

# PRÊMIO NOBEL DA QUÍMICA

Em Outubro de 1979 foram galardoados com o prémio Nobel da Química os Professores Herbert C. Brown da Universidade de Purdue (E.U.A.) e Georg Wittig da Universidade de Heidelberg (R.F.A.), ambos químicos orgânicos. Esta, porém não é a única característica comum de Brown e Wittig:

- ambos se ocupam de compostos orgânicos de metais dos grupos principais
- ambos fizeram as suas descobertas baseados em experiências muito simples e pouco dispendiosas
- para ambos a investigação científica é uma actividade apaixonante que lhes dá um prazer enorme
- ambos fizeram as suas descobertas a meio da década de 50 (1956 e 1953 respectivamente).

Ora o testamento de Alfred Nobel diz que os prémios devem ser atribuídos aos cientistas cujos trabalhos «no ano transacto tenham constituído o maior benefício para a humanidade, ... por trabalhos mais antigos, todavia, só quando a sua importância apenas se tenha revelado nos últimos tempos.»



WITTIG



BROWN

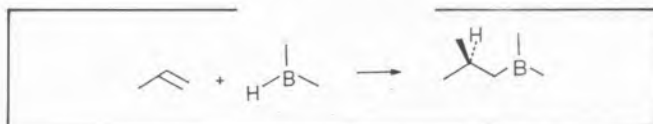
Quando Brown e Wittig descobriram reacções importantes para a síntese orgânica na década de cinquenta, apenas passado algum tempo os mais entendidos na matéria começaram a compreender que o alcance das suas descobertas era enorme. No entanto, os responsáveis pela atribuição do prémio Nobel da Química nessa altura preferiram atribuir esse prémio a outros químicos. Entretanto essas reacções, a boridificação\*) de Brown e a reacção de olefinação de carbonilos de Wittig foram sendo aplicadas na síntese de um número rapidamente crescente de compostos orgânicos, alguns dos quais da maior importância para o bem-estar da humanidade. Hoje estão-se a sintetizar industrialmente, por métodos criados por estes autores, por exemplo, numerosos produtos de interesse farmacêutico. A atribuição do prémio foi portanto como que a liquidação de uma dívida que se ia avolumando cada vez mais. Não admira que a exclamação de Wittig quando recebeu a notícia do prémio, «Até que enfim», não tenha feito sequer escândalo nos meios científicos, em que Wittig pelo contrário até é conhecido pelo seu acanhamento e humildade.

Vejamos a biografia de cada um dos dois premiados:

Herbert C. Brown nasceu em 1912 e doutorou-se na Universidade de Chicago com um químico inorgânico, Schlesinger, trabalhando em compostos do alumínio e boro. No âmbito de projectos de investigação de interesse militar e para a energia nuclear trabalhou com boranato (tetra-hidretoborato) de sódio,

$\text{NaBH}_4$  que usou para produzir diborano  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Resolveu então fazer uma incursão na química orgânica fazendo reagir com olefinas os complexos obtidos a partir do diborano ao dissolvê-los em éteres.

O resultado é uma adição anti-Markovnikov cis com elevada regiospecificidade e estereospecificidade:



Os boranos podem ser transformados por diversas reacções de conversão funcional noutros compostos orgânicos



$\text{X} = \text{H}$ , halogénio,  $\text{OH}$ ,  $=\text{O}$ ,  $\text{OOH}$ ,  $\text{SR}'$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}'$ , metal  $\text{X}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{COR}'$ ,  $\text{CH}_2\text{COR}'$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOR}'$

Além disso podem dar-se nos boranos migrações, transferências para outra olefina e ciclizações. Este método tem centenas de aplicações, algumas das quais em síntese de produtos de interesse farmacêutico.

Brown tem, além disso, vasta obra científica noutros domínios da química orgânica. Reintroduziu na Química Orgânica um estilo de polémica que se pensava pertencer mais ao século dezanove com a causa célebre "carbocátions clássicos contra não clássicos", que apesar de iniciada há cerca de 20 anos, continua a fazer correr muita tinta.

As pessoas que o visitaram recentemente em Purdue, onde é actualmente Professor Jubilado, ou ouviram as suas conferências admiraram-se da sua vitalidade, agressividade e entusiasmo. Se forem europeus acham-no tipicamente norte-americano.

G. Wittig nasceu em 1897. Depois de ter sido prisioneiro de guerra na primeira guerra mundial inscreveu-se na Universidade de Berlim, dizendo que a partir daí «só se interessaria por piano e química». Em 1923 doutorou-se com von Auwers, um químico orgânico, e preparou-se seguidamente para a sua agregação, «Habilitation», em Marburgo. Os seus primeiros trabalhos científicos independentes versaram sobre radicais livres (particularmente di-radicais) persistentes («estáveis») e de vida curta («instáveis»). No entanto, passados alguns anos começaria a interessar-se pela utilização de um reagente que achava fascinante: o fenil-lítio  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ . Este reagente que, analogamente aos compostos estudados por Brown, é um reagente organometálico, tem carácter carbaniónico (carbono com carga fortemente negativa) com elevada reactividade. Este reagente, a que costumava chamar «o reagente da casa», foi estudado sob múltiplos aspectos pelos seus colaboradores.

