A Química no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal

III — Alcalóides e Polímeros *

A.M. Amorim da Costa ^a

O tempo escasso votado à história da Química em Portugal no I Colóquio sobre a História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal (Academia das Ciências de Lisboa, 15 a 19 de Abril de 1985), não permitiu que fosse suficientemente realçado o labor científico que em Portugal se tem desenvolvido, desde os princípios do século XIX, no domínio da Química Orgânica. Como ponto de partida, ficou-se tão somente pela acção de Bernardino Gomes (Pai) e Agostinho Lourenço como percursos da Química dos Alcalóides e dos Polímeros, respectivamente, numa análise feita pelo Professor do Instituto Superior Técnico, Dr. Bernardo J. Herold (ref. 1). Cingindo-nos ao âmbito dessa análise, nesta nota sairá restrito o subtítulo que a encima, **Alcalóides e Polímeros**, pois nela faremos tão somente referência à acção desses dois portugueses que muito têm que ver com a separação e identificação do cinchonino, e com a condensação do glicol e do glicerol.

1 — Bernardino Gomes

Formado em Medicina pela Universidade de Coimbra, em 1793, Bernardino António Gomes (1768-1823) exerceu como médico clínico, primeiro na Comarca de Aveiro, depois, durante quase toda a sua vida, na Armada Portuguesa. Ao serviço desta passou vários anos no Brasil, onde fez valiosas observações botânico-médicas sobre plantas locais que lhe grangearam grande notoriedade entre os botânicos e deram ao seu nome “direito de domicílio no grande catálogo dos contribuintes para este interessante ramo da história natural” (ref. 2, pg. 5). Estas suas observações “foram publicadas em dois fascículos contendo a descrição em latim e português de quinze espécies de plantas quase todas mal conhecidas antes ou de todo desconhecidas. O autor não só fez assim conhecer outras tantas espécies, algumas inteiramente novas, mas achou mesmo entre elas géneros igualmente novos” (ref. 2 pg. 8).

No domínio da Química, a celebridade de Bernardino Gomes prende-se com os estudos que fez de algumas quinas que o levaram ao isolamento do chamado *cinchonino*. Sabe-se que antes ainda do domínio espanhol, os habitantes do Peru usavam a casca duma quina, depois conhecida por “casca peruviana” para curar febres. Em 1683, o corregedor de Loxa deu conhecimento desse uso ao conde Cinchon, vice-rei do Peru. Recorrendo a essa casca, foi a esposa deste curada de intensas febres que a acometeram. Depois da conquista espanhola, os Jesuítas fizeram tão intenso uso dessa quina, enviando, inclusivamente, grande número de amostras para a Europa, que chegou a haver sérios riscos de extinção da planta. Por volta de 1800, foram remetidas do Brasil para Lisboa diversas qualidades de cascas que vieram lisonjear a espe-

rança de poderem suprir aquela quina peruviana. O Governo mostrou-se particularmente interessado no estudo das mesmas, logo remetendo diversas amostras para os hospitais de Lisboa e Coimbra, convidando os práticos a estudá-las e a determinar o seu verdadeiro valor. Em particular, foi o Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, por iniciativa da própria Corte, encarregado de proceder a uma análise simultânea e comparada dessas cascas e da própria quina peruviana; e em Lisboa, idêntica tarefa foi cometida pela Secretaria de Estado dos Negócios de Guerra e Marinha à Academia Real das Ciências que para o efeito nomeou uma comissão composta pelos seus sócios José Bonifácio de Andrade e Silva, Sebastião Francisco de Mendo Trigo e Bernardino António Gomes, que para as experiências que julgasse necessárias dispunha do Laboratório Químico da Casa da Moeda. Bernardino Gomes ocupou-se imediatamente dessa análise, na qual empenhou todas as suas diligências para alcançar um resultado útil. Neste sentido procedeu a diversos ensaios clínicos e exames químicos daquelas cascas. Com os ensaios clínicos, confirmou que todas essas cascas tinham qualidades antiperiódicas; com os exames químicos, isolou o cinchonino, o primeiro alcalóide a ser isolado sob a forma de base pura, na história da Química.

