

OTTO R. GOTTLIEB E AS CONEXÕES COM O BRASIL DE ERNEST WENKERT*

Angelo C. Pinto

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bl. A, 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Fernando de C. da Silva e Vitor F. Ferreira*

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de S. João Batista, s/n, 24210-150 Niterói – RJ, Brasil

Recebido em 22/4/12; aceito em 17/5/12; publicado na web em 28/9/12

OTTO R. GOTTLIEB AND ERNEST WENKERT'S CONNECTIONS WITH BRAZIL. Prof. Ernest Wenkert's connections with Brazil on this side of the Atlantic Ocean involved two important links: Profs. Jayr de Paiva Campello and Otto R. Gottlieb. The former, along with Prof. Giuseppe Cilento, was one of those responsible for setting up the Institute of Chemistry of UNICAMP, while Otto Gottlieb was the great pioneer of Natural Products Chemistry in Brazil. The bridge between these two professors and Wenkert paved the way for several Brazilian chemists to visit the USA, and was also important for bringing some PhDs to Brazil.

Keywords: Ernest Wenkert; Otto R. Gottlieb; development of Chemistry in Brazil.

INTRODUÇÃO

Este trabalho teve por objetivo o resgate das conexões científicas do Prof. Ernest Wenkert com pesquisadores brasileiros. O artigo focaliza a importância científica de Wenkert na formação de recursos humanos para a Química brasileira, e o papel do Prof. Otto Richard Gottlieb como um dos elos da ligação do Prof. Wenkert com o Brasil.

Muito pesquisadores brasileiros elevaram a Química brasileira a uma posição de destaque nos cenários nacional e internacional. Dois dos mais importantes foram os Profs. Otto Richard Gottlieb e Ernest Wenkert. A interação científica entre estes dois pesquisadores foi de grande importância para a Química brasileira. Vários dos pesquisadores brasileiros supervisionados pelo Prof. Wenkert foram ex-orientados do Prof. Otto R. Gottlieb, ou por influência deste foram realizar com o Prof. Wenkert, nos EUA, um estágio de pós-doutoramento.

A vida acadêmica do Prof. Wenkert foi devotada à química de produtos naturais e à síntese orgânica voltada para fármacos. Mais especificamente, seus estudos foram direcionados para a determinação estrutural de produtos naturais com uso de técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e para a síntese total de alcaloides indólicos e terpenos. Ele foi um dos pioneiros na química dos diazocompostos e no desenvolvimento de novos métodos envolvendo reações mediadas com metais de transição (reações de acoplamento cruzado). Seu primeiro artigo foi publicado em 1947¹ e tratava da síntese da tetra-hidropiretrolona, e o último, em 2005, sobre a síntese de hidrindanona (Figura 1).² O Prof. Wenkert começou e terminou sua carreira científica como químico orgânico de síntese, apesar de seus trabalhos científicos mais citados na literatura serem de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e de ¹³C.

Segundo o banco de dados *Web of Science*, o Prof. Wenkert tem 425 artigos publicados, índice h igual a 62, 13.903 citações (excluindo-se as autocitações) e foi em 2011, citado 190 vezes. Seu artigo mais citado versa sobre as modificações dos deslocamentos químicos de compostos hidroxílicos induzidos por piridina-d₆ em espectros de RMN.³ Este trabalho é um verdadeiro clássico da literatura da química de produtos naturais.

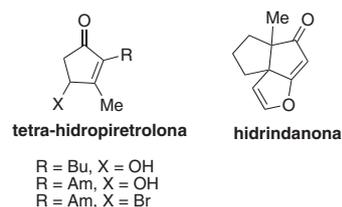


Figura 1. Tetra-hidropiretrolona e hidrindanona – primeira e última das moléculas publicadas pelo Prof. E. Wenkert

