

# ASPECTOS DA SISTEMATIZAÇÃO DA QUÍMICA ORGÂNICA

JUERGEN HEINRICH MAAR

## A evolução da Química Orgânica

Ao contrário da Química Inorgânica, que se desenvolveu de modo contínuo e crescente desde a publicação do livro texto "Alquimia" de Libavius (1597), a Química Orgânica teve um desenvolvimento sistemático e "científico" mais recente, por várias razões. Lemery classificou as substâncias em dois grupos, as de origem mineral e as de origem vegetal e animal. O termo "Química Orgânica" parece ter sido empregado pela primeira vez por Bergman em 1777.

Podemos considerar cinco períodos no desenvolvimento e evolução da Química Orgânica:

- 1) A Proto-química Orgânica, que vai do período alquimista (descoberta do álcool etílico - 1250 até o século XVIII).
- 2) O período das primeiras descobertas (último quarto do século XVIII - 1828).
- 3) O período da sistematização (1828, síntese da uréia - 1874, teoria do C tetraédrico).
- 4) A época da expansão (1874 - 1934).
- 5) O período moderno (desde 1934 - publicação por Ingold de seu primeiro resumo sobre as concepções eletrônicas e estruturais na Química Orgânica).

Quanto aos motivos para a evolução mais tardia podemos apontar, não obrigatoriamente em ordem de relevância.

- 1) O próprio objetivo da Química Orgânica anterior à fase 3, de investigar a origem e a manutenção das manifestações vitais, era decerto mais nobre do que o da fase seguinte, em que Kekulé dizia simplesmente que Química Orgânica é a "Química dos compostos do carbono" (1858). Mas com toda a voga do mecanismo opondo-se às concepções vitalistas do século XVIII, tal objetivo amplo evidentemente não pode ser alcançado, pois a ciência como um todo não dispunha ainda de um arcabouço no qual encaixar estas investigações: a Química Orgânica ficou sendo o que dela dizia Kekulé.
- 2) A própria Química como ciência racional acabara de alcançar a maioria no século XVIII - no nosso entender em duas etapas: Stahl e o flogístico (1697), Lavoisier e a teoria do oxigênio (1789). A Química Orgânica não tinha condições de se desenvolver independentemente antes destes fatos.
- 3) Dificuldades de ordem experimental impediam a investigação exata dos compostos orgânicos, geralmente complexos em sua natureza. As análises de Lavoisier, tão exatas para o CO<sub>2</sub>, falharam na determinação da composição centesimal dos compostos orgânicos.
- 4) Os processos de extração dos compostos orgânicos por destilação levava à pirólise, pois poucos compostos orgânicos resistem a temperaturas altas, Lemery formulou dúvidas quanto à validade do método pirogênico, e sugere sua substituição na análise de vegetais e animais pela extração com solventes ("Sur le défaut et le peu d' utilité des Analyses ordinaires de Plantes e des Animaux", 1719). Scheele leva a requintes o processo de extração com solventes, e isola uma extensa série de compostos orgânicos: ácido oxálico livre (1776, com Wiegleb), ácido úrico (1776), glicerol (1779), álcool amílico (1785), ácido cítrico (1784), ácido málico (1785), ácido láctico (1780), e outros, que vieram se juntar ao arsenal já conhecido da protoquímica orgânica (álcool etílico, éter etílico [Valerius Cordus - 1540, eteno [Becher, 1669], ácido benzóico [Blaise de Vigenère, 1590] e os muitos produtos descritos sem interpretação, porque não era possível a ele fazê-la, por Gauber.

Ao lado das extrações de Scheele, os métodos então empregados pelos químicos, permitiram a eles, a obtenção, a partir de fontes naturais de mais dois grupos de substâncias: os alcalóides (dada à sua natureza básica): morfina de Sertürner (1806), emetina (1817), Pelletier e Magendie), quinina (1829, Pelletier e Caventou), cafeína (1820, Runge), nicotina (1828, Posselt e Reimann), e muitos outros.

Também os ácidos graxos estavam ao alcance (via gorduras), e Chevreul, o pai da química dos ácidos graxos, isolou 8 deles: ácido butírico (1814), ácido valérico, ácido capríco, ácido esteárico, ácido oléico, ácido margárico, ácido hexenóico.

A nós interessa aqui o período 3, o da sistematização, pois nele se constatam, através do trabalho e das considerações dos Químicos Orgânicos, as influências

experimento ----- teoria, e

teoria ----- experimento,

as primeiras facilmente evidenciáveis, as segundas nem tanto.