Como o refere o próprio Bernardino Gomes no Ensaio que escreveu sobre este seu trabalho (ref. 3), o cinchonino “foi descoberto pela primeira vez na quina ou casca da espécie officinal do género *cinchona*” em experiência realizada pelo Dr. Maton, que Seguin interpretaria erradamente identificando-o com a própria gelatina, cabendo a Duncan mostrar que se tratava, na realidade, de um princípio, não só diverso da gelatina, mas de todos os outros até então conhecidos. Duncan não conseguiu, todavia, separá-lo inteiramente dos outros princípios da quina; e também não logrou fazê-lo Vauquelin, o mais notável analista das quinas antes da descoberta dos seus alcalóides. Até então apenas se tinham conseguido isolar precipitados constituídos por misturas de sais de vários alcalóides com ácidos orgânicos.

Bernardino Gomes conseguiu **isolar, purificar e caracterizar** esse princípio que “torna a quina eminentemente febrífuga”, o cinchonino, verificando nele todas as propriedades físicas e químicas pelas quais é reconhecido. O método que usou não difere muito daquele que mais tarde

*Parte I — *A Iatroquímica Portuguesa*, Bol. Soc. Port. Quím. n.º 21 (série II), Setembro de 1985, pp. 61-63; Parte II — *A Universidade de Coimbra e a Revolução Química de Lavoisier*, Bol. Soc. Port. Quím., n.º 22 (série II), Dezembro de 1985, pp. 47-50.

^a Departamento de Química — Universidade de Coimbra 3000 Coimbra.

passou a ser corrente para a obtenção de alcalóides a partir de plantas: extracção pelo álcool etílico, filtração, evaporação do álcool no filtrado, tratamento do resíduo da evaporação por extracção com água quente, filtração, precipitação da cinchonina pela alcalinização do filtrado com hidróxido de potássio, filtração e recristalização do resíduo da filtração em álcool etílico (ref. 1).

A descoberta do cinchonino levada a cabo por Bernardino Gomes teve desde logo grande acolhimento no estrangeiro. O mesmo não aconteceu, porém, em Portugal onde foi duramente contestada pelo grupo de Coimbra que se ocupava da análise simultânea e comparada das quinas do Peru e Brasil, o que levou a longa e “desgraçada” polémica no *Jornal de Coimbra* e no *Investigador* (ref. 2, pg. 15 e ref. 4 pg. 122, nota 106).

Para o grupo de Coimbra, as experiências de Duncan e de Bernardino Gomes sobre a existência do princípio vegetal das quinas, chamado cinchonino, não tinham o mínimo carácter de evidência (ref. 5). Thomé Rodrigues Sobral, director do Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra e elemento desse grupo, escrevia sobre o assunto: “O princípio denominado *cinchonino*, admitido primeiro pelo cel. Duncan, e estremado depois pelo Dr. Bernardino António Gomes, no seu *Ensaio sobre o Cinchonino*, (...) me-parece fornecer-nos o complemento das provas de que todos aqueles que têm pertendido explicar a virtude febrífuga das quinas por um só dos seus princípios imediatos exclusivamente aos outros, e independentemente da composição chimica, têm atirado a um alvo imaginário, e que por isso não podião ferir, nem ferirão jámais”. Para este autor, o princípio febrífugo das quinas devia ser concebido “antes como uma propriedade nova, e resultante da união chimica natural dos diferentes princípios que as-compõem, do que um princípio *sui generis* distinto de outros princípios, existindo nellas em mais ou menos grande quantidade: uma propriedade que não compete exclusivamente a algum dos princípios componentes das quinas, ou das outras substâncias, que lhes-são análogas na virtude febrífuga; mas que resulta da união ou de todos elles, ou d’alguns sómente debaixo de proporções definidas pela natureza para produzir um composto que goze da propriedade febrífuga que nos-offerece a melhor quina” (ref. 6, pg. 136).