Ernest Wenkert nasceu em Viena, Áustria, a 16 de outubro de 1925 e emigrou com 15 anos para os EUA. Graduou-se na Escola Superior de Garfield (Seattle, Washington) em 1943 e, posteriormente, concluiu sua graduação em Química na Universidade de Washington, em 1945. Na mesma instituição obteve, em 1947, o título de mestre (M.Sc). Foi professor temporário de química na Faculdade de Lower Columbia Jr. (Longview, Washington) durante 1947-1948. Por indicação do Prof. Hyp Dauben foi admitido na Universidade de Harvard, e lá se integrou ao grupo do Prof. Robert Burn Woodward (10/04/1917 – 08/07/1979, Prêmio Nobel em Química em 1965). Em 1951 defendeu sua tese de Ph.D com o título *Syntheses in the strychnine series* sob a supervisão do Prof. Woodward. Mais tarde, escreveu junto com outros colegas em homenagem ao Prof. Woodward: “*Well in fact, you know, it's rather amusing that in the field of synthetic organic chemistry, where Woodward's real strength lay, very much the same type of thinking went on and still goes on. He taught us to appreciate the fact that when you have a highly polyfunctionalized molecule and you try to carry out a unique reaction at one spot, the predictability of success would be fairly low. The consequence of this would be that you would get surprises. The identification of any 'undesired' product would call for the same careful analysis.*”⁴ Estas mesmas palavras poderiam ter sido redigidas para o próprio Prof. Wenkert.

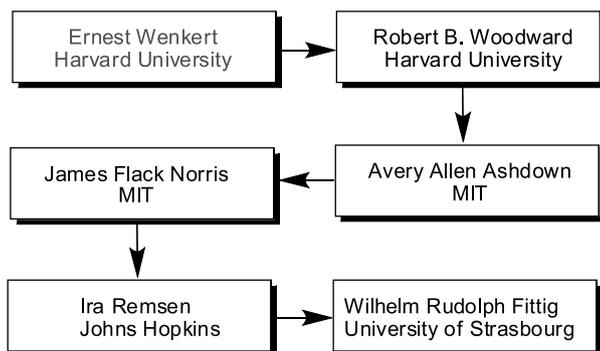
Em 1951 se tornou membro do corpo docente da Universidade Estadual de Iowa, lá permanecendo até 1961. A seguir, mudou-se para a Universidade de Indiana, onde foi docente entre 1961-1969 e, então, foi apontado como *Herman T. Briscoe Professor*. Em 1973, migrou com seu grupo de pesquisa para Universidade de Rice como *E. D. Butcher Professor* (1974-1980), sendo chefe do Departamento de Química entre 1976-1980. Em sua última mudança, o Prof. Wenkert

*e-mail: cegvito@vm.uff.br

#Artigo em homenagem ao Prof. Otto R. Gottlieb (31/8/1920-19/6/2011)

foi para a Universidade da Califórnia, San Diego, onde atualmente é professor emérito.

Sua árvore genealógica científica está traçada no Esquema 1.



Esquema 1. Árvore genealógica científica do Prof. Ernest Wenkert

Entre os dias 13 e 15 de outubro de 1985 foi realizado, no Departamento de Farmacognosia (Universidade do Mississippi), o “Wenkert Symposium on Natural Products Research” com a participação de diversos de seus ex-alunos.



Figura 2. Prof. Ernest Wenkert. Foto retirada do folheto com a programação do “Wenkert Symposium on Natural Products Research”

O Prof. Wenkert durante a sua carreira científica realizou diversas sínteses totais de moléculas simples e complexas, que se tornaram marcos da literatura química. Na Figura 3 estão selecionadas algumas moléculas que foram elegantemente sintetizadas pelo seu grupo de pesquisa.