Neste período se situam as datas chave da organização da Química Orgânica como uma ciência racional e sistemática, com as evidenciações.

teoria ----- experimento.

1828 - Wöhler - 1ª síntese de uma substância orgânica (uréia)

1832 - Liebig/Wöhler - teoria dos radicais

1834 - Dumas - "teoria da substituição" ou metalepsia

1845 - Kolbe - 1ª síntese total de um composto orgânico (ácido acético, via  $CS_2 - CCl_4 - Cl_2 C - Cl_2 C = CCl_2 - Cl_3 CCOOH - CH_3 COOH$ ) COOH) ("Beiträge zur geopaarten") (Ann. Chem. 54, 145 (1845)

1850 - 2ª teoria dos radicais de Kolbe

1853 - Gerhardt e Laurent - teoria dos tipos

1857 - Kekulé - C é tetravalente

1858 - Kekulé - cadeias de carbono

1874 - Van Hoff e Le Bel - teoria do C tetraédrico.

Pode-se dizer que o nascimento da Química Orgânica Estrutural passa pela seqüência de teorias: radicais ----- tipos ----- estruturas.

Não é objetivo deste trabalho mostrar esta evolução, mas depois de caracterizar cada teoria pretendemos mostrar como considerações *teóricas* evaram pesquisadores a novos *experimentos*.

Quem acompanha a determinação das estruturas orgânicas se apercebe das implicações *teoria* ---- *prática*. Por exemplo, Alexander Butlerov, na série de artigos em que comunica a descoberta do primeiro álcool terciário e a primeira síntese do isobutano, começa dizendo "Tomando como auxílio o princípio da estrutura química..."

A importância das considerações estruturais vem de longe da Química, e a história da química está associada intimamente às especulações, hipóteses e teorias sobre a estrutura. Já para os alquimistas a "melanose", uma das etapas da transmutação correspondia à estrutura caótica, a "leucose" a uma fase homogênea destituída de estrutura, a "iose" a uma harmonia de um estado perfeitamente ordenado.

O conceito de estrutura não é o mesmo no aspecto filosófico e no químico, e nem para todos os químicos é o mesmo o conceito de estrutura, variando bastante o grau em que se confunde estrutura como uma realidade, ou como a consideração de uma parte das relações entre as propriedades e aspectos provenientes das inter-relações dos elementos presentes nas substâncias.

### Teoria dos Radicais

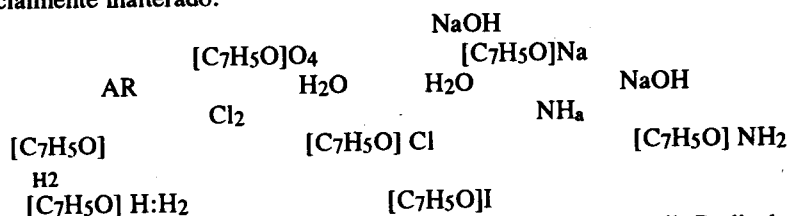
A teoria dos radicais constitui a primeira tentativa de explicação para a "constituição" dos compostos orgânicos. Devida essencialmente a LIEBIG e WÖHLER (1832): a teoria dos radicais tem uma triplíce origem:

- 1) deriva diretamente da teoria eletroquímica-dualista de BERZELIUS (1811) para a ligação química, constituindo sua extensão a compostos orgânicos;
- 2) deriva da necessidade de uma explicação para os achados de LIEBIG e WÖHLER nos experimentos com o óleo de amêndoas amargas;
- 3) uma explicação para a constituição de éteres e álcoois.

Os radicais seriam os "elementos" da Química Orgânica, o que Dumas descreve assim: "A Química Orgânica possui seus próprios elementos, que exercem o papel do cloro ou de oxigênio, mas ora também a de um metal. Ciano, amida, benzoila, os radicais do amoníaco, das gorduras, do álcool e seus derivados constituem os verdadeiros elementos da natureza orgânica..." (J.B. Dumas - Compt. rend. 5, 567, 1837).

O primeiro radical a ser proposto fora o CN (Gay-Lussac, 1815).

LIEBIG e WÖHLER, realizaram estudos sobre o óleo de amêndoas amargas (Ann. Chem. Pharm. 3, 249, 1832). Do óleo obtiveram o benzaldeído, que ao converter-se em outros produtos mantinha-se parcialmente inalterado.