Radizando e testemunhando o acolhimento que a descoberta do cinchonino por Bernardino Gomes teve no estrangeiro, o seu *Ensaio sobre o cinchonino* foi reproduzido no *Medical and Chirurgical Review* de Edimburgo (ref. 3b) e no *Medicinal & Physical Journal* (ref. 3c); e o estudo das propriedades básicas do cinchonino referidas nesse Ensaio mereceram de imediato a melhor atenção do Laboratório de Thenard, em Paris, que sobre elas realizou vários estudos; comunicadas a Pelletier e Caventou, foram por estes confirmadas, em 1820, no reexame que fizeram da casca da quina que os levou, num passo mais, ao isolamento da quinina (ref. 7), o principal alcalóide dessa casca, cujo isolamento escaparia a Bernardino Gomes, muito embora este estivesse convicto de que o cinchonino não representava o único alcalóide das quinas. Confirmando a descoberta de Bernardino Gomes, Pelletier e Caventou reconheceram pública e expressamente a prioridade que a ele era devida nesse feito (ref. 7).

A descoberta de Bernardino Gomes, passo determinante que abriu caminho à química dos alcalóides, têm feito também merecida referência muitos outros autores ao tratarem deste tipo de compostos (ref. 8).

2 — Agostinho Lourenço

Diplomado pela Escola Médica de Nova-Goa, e seguidamente professor na mesma, Agostinho Vicente Lourenço (1822-1893) trocava mais tarde o exercício da Medicina por uma total dedicação à Química, vindo a doutorar-se na Faculdade de Ciências de Paris, sob a orientação de Dumas e do então seu assistente Wurtz.

Depois do doutoramento, Agostinho Lourenço trabalhou, primeiro, na Alemanha, nos Laboratórios de Liebig e Bunsen, e depois, em Londres, com Hoffmann, voltando de novo a França, onde, outra vez no Laboratório Wurtz, se dedicou inteiramente ao estudo das reacções do glicol e do glicerol, dando continuidade ao trabalho que iniciara na preparação da sua tese de doutoramento (ref. 9).

Berthelot havia chegado à conclusão que a *glicerina* era um álcool, mas com esta diferença: enquanto o álcool ordinário se esterificava com uma só molécula de ácido monobásico com a eliminação de apenas uma molécula de água, a glicerina suportava esterificação com três moléculas do mesmo ácido, num processo em que eram eliminadas três moléculas de água. Deste comportamento concluiu tratar-se de um álcool “tri-condensado”.

Por sua vez, Wurtz, fazendo reagir acetato de prata com iodeto de etileno obtivera um diacetato que se decompunha facilmente, sob acção de um alcali, num acetato e num derivado de etileno. A este derivado deu ele o nome de *glicol* para fazer notar que o composto em causa tinha dupla analogia: com a glicerina, por um lado, e com o álcool, por outro (ref. 10). Tratava-se de um álcool “bi-condensado”.

Fazendo reagir, em tubo fechado, o glicol obtido por Wurtz (=etileno glicol) com os cloretos de acetilo e de propionilo, Agostinho Lourenço preparou os respectivos ésteres, o acetato de 2-hidroxi-etilo e o propionato de 2-hidroxi-etilo. Tomando estes e fazendo-os reagir, respectivamente, com os cloretos de acetilo e de butirilo, também em tubo fechado, durante 24 horas, a 100 °C, obteve o acetato-butirato de etileno, o primeiro éster misto de um álcool difuncional sintetizado na história da química orgânica e reconhecido como tal. Descobriu, em seguida, que os ésteres mistos obtidos por reacção do etileno glicol com cloretos de acilo poderiam ser também obtidos fazendo reagir o mesmo etileno glicol com os respectivos ácidos orgânicos, com a simples diferença de neste caso se precisarem de temperatura mais elevadas. Preparou e analisou, então, toda uma série de ésteres mistos do etileno: o diacetato, o acetato-butirato, o dibenzoato, o acetato-isobutirato, etc.