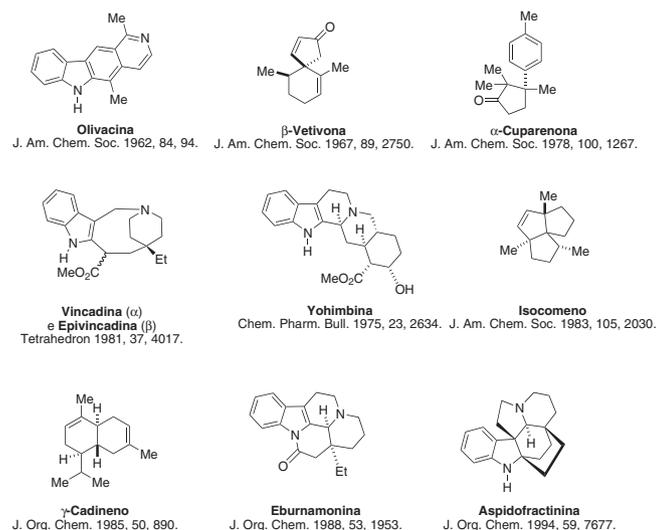
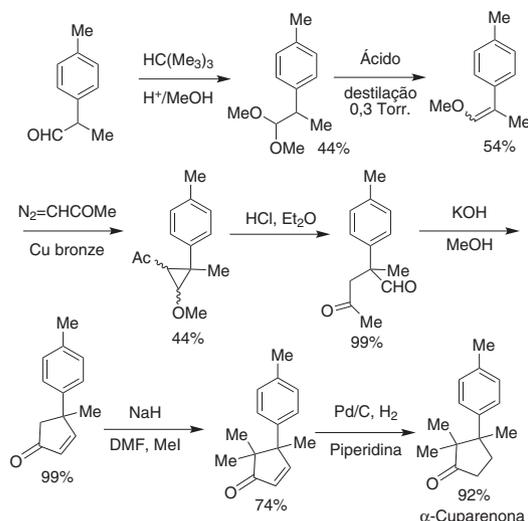


Figura 3. Estruturas químicas de alguns produtos naturais sintetizados por Wenkert e colaboradores

Dentre todas as sínteses totais de diversos produtos naturais, publicados por Wenkert e colaboradores, ao longo dos anos, foi selecionada a síntese da α -cuparenona devido a sua elegância, ao uso de diazocomposto como uma das etapas-chave e a manipulação de intermediários altamente instáveis. A síntese da α -cuparenona foi realizada em 7 etapas com um rendimento global de 7% (Esquema 2).⁵



Esquema 2. Síntese total do sesquiterpeno α -cuparenona

PROF. WENKERT E O BRASIL

A vinda do Prof. Wenkert, e de outros pesquisadores, em 1962, para o Brasil foi articulada pelo Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais (INEP) cujo propósito era estabelecer um intercâmbio entre a recém-criada Universidade de Brasília com a Universidade de Indiana. Este fato foi relatado em julho de 1988 pelo Prof. Ricardo Ferreira, professor Emérito da Universidade Federal de Pernambuco, numa entrevista concedida ao Prof. Fernando Galembek (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas) e Cilene Vieira (Ciência Hoje):⁶ “Quando cheguei de volta ao Brasil, havia um projeto pelo qual me apaixonei, e acredito que muitos brasileiros também: a Universidade de Brasília. Darcy Ribeiro e Anísio Teixeira criaram esse projeto no Instituto Nacional de Estudos Pedagógicos (INEP), no Rio de Janeiro, e Darcy me convidou para fazer parte do grupo inicial... Havia a ideia de fazer uma espécie de intercâmbio com a Universidade de Indiana. Assim, vieram três professores de química, para estabelecer o primeiro contato: Ernest Wenkert, Walter Moore e Harrison Shull. Foi proposto que eu fosse para Indiana e, em janeiro de 1963, fui passar dois anos lá.” Esta passagem está, em parte, descrita no artigo “Formação Pós-Graduada do Brasil” de M. A. H. Cagnin, onde a autora faz uma digressão sobre a formação pós-graduada no Brasil: “Na Fitoquímica, por exemplo, Carl Djerassi e seus pós-doutorandos (alguns se radicaram no país, como Benjamin Gilbert e Keith Brown) e Ernest Wenkert (que percorreu todo o Brasil)”.⁷

Não há registro da data exata em que o Prof. Wenkert veio pela primeira vez ao Brasil. Há um forte indício de que foi em 1961, quando visitou, no Rio de Janeiro, o Instituto de Química Agrícola (IQA).⁸ A ida de Wenkert ao IQA está registrada no livro de visitas no dia 13 de junho de 1961: “De 1918 a 1984, o IQA e parte de sua herança permaneceram nas instalações originais ao lado do Jardim Botânico do Rio de Janeiro tendo sido transferidos, já com o nome de Embrapa Agroindústria de Alimentos, para o distante bairro de Guaratiba, também no Rio de Janeiro, onde ainda podem ser encontrados alguns equipamentos, peças de porcelana e, a relíquia mais