O grupo B<sub>2</sub>H que permanece inalterado foi chamado de benzoil. Radical é, portanto, um grupo de átomos que permanece inalterado nas reações químicas, e LIEBIG chegou a definir a Química Orgânica como a "química dos radicais justapostos" (1843). Ainda segundo LIEBIG, um radical deve atender a pelo menos duas das três características que lhe são atribuídas, ou seja, o radical:

- 1) É o componente inalterado de uma série de compostos.
- 2) Pode ser substituído nestes compostos por outros radicais.
- 3) Em seus compostos com substâncias simples (= elementos) esta última pode ser removida e substituída por quantidades equivalentes de outros elementos.

Com os estudos sobre a constituição do éter chegou-se ao radical Etil (1834), que reaparece na mercaptana descrita, também em 1834, pelo dinamarquês ZEISE: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH.

Um ponto alto da teoria dos radicais são os trabalhos de BUNSEN sobre a cacodila, onde há um radical.

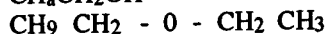
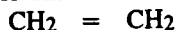
CH

AS (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub> As para BUNSEN)

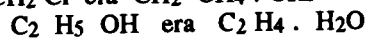
CH

A teoria primitiva dos radicais sofreu críticas, que a própria conceituação de DUMAS dada acima propicia: por exemplo [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O] H - H é o eletropositivo segundo Berzelius [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O] Cl - Cl é o eletronegativo segundo Berzelius. A crítica afeta o dualismo eletroquímico, mas não o simbolismo dualista.

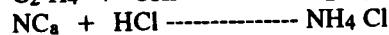
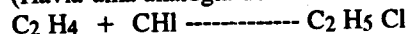
Uma alternativa à teoria dos radicais de LIEBIG foi proposta por DUMAS; a teoria, que é uma abordagem dualista formalmente semelhante à teoria dos radicais, mas sem suas implicações eletroquímicas, surgiu de uma sugestão feita já em 1828 por DUMAS: todos os compostos orgânicos derivam da "eterina" C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = eteno. Era do conhecimento de DUMAS:



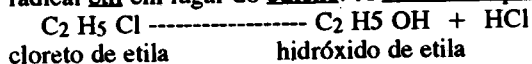
O éter era, portanto, um hidrato de um radical "eterina", e analogamente:

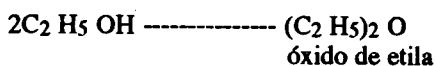


(Havia uma analogia do etileno com o amoníaco)



LIEBIG preferia a analogia formal com óxidos, ácidos e bases (1836); era clara sua preferência pelo radical etil em lugar do etileno. A base era experimental, e temos pois: prática-teoria.

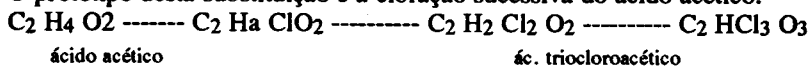




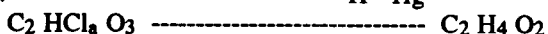
É comum dizer-se que a confirmação do radical etila com a descoberta da etilmerceptana (1834) derrubou a teoria do etileno. Na realidade, ela foi uma teoria vencida pela prática observada.

Os radicais eram tidos como inalteráveis. Contudo, em 1834, Dumas observou que na ação do cloro sobre óleo de terebentina o H é substituído por uma quantidade equivalente de cloro. Dumas postula: "Se um composto contendo hidrogênio for submetido à ação desidrogenante do cloro, qualquer volume de hidrogênio será substituído por igual volume de cloro", no que virá a ser a "teoria da substituição" ou "metalepsia" (J.B. Dumas - Ann. Chem. Phys. (Paris) 56, 113 (1834).

O protótipo desta substituição é a cloração sucessiva do ácido acético:



Surge um conflito com a teoria dualista eletroquímica, ainda mais quando se descobriu o caminho inverso de substituir Cl por H (MELSENS, 1842).



De um modo geral a teoria foi fundamental para a compreensão dos fenômenos químicos e acaba conduzindo à teoria dos tipos.