Fazendo reagir o glicol com o 1,2-dibromoetano, Agostinho Lourenço conseguiu preparar vários oligómeros do glicol, cujos termos separou por destilação fraccionada, nomeadamente, os di-, tri-, tetra-, penta- e hexa-etileno glicóis. Nesta preparação era reconhecida, pela primeira vez, uma reacção de poli-condensação conducente a uma mistura de polímeros com uma variedade de graus de polimerização. Experimentalmente, Agostinho Lourenço não foi, nesta reacção de policondensação, além da obtenção do hexa-etileno glicol; todavia, no plano teórico, ele reconheceu, com toda a clareza, que o mecanismo reacional de crescimento da molécula podia ser formulado numa equação absolutamente geral. E numa atitude sensacionalmente arrojada para a época, avançou com essa equação geral, cuja veracidade o futuro comprovaria.

Este seu espírito acurado de generalização levou-o a admitir, perante a existência da série poli-etilénica do glicol, a possibilidade de um série de poli-glicérica derivada da gli-

cerina. Guiado por esta hipótese, tentou as reacções da glicerina com os respectivos cloretos triatómicos e obteve a di- e tri-glicerinas e alguns dos seus ésteres. As di- e tri-glicerinas que preparou seriam 40 anos mais tarde objecto de patentes de investigação (ref. 11), o que mostra quanto avançado se encontrava Agostinho Lourenço nas suas investigações. E se não obteve outros termos de série poli-glicérica foi devido a circunstâncias de ordem secundária, pois a fórmula geral em que procurou traduzir, uma vez mais, o seu trabalho, goza de inteira validade.

Nos seus trabalhos com o etileno glicol e a glicerina, Agostinho Lourenço conseguiu ainda preparar algumas clorodrinas e, em particular, transformar a glicerina em propileno glicol, e o etileno glicol em etanol, em façanha que lhe granjeou rasgados elogios de Dumas e Balard:

“Ligam os químicos muito apreço a esta ordem de trabalhos que permitem passar de uma série para outra vizinha. (...) Os factos devidos ao sr. Lourenço são numerosos, importantes, bem observados. mostram que o jovem português, possuindo conjuntamente a aptidão de observação, a qual fornece os materiais, e o conhecimento geral da ciência, que permite interpretá-los da maneira mais racional poderia por sua parte suscitar à química orgânica, no país que tem de habitar, mais obreiros capazes de concorrer para o desenvolvimento desta parte da ciência, tão vasta e onde há ainda tanto que fazer” (ref. 12).

Esta confissão de apreço foi secundada por um pedido à Academia de Ciências de Paris, perante a qual o elogio era feito, que ordenasse a impressão das *Investigações* do sábio português no *Repositório dos Sábios Estrangeiros*.

A referência ao “país que tem de habitar”, contida no elogio que acabámos de citar, diz-nos que nessa altura já Agostinho Lourenço estava em vias de deixar a França, onde desenvolvera todo esse trabalho que tão grandes louvores merecera. Dumas, encarregado pelo vice-rei do Egipto da organização das ciências físico-químicas nesse país, propusera-o para essa missão; por outro lado, a Faculdade de Ciências de Lião enviara também todos os esforços para o ter ao seu serviço; e de Portugal, o conde do Lavradio, por parte do duque de Loulé, presidente do Conselho de Ministros, contactara-o para que aceitasse vir ocupar a cadeira de química orgânica na Escola Politécnica. Agostinho Lourenço decidiu-se por esta última possibilidade, e, em 1861, regressava a Portugal, sendo provido, no ano seguinte, titular da cadeira para que fora convidado, sucedendo a Oliveira Pimentel que nesse mesmo ano se jubilava.

