maleique*, uma “variação” do ácido málico) e o ácido fumárico (um ácido existente também em plantas do gênero *Fumaria*).



Pelouze (1836) e Liebig (1838) concluíram que os dois ácidos são isômeros (Berzelius definira a isomeria em 1830): a composição de ambos era a mesma, e para Liebig o ácido fumárico era um polímero do ácido maléico. Kekulé em 1861 constatou que os dois ácidos forneciam ácido sucínico por hidrogenação:



Propôs para eles as fórmulas:



As fórmulas explicam a formação do ácido sucínico $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ na hidrogenação, mas não explicam porque o ácido maléico forma um anidrido e o ácido fumárico não², o que seria explicado pelo novo modelo de van't Hoff e Le Bel.

A TEORIA DO CARBONO ASSIMÉTRICO

[A teoria] influenciou de modo pleno tudo que pode ser influenciado por qualquer teoria, pois ela estabeleceu uma conexão orgânica das teorias fundamentais da química com fatos que eram antes incomprensíveis e aparentemente isolados, e permitiu-nos explicá-los a partir dessas teorias do modo mais simples ... e deu início em nossa ciência a um movimento cheio de significado, e de certa forma, mesmo de uma nova época”.

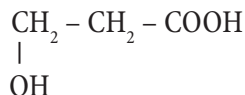
(Jacobus H. van't Hoff)

Van't Hoff e Le Bel desenvolveram suas teorias simultaneamente, mas partindo de pressupostos diferentes. Le Bel partiu da ideia de “moléculas assimétricas” de Louis Pasteur e não se preocupou com a “geometria” do átomo de carbono. Já van't Hoff foi influenciado diretamente por Johannes Wislicenus (1835-1902), e através deste por Kekulé, de quem fora aluno em Bonn. Wislicenus ocupou-se com a isomeria do ácido láctico, um ácido que contém o que van't Hoff chamaria de átomo de carbono “assimétrico”, um átomo de carbono ligado a quatro agrupamentos diferentes:

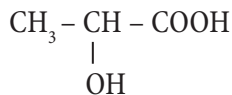


O ácido láctico fora descoberto em 1780 por Scheele no leite azedo (onde se forma por um processo de fermentação) (ver vol.I, p.607). Em 1807 Berzelius descobriu nos músculos um ácido que Liebig chamou em 1832 de ácido sarcoláctico (do grego *sarx* = carne), e que tinha a mesma composição que o ácido láctico, também de acordo com Liebig. Os dois ácidos são higroscópicos e mostraram-se de difícil estudo. Ainda assim em 1849 H. Engelhardt constatou definitivamente que embora tendo a mesma composição centesimal, são dois compostos diferentes³. Estudando a atividade óptica de ambos verificou que o ácido sarcoláctico é dextrógiro e o ácido láctico obtido por fermentação é opticamente inativo. **Johannes Wislicenus** (1835-1902) estudou em 1873 o problema da estrutura do ácido láctico⁴, ou mais exatamente dos três ácidos de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Atacou o problema de duas maneiras: por síntese e por degradação. Constatou assim que o ácido que chamamos de

β -hidroxipropiônico não corresponde a nenhum dos ácidos lácticos, que devem, pois, ser ambos o ácido α -hidroxipropiônico:



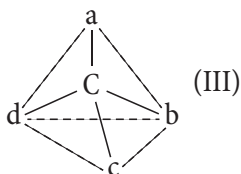
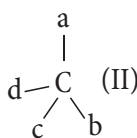
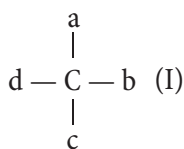
ácido β -hidroxipropiônico



ácido α -hidroxipropiônico

Concluindo: “se moléculas podem ser estruturalmente idênticas e ainda assim possuir propriedades diferentes isto só pode ser explicado com base na suposição de que a diferença é devida a um diferente arranjo dos átomos no espaço”⁵.