importante, a biblioteca do IQA. Também lá está o livro de visitas, no qual uma rápida folheada permite vislumbrar as assinaturas de Carl Djerassi, Ernest Wenkert, César Lattes e Marie Curie. Embora extinto em 1962, as sementes geradas no IQA foram lançadas em terra fértil, germinaram, cresceram, multiplicaram-se e hoje estão nas principais Universidades e Centros de Pesquisa do país”.⁹ Conforme mencionado anteriormente, sua visita ao IQA está registrada no livro de assinaturas de visitantes cuja cópia encontra-se na Figura 4 e que mostra a data de 13/06/1961.¹⁰ Nesta época faziam parte deste Instituto os Profs. Walter B. Mors, Otto R. Gottlieb e Mauro Taveira Magalhães, dentre outros, provavelmente, data desta época a colaboração científica do Prof. Gottlieb com o Prof. Wenkert. Na mesma página do livro de assinaturas, constam além da de Wenkert, a dos Profs. Carl Djerassi e Frederick Sanger e a de sua esposa Margaret Joan Sanger.¹¹

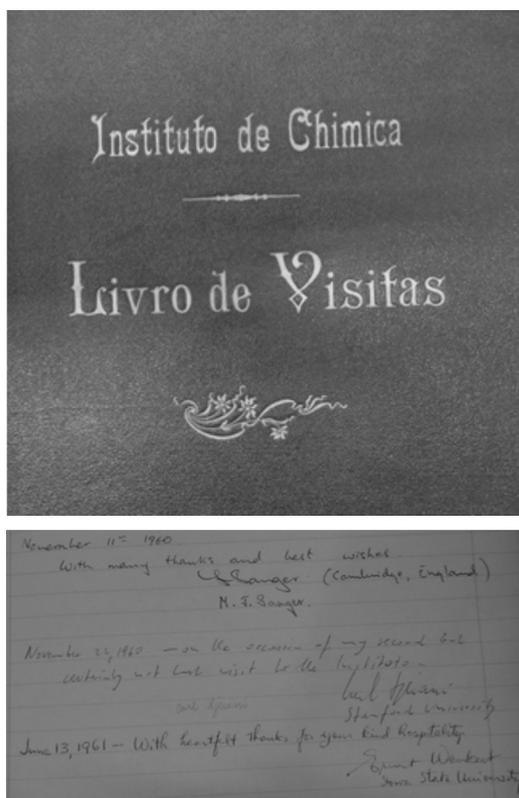


Figura 4. Capa e página do livro de visita do IQA com a assinatura do Prof. Wenkert

Os Profs. Otto R. Gottlieb e Mauro T. Magalhães, quando ainda estavam vinculados ao IQA, assumiram trajetória acadêmico-científica para preparação de recursos humanos através de cursos básicos de fitoquímica oferecidos nas universidades federais de Minas Gerais (UFMG) e da Bahia (UFBA) e no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA, Manaus/AM) em janeiro e fevereiro de 1963. Em 1964, iniciou-se no Pavilhão Central da Universidade de Brasília (UnB, Brasília/DF), sob a coordenação do Prof. Gottlieb, o programa de Pós-graduação em Química. As imposições do regime militar ditatorial que se instalou no Brasil conduziram ao pedido de demissão de mais de 200 professores. Os alunos do programa de pós-graduação coordenado pelo Prof. Gottlieb assumiram dois destinos: UFMG e UFRRJ - passando pelo Centro de Pesquisas em Produtos Naturais (CPPN, atualmente NPPN, Núcleo de Pesquisas em Produtos Naturais) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, Rio de Janeiro/RJ). Em março de 1966 iniciou-se o correspondente programa de pós-graduação na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ, Rio de

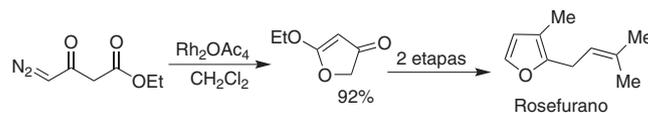
Janeiro/RJ). Em 1967, o Prof. Otto R. Gottlieb foi convidado para a criação do Laboratório de Química de Produtos Naturais no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP, São Paulo/SP) envolvendo a participação do Prof. Paschoal Senise (Instituto de Química da USP) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), quando seu diretor científico era o Prof. William Saad Hossne.