Ao regressar, ele trazia nos ouvidos as palavras de Malaguti, seu amigo íntimo de então, com que tentara dissuadi-lo do regresso: “não aceiteis; ides isolar-vos, e o isolamento é a morte do homem de ciência” (ref. 9, pp. 28-29).

Pese embora o entusiasmo com que durante os primeiros tempos se entregou a novas investigações na ordem dos seus estudos favoritos, lado a lado com outras actividades no domínio da química para as quais era solicitado de vários lados (análise de águas, minérios, vísceras, composição de nascentes, etc.), o certo é que a sua actividade científica “quasi desapareceu para deixar apenas subsistente o professor” (ref. 9, pg. 37). Atritos de laboratório e administrativos, e a falta do estímulo necessário por parte de colegas que com ele comungassem os mesmos interesses científicos, rapidamente o atiraram para o isolamento, levando-o a circunscrever-se à regência da sua cadeira. As palavras de

Malaguti tinham virado profecia. E, tristemente, têm continuado dura realidade para muitos que a Agostinho Lourenço se têm seguido; nuns casos, porque carece de todo o *meio científico* necessário e resultam vãos, contra tantos e tão graves escolhos, os mais denodados esforços empreendidos para formar equipa por parte de quem regressa cheio de entusiasmo e trazendo consigo o aval de trabalho sério, ilustrado em brilhantes resultados e garantia de esperançoso futuro; noutros casos, porque uma mórbida psicologia, radicada em pernicioso individualismo, leva a afastarem-se aqueles que só teriam a lucrar com um salutar espírito de colectividade, imaginando cada qual que assim brilha mais.

Afortunados são aqueles a quem nenhuma destas fatídicas situações emaranhou definitivamente nas suas malhas.

“O isolamento é a morte do homem de ciência”. Ele foi certamente o triste fado científico de Agostinho Lourenço regressado definitivamente a Portugal. Nem por isso o seu regresso deixou de ser altamente benfazejo para a química portuguesa: “Lourenço veio dotar o Laboratório com instrumentos e processos inteiramente novos em Portugal, e insuflou de facto em outros a paixão de fazer alguma coisa, contribuindo por essa forma muito para assignalar na chimica da Escola Politécnica um período verdadeiramente áureo” (ref. 9, pg. 38).