Este **diferente arranjo dos átomos** foi objeto da nova teoria de van’t Hoff, na qual ele imagina as quatro valências do átomo de carbono dispostas não no plano, como em (I), mas no espaço, como em (II), dirigidas do centro aos vértices de um tetraedro (III):



Esta hipótese contida na **teoria do carbono tetraédrico** encontrou brilhante “confirmação” em outra hipótese bem posterior, envolvendo a teoria da hibridização dos átomos de carbono. De certa forma, para Ramberg o carbono tetraédrico antecipa em cinquenta anos as teorias eletrônicas da ligação química, e o modelo matemático da **hibridização de orbitais** desenvolvido por Linus Pauling (1901-1994) foi criado para explicar o que já era conhecido 50 anos antes, embora num nível científico “inferior”. Pauling procedeu à matematização do problema⁶. Mas já dizia Viktor Meyer (1848-1897) que justamente a falta de leis matemáticas rigorosas estimula entre os químicos o pensamento imaginativo e a especulação, a *Phantasie* responsável pelo prazer estético que acompanha o fazer ciência dos químicos⁷. A importância da imaginação, de um *feeling* químico, transparece na resposta de van’t Hoff à áspera crítica de Kolbe ao modelo do carbono tetraédrico (pp.551/552)⁸

Para elaborar sua teoria, van’t Hoff examinou para os diferentes derivados do metano o número possível de isômeros para o composto plano e

tetraédrico. Como o átomo de carbono tem segundo Kekulé quatro valências equivalentes, considerou este átomo como um tetraedro com as quatro valências dirigidas do centro do tetraedro aos quatro vértices.

Dois átomos de carbono interligados por uma ligação simples C – C são representados por dois tetraedros ligados por um vértice; dois átomos de carbono ligados por ligação dupla – C = C – são representados por dois tetraedros unidos por uma aresta, e dois átomos de carbono ligados por três ligações são representados por dois tetraedros unidos por uma face.

NÚMERO DE ISÔMEROS DOS DERIVADOS DO CH ₄		
Derivados	Se fosse plano	Se fosse tetraédrico
CH ₃ R	1	1
CHR ₃	1	1
CH ₂ R ₂	2	1
CH ₂ RR'	2	1
CHR ₂ R'	2	1
CHRR'R''	3	2
CRR'R''R*	3	2

Van't Hoff⁹ concluiu a partir das situações conhecidas que:

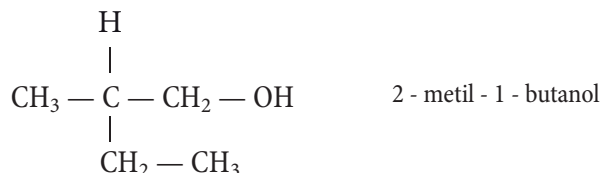
- Todos os compostos de carbono que em solução giram o plano da luz polarizada possuem um **carbono assimétrico**, isto é, um átomo de carbono com quatro substituintes diferentes (como CHRR'R'').
- Os derivados de compostos **opticamente ativos** perdem o poder rotatório se desaparecer a assimetria de todos os átomos de carbono (por exemplo, no ácido succínico obtido a partir do ácido tartárico opticamente ativo).
- Fazendo uma lista de compostos que contêm um carbono assimétrico vê-se que em muitos casos o inverso da situação (a) não é verdadeiro, isto é, nem todo o composto contendo carbono assimétrico é opticamente ativo.

Três possíveis causas podem ser apontadas para este último fato:

- Os compostos são na verdade misturas inativas de dois isômeros de poder rotatório igual e oposto (**misturas racêmicas** inativas).
- O estudo do poder rotatório foi imperfeito (poder rotatório muito pequeno, pouca solubilidade).
- O carbono assimétrico por si só não é suficiente para provocar a atividade óptica.

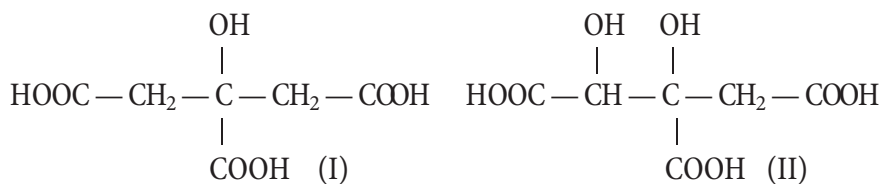
Os fatos observados indicam que existe uma possível relação entre um átomo de carbono assimétrico e atividade óptica, da seguinte forma:

1) Um composto que desvia o plano da luz polarizada provavelmente possui um átomo de carbono assimétrico, o que auxilia na determinação de estruturas: o álcool amílico opticamente ativo (há 8 álcoois de 5 carbonos, um deles opticamente ativo) só pode ser

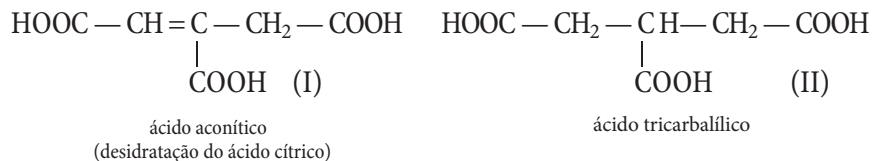


Com base em outros dados, Emil Erlenmeyer (1825-1909) também sugeriu a mesma estrutura (2-metil-1-butanol). Van't Hoff valeu-se de dados empíricos disponíveis para fundamentar suas teorias, ele próprio não realizou nenhum experimento pertinente.

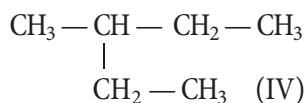
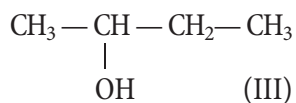
2) Um composto que até então não mostrou isômeros sensíveis à ação da luz polarizada não deve conter carbono assimétrico. Também esta constatação tem utilidade na determinação de estruturas, ou melhor, na opção entre várias estruturas possíveis para um composto. Por exemplo, o ácido cítrico forma ácido aconítico e ácido tricarbalílico e só pode ser (I),



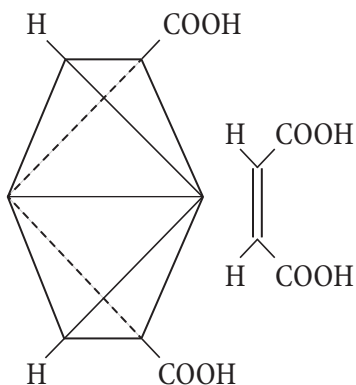
excluindo-se (II), que teria um carbono assimétrico. (O composto (II) também formaria ácido aconítico e ácido tricarbalílico).



3) E finalmente, os limites do poder rotatório podem ser estabelecidos “com alguma probabilidade razoável”. Por exemplo, o álcool opticamente ativo mais simples é (III) e o mais simples hidrocarboneto opticamente ativo é (IV):



A seguir, van't Hoff examinou a “influência da nova hipótese sobre compostos contendo átomos de carbono ligados por **duplas ligações**”, isto é, compostos contendo a ligação C = C. A dupla ligação é representada por dois tetraedros tendo uma aresta em comum:

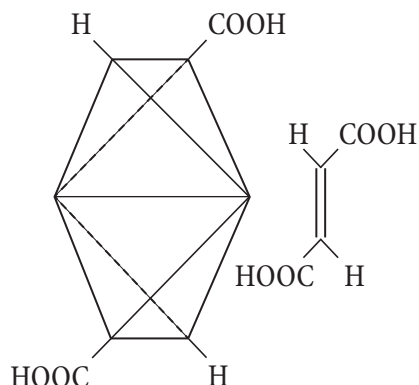


Ácido Maleico

P. F. = 135° C

P. E. = 202° C

densidade = 1,59



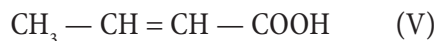
Ácido Fumárico

P. F. = 287° C dec~

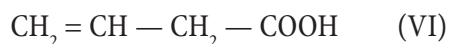
P. E. = 290° C

densidade = 1,635

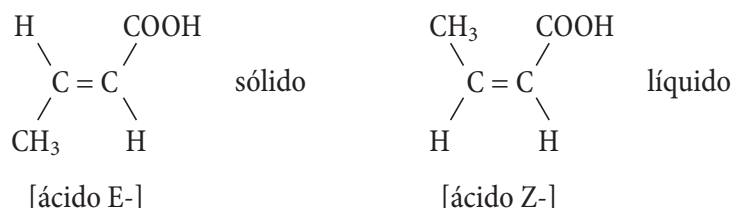
De acordo com Kekulé, o ácido crotônico sólido (P. F. 70 – 73° C) é