Será que todos os trabalhos de LIEBIG atendem à idéia de radical, tal como conceituada por ele e WOEHLER? (mencionem-se as sátiras dirigidas por WOEHLER, com o pseudônimo S.C.H. Windler, à metalepsia de Dumas). Veja-se por exemplo a seqüência estudada independentemente por LIEBIG e SOUBEIRAN (1831):

cal clorada

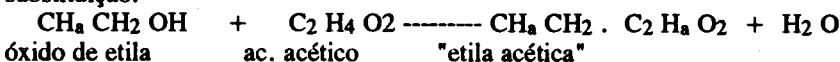
etanol ----- cloral ----- clorofórmico + ac. fórmico



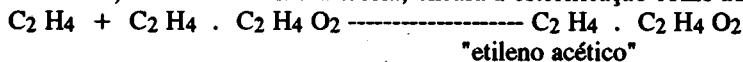
Conclusão: o radical não pode dar uma visão correta da estrutura dos compostos orgânicos. Se a Química Orgânica continuasse uma teoria dos radicais não teríamos como chegar a estruturas orgânicas e portanto

combinações de radicais = estruturas

O embate das idéias de LIEBIG e DUMAS fica exemplificado num exemplo discutido por W. Hüchel ao tratar da evolução da Química Orgânica, o da esterificação. Liebig escreve a esterificação como substituição:



Já Dumas, de acordo com sua teoria, encara a esterificação como adição:



Qual a visão "correta"? Não devemos considerar uma teoria como correta ou incorreta, mas como útil ou não; e neste caso a teoria de Liebig é útil, pois permite o estudo também das reações de substituição, o que levará finalmente às cadeias de carbono.

## 2ª Teoria dos Radicais de Kolbe

A esta altura dos acontecimentos, como sugere W. Hüchel num estudo que faz do desenvolvimento da Química Orgânica, há três alternativas para o Químico Orgânico:

- 1) adaptar a "teoria eletroquímica", tão útil na Química Inorgânica, aos novos achados;
- 2) rever a teoria dos radicais, livrá-la dos conceitos eletroquímicos, mas conservar sua estrutura dualista e com seu auxílio esclarecer as estruturas orgânicas;
- 3) substituir a teoria eletroquímica e a teoria dos radicais por uma nova teoria.

BERZELIUS tentou o primeiro caminho, mas chegou a uma série de contradições que inviabilizam a idéia. Sua argumentação se baseava nas conversões



O segundo caminho foi escolhido por H. Kolbe (1850), no que veio a ser a "2ª teoria dos radicais" de Kolbe, e nos interessa de perto porque traz exemplos de como a teoria levou à prática:

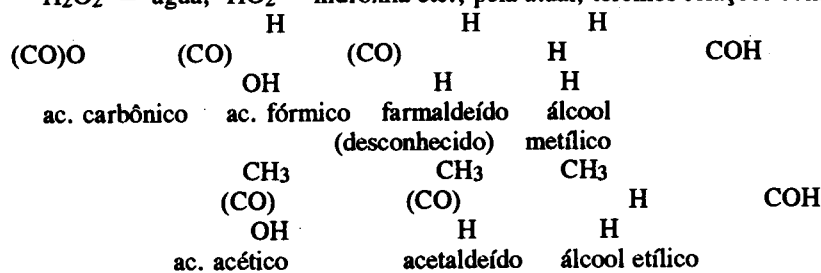
teoria ----- prática.

A teoria dos radicais, tal como inicialmente proposta, trouxe bases teóricas à Química Orgânica, mas as observações de Dumas sobre a substituição não podem ser desprezadas. KOLBE assim se expressa: "os radicais orgânicos são grupos variáveis de átomos, nos quais Cl, Br, NO<sub>2</sub> etc. podem aparecer no lugar de número equivalente de H, permanecendo constante o agrupamento molecular; surgem radicais secundários que em parte conservam as propriedades dos radicais primários".

Kolbe considerou o CO<sub>2</sub> um intermediário entre Química Inorgânica e Química Orgânica, e *começou a penetrar na constituição dos radicais orgânicos*: substituiu o oxigênio por quantidades equivalentes de outros elementos, um sistema binário formalmente semelhante ao de Berzelius, chegando assim a um relacionamento átomo-átomo.