Jayr de Paiva Campello e Ernest Wenkert

O primeiro, de uma lista extensa de orientados por Wenkert, foi o Prof. Jayr de Paiva Campello que realizou seu mestrado na Universidade de Indiana (Bloomington), com bolsa da *Rockefeller Foundation*. A dissertação de Campello teve o apoio financeiro da *Eli Lilly* e foi defendida em junho 1966 sob o título “*A Study of the Conformation of Hydrophenanthrenes*”.¹² O relacionamento e a colaboração do Prof. Wenkert com Jayr Campello continuaram depois da volta deste ao Brasil. O Prof. Campello foi o primeiro Diretor Associado do Instituto de Química da UNICAMP.¹³ Entre 1969 e 1971, o Prof. Wenkert indicou os nomes de alguns professores estrangeiros para formarem os primeiros núcleos de pesquisa do recém-criado Instituto de Química da UNICAMP. Um destes professores foi o professor argentino Edmundo Alfredo Rúveda que realizou um estágio de pós-doutorado (6 meses) sob sua supervisão em 1973, na Universidade de Indiana.¹⁴

Na dissertação de mestrado de Sebastião Ferreira Fonseca, orientada pelo Prof. Jayr P. Campello, e defendida em 1975 no Instituto de Química da UNICAMP, sob o título “*Araucaria angustifolia*: Estudo Químico da Casca” há um agradecimento ao Prof. Wenkert pela obtenção dos espectros de RMN e massas, técnicas pouco disponíveis no Brasil na década de 70. Fonseca e Campello, em coautoria com Wenkert, publicaram um artigo sobre terpenos obtidos de *Podocarpus lamheritius*, conhecido como “pinheiro bravo”.¹⁵ Atualmente, o Prof. Sebastião Fonseca é professor associado (MS-5) da UNICAMP.

Certamente as informações sobre o grupo do Prof. Wenkert por Jayr Campello para sua aluna de mestrado Anita Jocelyne Marsaioli foram decisivas para que ela fosse fazer um curto pós-doutorado, em 1985, na Universidade da Califórnia em San Diego. Desta interação surgiu uma publicação sobre a síntese formal dos terpenos rosefurano (Esquema 3) e elbanolido. Atualmente, Anita Marsaioli é professora titular da UNICAMP.¹⁶



Esquema 3. Síntese do terpeno rosefurano

Otto R. Gottlieb e Ernest Wenkert

No início da década de 70, o Prof. Wenkert preferiu cursos de síntese de terpenos e de outras classes de produtos naturais na UNICAMP. Desde 1969 esses cursos eram organizados na UFRRJ pelo Prof. Otto R. Gottlieb e foram ministrados por Wenkert na UFRRJ. Os cursos da UFRRJ eram voltados para a química de produtos naturais e abrangiam desde a espectrometria de massas e outros métodos físicos à síntese de produtos naturais e ecologia química, contaram também com a colaboração dos Profs. Keith Brown e Paul Baker (do então CPPN-RJ).¹⁷

Foi o Prof. Otto Richard Gottlieb, Coordenador do Programa de Pós-graduação em Química da UFRRJ, quem convidou o Prof. Wenkert a colaborar com o programa da UFRRJ entre 1969 e 1973. Além de as discussões científicas sobre produtos naturais, síntese

orgânica e RMN, o Prof. Wenkert ministrou duas disciplinas em nível de pós-graduação: Síntese Orgânica (Julho de 1971) e Avanços em Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (Julho de 1972). Data desta época a fotografia (Figura 5),¹⁸ gentilmente cedida pelo Prof. Raimundo Braz Filho, onde aparecem os professores Braz-Filho, Gottlieb e Wenkert. Recentemente, o Prof. Raimundo Braz Filho escreveu uma passagem interessante sobre o Prof. Wenkert “Até esta época, o curso se dedicava exclusivamente à Química de Produtos Naturais, enquanto especialidade de Mestrado. Devemos, entretanto, destacar os cursos especiais que foram oferecidos durante os meses de julho dos anos de 1969 a 1973, coordenados pelo Prof. Otto, contando com a participação de docentes brasileiros e estrangeiros, ministrando e/ou assistindo disciplinas, além de alunos de pós-graduação e graduação (especialmente bolsistas de Iniciação Científica) da UFRRJ e de outras universidades brasileiras e estrangeiras. O elenco de disciplinas oferecidas abrangia a graduação, a pós-graduação e tópicos de fronteira do conhecimento em Química Orgânica e Química de Produtos Naturais, além de seminários de pesquisa e conferências, numa programação intensa, ajustada e eficiente, sobrando ainda espaço noturno para as confraternizações, quando o Prof. E. Wenkert que adorava tais encontros, se rendia a um único copo de cerveja”.¹⁹