e o ácido crotônico “líquido” (P. F. 15° C) deveria ser então



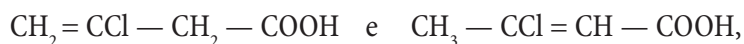
Os dois ácidos apresentam propriedades diferentes, sendo, pois, compostos diferentes. Contudo, os dados experimentais para o ácido crotônico líquido mostram-se inconsistentes para a estrutura (VI): a fusão alcalina com KOH forma apenas ácido acético¹⁰ CH₃COOH, a oxidação converte-o em ácido acético + ácido oxálico, dados que sugerem para os dois ácidos a mesma estrutura CH₃ – CH = CH – COOH (V), existindo dois isômeros, que segundo a nova hipótese de van't Hoff são:



Assim, o trabalho de van't Hoff aborda de maneira teórica um outro tipo de isomeria estrutural, a **isomeria geométrica**, observada também em outros compostos, e igualmente explicável pelas considerações de van't Hoff, como os pares:

- ácidos bromomaléico e isobromomaléico;
- ácidos citracônico e mesacônico, e outros (ver pp. 581/582)¹¹.

Um caso mencionado por van't Hoff em apoio a sua teoria é o dos ácidos clorocrotônico e cloroisocrotônico de **Johann Georg Anton Geuther** (1833 Neustadt/Coburg – 1889 Jena), que não correspondem às estruturas



mas formam um par de isômeros geométricos CH₃CCl = CH – COOH,



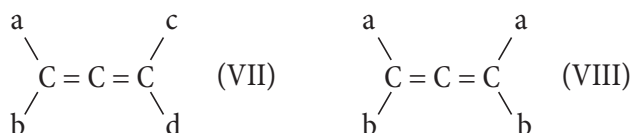
Ambos formam por redução os correspondentes ácidos crotônicos (Frölich, Geuther, 1869).

Finalizando, van't Hoff considerou os compostos contendo átomos de carbono unidos por uma **tripla ligação**, que ele representa por dois tetraedros unidos por uma face (figura p. 549).

Van't Hoff conclui sua apresentação afirmando:

1. A nova hipótese não deixa nada do que provém de concepções anteriores sem explicação.
2. Certas propriedades e isômeros não explicados pelas teorias usuais recebem nova luz.
3. As opiniões sobre compostos opticamente ativos em solução correspondem às de **Karl Friedrich Rammelsberg** (1813 Berlim – 1899 Berlim) sobre cristais opticamente ativos. (Rammelsberg foi mineralogista e químico, professor da “segunda cátedra de química” da Universidade de Berlim).

Van't Hoff previu também a existência de enantiômeros em **alenos** com quatro substituintes diferentes (VII) e mais tarde em alenos do tipo (VIII), em função da rigidez estrutural em torno das duplas ligações $C = C = C$:



o que ficaria mais claro futuramente com a teoria eletrônica das ligações. A previsão de van't Hoff é aqui realmente uma antecipação, pois o primeiro aleno, o propadieno, só foi obtido em 1888 pelo químico russo Gabriel G. Gustavson (1843-1907), a partir de brometo de alila¹². Pouco antes (1887), na tentativa de provar que alenos não podem existir, **Hans von Pechmann** (1850-1902) e B. S. Burton obtiveram um composto que poderia ser um aleno, mas as análises apresentadas não eram convincentes¹³. A comprovação experimental da existência de isomeria óptica associada a alenos teve que esperar até 1935, quando **William Hobson Mills** (1873-1959) e P. Maitland, em Cambridge, obtiveram um composto opticamente ativo do tipo (VIII)¹⁴. No mesmo ano de 1935 **Elmer Peter Kohler** (1867 Egypt/Pa. – 1938), de Harvard, conseguiu pela primeira vez a resolução de um aleno do tipo (VII), demonstrando a existência de isomeria óptica também em moléculas assimétricas¹⁵. Kohler doutorou-se com Ira Remsen (1846-1927) na Universidade Johns Hopkins (1892), lecionou no *Bryn Mawr College* para moças (perto de Filadélfia) e desde 1912 em Harvard.