Adaptando a simbologia de KOLBE, prejudicada por incorreções como

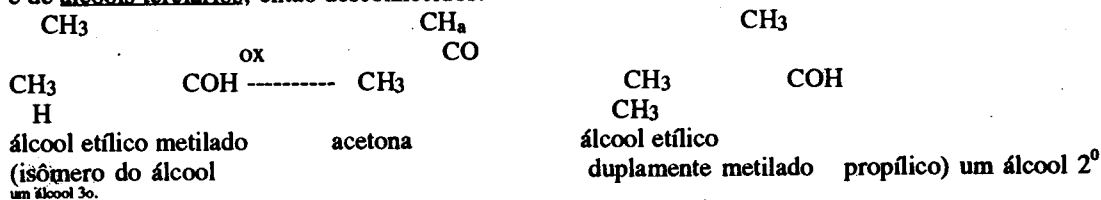
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = água, HO<sub>2</sub> = hidroxila etc., pela atual, teremos relações como as seguintes:



Kolbe conseguiu assim prever compostos ainda desconhecidos e suas propriedades, além de prever estruturas para isômeros, num exemplo bastante sugestivo da influência

teoria ----- prática.

Kolbe, partindo de sua teoria, sugeriu a existência de álcoois secundários (e sua relação com cetonas) e de álcoois terciários, então desconhecidos.



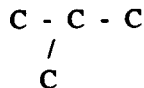
Em 1862, fazendo uso da propriedade sugerida por Kolbe, C. FRIEDEL obteve pela primeira vez o álcool isopropílico, descobrindo assim, *a partir da teoria*, o primeiro álcool propílico (descoberto por CHANCEL em 1853). Posteriormente, SCHORLEMMER confirmou a existência de álcoois secundários:

1- cloropropano ----- álcool propílico propano

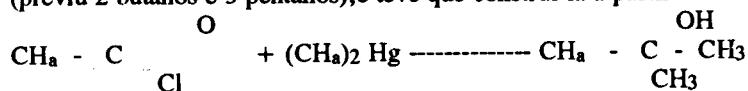
2- cloropropano ----- álcool isopropílico

Mas esta já é outra história, a *confirmação da prática pela prática*.

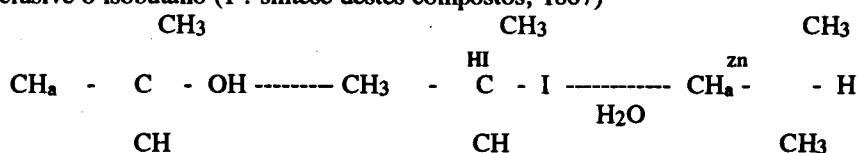
A síntese do primeiro álcool terciário, o álcool t. butílico por BUTLEROV em 1864, é ainda mais interessante, pois a unidade estrutural



era então desconhecida. Butlerov sugeriu sua existência a partir de suas idéias sobre cadeias de carbono (previu 2 butanos e 3 pentanos), e teve que construí-la a partir de estruturas mais simples:



A obtenção desta unidade estrutural levou Butlerov a sintetizar diversos compostos que a contém, inclusive o isobutano (1.ª síntese destes compostos, 1867)

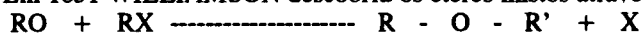


Assim, a partir de sugestões da teoria, foram obtidos o álcool t. butílico (o 1.º álcool terciário), o iodeto de t. butila e o isobutano. Na série de artigos e que comunica a descoberta do álcool t. butílico e a síntese do isobutano, BUTLEROV começa dizendo textualmente: "Tomando como auxílio o princípio da estrutura química...".

### A Teoria dos Tipos

Em 1849 WURTZ descobriu a metilamina, e no mesmo ano A.W. HOFMANN, partindo de haletos de alquila, obteve as aminas primárias, secundárias e terciárias. Todos estes compostos eram formalmente derivados da amônia.

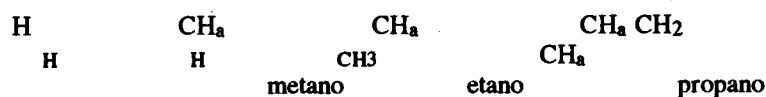
Em 1851 WILLIAMSON descobriu os éteres mistos através da reação



os éteres são formalmente derivados da água, como os álcoois.

Os dois fatos se enquadram na teoria dos tipos de GERHARDT, estabelecida definitivamente em 1853, mas já trabalhada por Gerhardt e LAURENT desde a década anterior. Os compostos orgânicos derivam de quatro compostos inorgânicos ----- há quatro "tipos" de compostos orgânicos, derivados de H<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>.