Figura 5. Otto Gottlieb (à esquerda), Raimundo Braz-Filho (centro), E. Wenkert, professor da Universidade da Califórnia (Departamento de Química)

Roberto Ribeiro da Silva, químico formado em 1965 pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), foi admitido na Universidade de Indiana por indicação da sua orientadora de iniciação científica, Prof^a. Marília Ottoni da Silva Pereira do Departamento de Química da UFMG, que fez seu doutoramento sob a supervisão do Prof. Otto R. Gottlieb. Roberto Ribeiro da Silva defendeu, em 1968, sua dissertação de mestrado intitulada “Copper catalysed decomposition of diazoketones”, que somente foi publicada em 1982.²⁰ Posteriormente, em 1976, obteve seu título de doutor pela Universidade de São Paulo com a tese “Fotodecomposição de Betacetofosforanas”, orientada pelo Prof. Vicente Guilherme Toscano. Atualmente Roberto Ribeiro da Silva é Professor Associado 3 da Universidade de Brasília, atuando na área de Ensino de Química, com ênfase nos seguintes temas: formação e educação continuada de professores, experimentação no ensino de Química e formação de conceitos científicos.

A colaboração do Prof. Wenkert com o Prof. Gottlieb envolveu muitos alunos, mas também docentes. Dois destes docentes, ambos da área de produtos naturais foram: o Prof. Raimundo Braz-Filho (Professor Emérito da UFRRJ e da UENF e Professor *Honoris causa* da UFC)²¹ e a Prof^a. Alaíde Braga de Oliveira (Professora Emérita da UFMG).

O Prof. Raimundo Braz Filho e os coautores brasileiros Francisco

José de Abreu Matos e Maria Iracema Lacerda Machado Madruga publicaram em colaboração com o Prof. Wenkert juntamente com outros membros da sua equipe, David W. Cochran, Hugo E. Gottlieb e Edward W. Hagaman, um artigo em *Helvetica Chimica Acta* sobre a aplicação de RMN ¹³C na elucidação estrutural de alcaloides iboga, onde se destacam também deduções importantes envolvendo as estereoquímicas relativas (e.g.) dos átomos de carbono CH-20 da coronaridina e di-hidrocatarantina e CH-19 hidroxilado em heineanina e *epi*-heineanina (Figura 6). As diferenças significativas reveladas pelos deslocamentos químicos dos átomos de carbono localizados nas posições α , β e γ (efeito protetor) em relação aos pares epiméricos permitem distingui-los com relativa facilidade.²¹

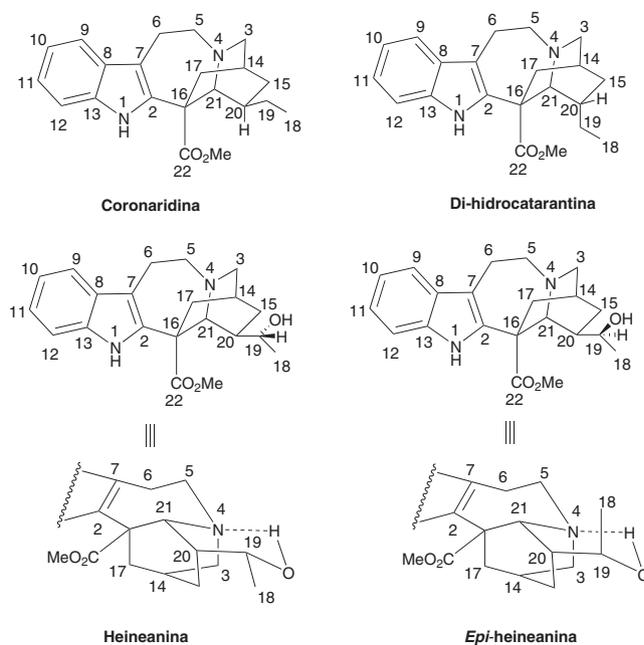


Figura 6. Alguns exemplos de alcaloides iboga elucidados pelo Prof. Raimundo Braz-Filho e coautores