BIBLIOGRAFIA

- 1 — B.J. Herold, *Bernadino Gomes, Pai e Agostinho Lourenço, percursos portugueses da Química dos Alcalóides e dos Polímeros Sintéticos*, Sessão de 16 de Abril de 1985.
- 2 — J.M. Oliveira Pimentel, *Notícias da Vida e Trabalhos Científicos do Médico Bernardino António Gomes*, Memórias da Acad. Real das Sci. de Lisboa, Classe de Ciências Mathématiques, Physicas e Naturaes, Nova Série, Tom. II, Part. I (1957), pp. 1-25.
- 3 — B.A. Gomes, *Ensaio sobre o Cinchonino e sobre a sua Influência na virtude da quina e d'outras cascas* in a) Memórias de Mathématique e Physica da Acad. Real das Sci. de Lisboa, Tom. III, Part. I (1812), pp. 202-217; b) *Medical and Chirurgical Review*, VII, pp. 120 ss; c) *Medicinal & Physical Journal*, XXVII, pp. 170 ss; d) *Rev. Chim. Pur. Appl.*, IV (1908), pp. 97-100; 161-164; 194-196.
- 4 — A.M. Amorim da Costa, *Primórdios da Ciência Química em Portugal*, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Col. Biblioteca Breve, n.º 92, Lisboa, 1984.
- 5 — T. Rodrigues Sobral, *Ensaio Chimico da planta chamada no Brasil "mil homens", Aristolochia, segundo o Dr. Bernardino António Gomes*, Jornal de Coimbra, VII (1814), Part. I, pp. 149-198.
- 6 — T. Rodrigues Sobral, *Memória sobre o Princípio Febrífugo da Quinas*, Jornal de Coimbra, XV (1819), Part. I, pp. 126-153.
- 7 — J. Pelletier e J.R. Caventou, *Recherches Chimiques sur les quinquinas*, Ann. Chim., XV (1820), pp. 289-365.
- 8 — A título de exemplo citaremos: Wurtz, *Diction. de Chimie Pure et Appliquée*, tom. I, 1905; Bonant, *Diction. de Chimie*, art. cinchonine; Berthelot e Jungfleisch, *Chimie Organique*, 4.ª Ed., 1904, tom. II, pg. 940; Gautier, *Chimie Organique*, 2.ª Ed., Paris, 1896, pp. 588-589; R. Jagnaux, *Chimie Générale*, Paris, 1887, pg. 832; Soubeiran et Regnaud, *Traité de Pharmacie*, Paris, 1887, tom. II, pg. 74; Pollacci, *Chimica farmaceutica*, 2.ª Ed., 2.ª parte, 1901, pp. 1685 e 1733; Guareschi, *Introduzione allo Studio degli alcaloidi*, 1898, pp. 8-9; Gilkinet, *Chimie Pharmaceutique*, Liège, 1899, 1041; Dupuy, *Alcaloids*, tom. I, 1889, pg. 41.
- 9 — E. Burnay, *Elogio Histórico do Dr. Agostinho Vicente Lourenço*, Memórias da Acad. Real das Sci. de Lisboa, Classe de Sciencias Moraes, Politicas e Bellas Artes, Nova Série, Tom. VII, Part. I, (1895), pp. 2-41. Este “Elogio Histórico” contém, a modos de apêndice, uma lista das *Publicações do Dr. Agostinho Vicente Lourenço*.
- 10 — C.A. Wurtz, *Compt. Rend.*, XLIII (1856), pp. 199-204; *Ann. Chim.*, LV (1859), pp. 400-478.
- 11 — Claessen, D.R.P., 181754, 198768, *Centralblatt der Chemie* (1907), II, pg. 199; idem, (1908), II, pg. 120.
- 12 — J.B.A. Dumas et A. J. Balard, *Rapport sur plusieurs mémoires présentés à l'Académie par Mr. Lourenço*, *Compt. Rend. Hébd. Séances Acad. Sci.*, 53, (1861), pp. 322-326.

TEMOS PARA DAR: QUALIDADE — SERVIÇO COMPETÊNCIA
APRESENTAMOS EM PORTUGAL OS MAIS CONCEITUADOS
INSTRUMENTOS ANALÍTICOS PARA A INDÚSTRIA
E A INVESTIGAÇÃO

IZASA PORTUGAL

DIVISÃO ANALÍTICA

Electroforese vertical e horizontal, Focagem isoelectrica, Cromatografia liquida
H. P. L. C. — CALORIMETRIA

Contadores Gama, Contadores Beta, Luminómetros

Analísadores de Aminoácidos e Péptidos, Espectrofotómetros UV/visível

Picnómetros, Porosímetros, Analísadores de áreas superficiais, Contadores de partículas

SHIMADZU CORPORATION

Espectrofotómetros IR, Espectrofluorímetros, Absorção Atómica

IR-FT, NMR, Difraccção Raios-X

Análise de águas

Centrifugas

Espectrofotómetros infravermelho próximo, colorímetros

Aparelhos de Kjeldahl, Soxhlet, Fibertecs e análises por FIA

Estufas, Muflas, Fornos, PH-meter e outros

AGUARDAMOS A VOSSA SOLICITAÇÃO.

ESTAMOS EM LISBOA:

Av. Ventura Terra, 15, retaguarda, 1.º — Telef. 7 58 77 28 - 7 58 07 40 - Telex 42536 -1600 LISBOA

E NO PORTO: Largo Soares dos Reis, 50 — Telef. 30 66 71 — Telex 26799 — 4400 VILA NOVA DE GAIA