Derivam do tipo H<sub>2</sub> :

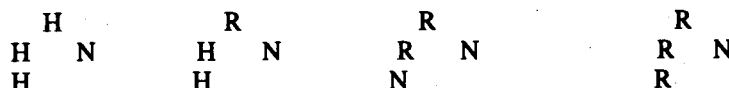


A substituição do H "radicais" ou "restos" orgânicos dá origem a uma série de compostos (o conceito de homologia também se deve a GERHARDT, 1842).

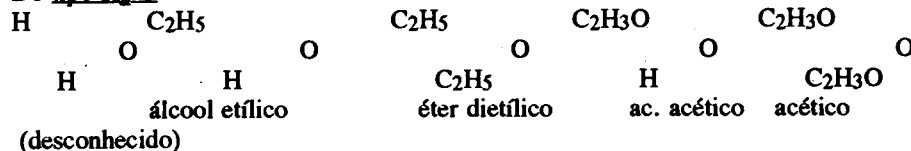
Do tipo HCl derivam:



Do tipo NH<sub>3</sub>:



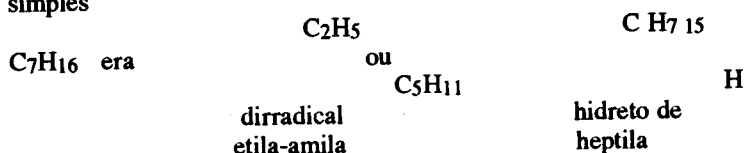
Do tipo H<sub>2</sub>O:



Os anídridos de ácidos monocarboxílicos foram propostos por GERHARDT como nova classe de compostos, antes desconhecidos (na realidade os anídridos de ácidos dicarboxílicos já eram conhecidos: LAURENT descobrira em 1835 o anidrido ftálico\*

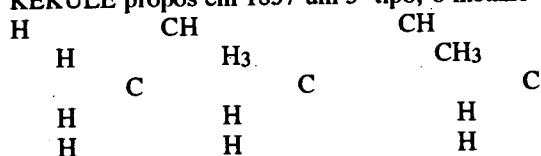
A proposta de existência dos anídridos de ácidos monocarboxílicos é outro exemplo da relação teoria ----- prática.

Um caso interessante, decorrente da aplicação da idéia de "radical" no sentido de "restos" é encontrado na investigação sistemática dos alcanos por SCHORLEMMER. A estrutura dos alcanos vinha sendo discutida desde a década de 1840, e KOLBE, DUMAS e FRANKLAND admitiam a existência simultânea de duas séries homólogas de alcanos, os dirradicais e os hidretos de radicais simples

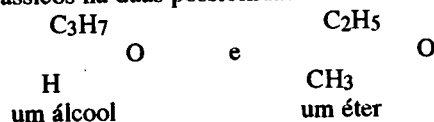


SCHORLEMMER demonstrou experimentalmente a identidade dos dois através da não formação de certos derivados esperados (na cloração, não se forma cloreto de etila e cloreto de amila a partir do heptano).

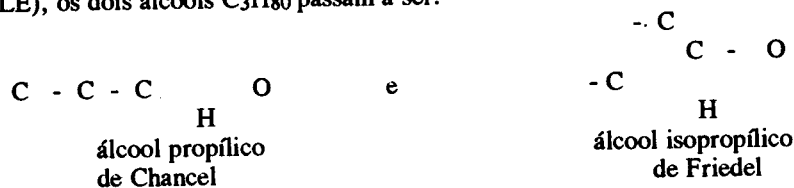
KEKULÉ propôs em 1857 um 5º tipo, o metano



Este novo tipo se tornou necessário para explicar a existência dos três isômeros  $C_3H_8O$ . Pela teoria dos tipos clássicos há duas possibilidades:



Com a descoberta dos dois álcoois  $C_3H_8O$  surge a *necessidade de explicitar a natureza do radical ou resto  $C_3H_7$* . Neste sentido o tipo de metano de KEKULÉ conduz quase que automaticamente à noção de *cadeia de átomos de carbono*, e com isto a uma teoria estrutural realmente "concreta", ou seja, que represente a realidade. Aceitando o tipo metano, combinado com a noção de cadeia de KEKULÉ (sem querer desprezar a contribuição de COUPER e BUTLEROV, independente da de KEKULÉ), os dois álcoois  $C_3H_8O$  passam a ser:



JUERGEN HEINRICH MAAR

Professor Adjunto do Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina  
Campus Universitário - Trindade - Caixa Postal 476