A Prof^a. Alaíde publicou em colaboração com o Prof Wenkert um artigo na revista *Phytochemistry* sobre a espécie *Emmotum nitens* (Benth.) Miers, família Icacinaceae, uma planta arbórea que cresce nos arredores de Diamantina (MG) e da qual foram isoladas quatro terpenos cristalinos com a designação geral de emmotina (Figura 7).²² A Prof^a. Alaíde Braga é atualmente Professora Emérita da Universidade Federal de Minas Gerais e seus principais interesses científicos são a quimiotaxonomia de espécies vegetais da família Bignoniaceae e a investigação de plantas de uso tradicional na medicina popular.

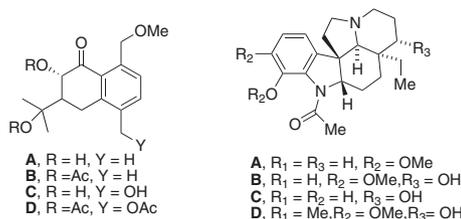


Figura 7. Terpenos de *Emmotum nitens* (Benth.) Miers e alcaloides de *Microplumeria anomala*

Em 1983, Arnaldo Felisberto Imbiriba da Rocha, professor da Universidade Federal do Amazonas, ex-orientado e colaborador do Prof. Gottlieb, foi realizar um pós-doutorado com o Prof. Wenkert sobre o estudo da composição química de *Microplumeria anomala*,

planta nativa da região amazônica. Neste trabalho foram isolados quatro novos alcaloides indólicos (Figura 7).²³ O Prof. Imbiriba, como era conhecido, foi pioneiro no ensino de química e pesquisa em fitoquímica na Amazônia, iniciando seus estudos da década de 60 no INPA e, posteriormente na Universidade Federal do Amazonas (UFAM) onde foi um dos pilares na criação dos cursos de graduação e pós-graduação. Como reconhecimento ao seu trabalho, recebeu da UFAM o título de Professor Emérito. O Prof. Imbiriba faleceu no dia 18 de novembro de 2011,²⁴ deixando um enorme legado acadêmico-científico e de amigos que nunca esquecerão seu jeito amável de ser.

Entre 1974 e 1975, a Engenheira Química Nidia Franca Roque foi para Universidade de Rice, como bolsista da FAPESP, fazer um pós-doutoramento com o Prof. Wenkert. Não há certeza de que ela tenha escolhido o Prof. Wenkert ou se sua ida para a Universidade de Rice foi sugestão do Prof. Gottlieb. Conforme informado pela Prof.^a Nidia “fui para a Rice University, para onde o Wenkert tinha acabado de se instalar e ganho um XL-100 da Varian. Fui para fazer síntese e ao chegar lá mudei o meu plano para estudos de RMN de ¹³C, pois achei além de mais interessante ser mais útil para o laboratório. O Prof. Wenkert foi muito importante na minha formação, cordial, afável, mas rígido nas suas cobranças. Tenho dois artigos sobre RMN com ele.” Continuando diz: “considero o Prof. Wenkert não só um grande pesquisador, como um grande professor e acima de tudo de uma ética e comprometimento humano enormes”. Utilizando o RMN como ferramenta, Nidia Roque realizou excelentes estudos de espectroscopia de RMN de ¹³C de diversos diterpenos tetracarbociclos e triterpenos (Figura 8).^{25,26} Na mesma época, 1975-1976, José Rego de Sousa realizou um pós-doutorado com Prof. Wenkert. O Prof. José Rego é Professor Titular, aposentado, da UFMG. Ele foi o primeiro aluno de mestrado matriculado no Curso de Pós-Graduação em Química da UFMG, em meados de 1967, e defendeu a sua dissertação de mestrado em 21/11/1969. Foi também o primeiro doutor em química da UFMG, tendo defendido a sua tese de doutoramento em 09/01/1973.²⁷ Seu trabalho no grupo do Prof. Wenkert envolveu o tema recorrente oxidociclopropanos em síntese orgânica. Neste trabalho foi estudado o comportamento incomum de vários 1-alcóxi-espiro[2,5]octanas por pirólise (Figura 8).²⁸