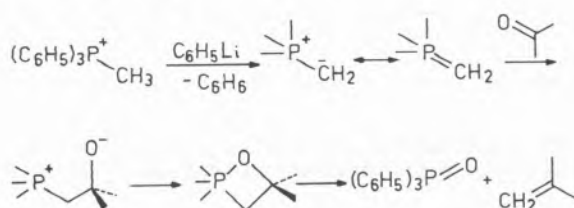
A basicidade forte do fenil-lítio permite-lhe abstrair protões de certos hidrocarbonetos com propriedades muito fracamente ácidas e de permutar o átomo de halogénio de um halogeneto de alquila ou arila pelo de lítio. Dentro desta linha interessou-se por gerar em reacções compostos que, pela sua elevada reactividade, ou iam ter uma vida curta como intermediários, dando origem a outros compostos estáveis, ou podiam ser isolados, sem por isso deixarem de ser muito reactivos. Assim

\*) Em inglês «hydroboration».

foi o primeiro a estudar um o-xilileno o de-hidrobenzeno (benzino, um intermediário rectivo de vida curta) e os iletos\*), compostos que nalguns casos eram isoláveis.



Ao estudar os iletos de fósforo obtidos por abstracção de um protão de um sal de fosfónio por meio de fenil-lítio, para provar a estrutura do composto que tinha obtido, fê-lo reagir com uma cetona analogamente ao que tinha feito com iletos de azoto com o fim de os armadilhar.



O que obteve foi óxido de trifenilfosfina e uma olefina. Embora a intenção não tivesse sido a de encontrar uma síntese de olefinas, uma vez descoberta, a reacção encontrou numerosas aplicações que se foram multiplicando, de tal forma que hoje são muitas centenas as sínteses de alcenos por olefinação de carbonilo. Essas sínteses foram importantes na investigação de muitos alcenos novos, e além disso encontraram muitas aplicações industriais, por exemplo na síntese industrial da vitamina A,  $\beta$ -caroteno, citranaxantina (dois corantes usados para alimentos, que ocorrem naturalmente em citrinos), vários terpenoides que são constituintes dos aromas naturais da laranja, um branqueador óptico, feromonas sexuais utilizáveis no combate aos insectos em lugar de insecticidas, e prostaglandinas. É interessante notar que a descoberta desta reacção com tanta importância económica foi feita dentro de uma actividade de investigação

sem outra finalidade que não fosse a curiosidade científica e a exploração sistemática de classes de compostos potencialmente com propriedades invulgaras.

Wittig é professor, hoje jubilado, da Universidade de Heidelberg, na qual orientou muitas dezenas de doutoramentos. Muitos dos seus alunos são professores universitários e muitos outros químicos industriais. Aos 82 anos ainda pratica alpinismo e, embora já não toque piano, tem um interesse muito vivo pela música. Como pessoa muito original de grande vivacidade citam-se-lhe muitas frases que ficaram célebres por serem manifestação de um humor «seco especial».

No Outono de 1962 visitou Portugal por iniciativa do Prof. Kurt Jacobsohn, tendo feito conferências sobre a «sua reacção» a convite da Sociedade Portuguesa de Química nas Faculdades de Ciências das Universidades de Lisboa, Coimbra e Porto. O resumo das suas impressões das Faculdades de Ciências e do Instituto Superior Técnico: «Vocês têm de realizar doutoramentos em química nas vossas Universidades, é aí que começa a investigação». Ao mostrar-lhe à laia de desculpa a pobreza franciscana dos laboratórios retorquiu: «Ora essa, têm aqui bancadas, águas, gás, electricidade e tubos de ensaio. O que precisam mais? Quando preparei o meu doutoramento só tinha uma tábua num vão de uma janela». E daí a bocado: «Um canário, para cantar bem, não precisa de uma gaiola dourada».

#### Bibliografia:

G. Zweifel, H.C. Brown. «Hydration of Olefins, Dienes and Acetylenes via Hydroboration», Organic Reactions **13**, 1.54, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1963.

H.C. Brown, «Organic Synthesis via Boranes», J. Wiley & Sons, Inc., New York 1975.

A. Maercker, «The Wittig Reaction, Organic Reactions», **14**, 270-490, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1965.

H. Pommer, «The Wittig Reaction in Industrial Practice», Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. **16**, 423-492 (1977).

B. J. Herold \*\*  
I.S.T., U.T.L.

\* Em inglês «ylides».

\*\* Doutorou-se em 1962 debaixo da supervisão do Prof. G. Wittig.

# QUÍMICA DOS PROCESSOS CATALÍTICOS

## CURSO DE POST-GRADUAÇÃO

INÍCIO: MARÇO/ABRIL 1981

**DURAÇÃO:** 2 ANOS, INCLUINDO NO 1.º ANO AS SEGUINTE MATÉRIAS:  
CINÉTICA, QUÍMICA ORGANOMETÁLICA, BIOQUÍMICA, MECANISMOS REACCIONAIS, REACÇÕES ENZIMÁTICAS, QUÍMICA-FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO E DAS SUPERFÍCIES, PROJECTO E OPERAÇÃO DE REACTORES, POLIMERIZAÇÃO, HIDROGENAÇÃO, HIDROFORMILAÇÃO, OXIDAÇÃO, ETC.  
O 2.º ANO É DEDICADO A UM PROJECTO DE INVESTIGAÇÃO

ABERTO A LICENCIADOS EM QUÍMICA E EM ENGENHARIA QUÍMICA  
PARA MAIS DETALHES CONTACTAR:

**A. ROMÃO DIAS**

CENTRO DE QUÍMICA ESTRUTURAL, COMPLEXO I  
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO  
AV. ROVISCO PAIS, 1096 LISBOA — CODEX