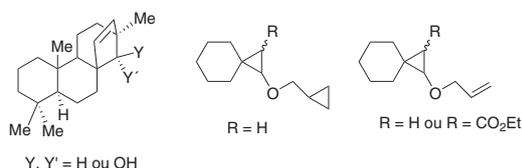


Figura 8. Diterpenos tetracarbociclos e 1-alcóxi-espiro[2,5]octanas

O Prof. Tanus Jorge Nagem foi contemporâneo no pós-doutorado, em parte, da Prof.^a Nidia na Universidade de Rice entre 1974 e 1975. Apesar de não saber com exatidão quem lhe indicou para trabalhar no grupo do Wenkert, ele acha que foi seu orientador de doutorado Prof. Otto Gottlieb. Seu trabalho abrangiu a síntese envolvendo a condensação de acetilendicarboxilato de metila com furano numa condensação *exo-exo* e posteriores transformações do aduto formado. O Prof. Tanus afirmou que o Prof. Wenkert foi muito importante para a Química no Brasil. Nas suas palavras: “Dr. Wenkert muito contribuiu para o desenvolvimento da pesquisa no Brasil abrindo vagas para professores e estudantes brasileiros. À minha época se encontravam lá fazendo doutoramento o filho do Prof. Otto Gottlieb que hoje, me parece se encontra em Jerusalém. Também estavam lá a Nidia Roque fazendo pos-doc”. O filho do Prof. Otto a que ele se refere é o Prof. Hugo Emilio Gottlieb, que após seu doutorado no grupo do Prof. Wenkert tornou-se membro Departamento de Química na Universidade de Bar Ilan em Israel.

Um detalhe que mais chamou atenção do Prof. Tanus durante a sua estadia no grupo do Prof. Wenkert foi sua dedicação ao desenvolvimento dos trabalhos sob sua supervisão: “Sempre com a ‘canequinha de café à mão entrava no laboratório, dirigia-se a mim e me dizia: Let’s talk in chemistry (sic) e acompanhava todo o desenvolvimento de meu trabalho me orientando sempre...”. O Prof. Tanus é Professor titular aposentado na Universidade Federal de Viçosa e Professor Associado III ativo da Universidade Federal de Ouro Preto, onde ocupa o cargo de Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-graduação em seu segundo mandato consecutivo (2005-2013). Tem experiência na área de Produtos Naturais com atividades farmacológicas com ênfase em Farmácia.

Também por indicação do Prof. Otto Gottlieb, Afrânio Aragão Craveiro foi para Universidade de Indiana realizar seu doutorado em química orgânica. Afrânio Craveiro defendeu, em 1974, sua tese intitulada “Synthetic Approaches to the cantharidin, bourbonene and acoradiene skeletons”. Nas palavras do Prof. Afrânio “O Prof. Wenkert além de excelente orientador e químico de grande renome, foi para mim um grande apoio no meu trabalho de doutorado. Concedeu-me bolsa de Teaching Assistantship, o que permitiu complementar a parca bolsa recebida do Brasil e permitiu também o acúmulo de experiência ao ensinar nos cursos de graduação da Universidade de Indiana. Ao nos mudarmos para a Rice University no Texas, onde completei o ano final de PhD, fui nomeado Research Assistantship, ou seja, Pesquisador Associado daquela Universidade. O Prof. Wenkert era também um grande papo e costumava confraternizar com todos os seus alunos e pós-docs em memoráveis festas na sua residência. No trabalho era por demais exigente, e cobrava de todos semanalmente o avanço do trabalho, no laboratório e nos seminários à noite, orientando os passos da semana seguinte. A convivência com ele foi para mim, além do título, uma grande lição de vida”.

O Prof. Afrânio é Professor Emérito aposentado da Universidade Federal do Ceará e foi responsável pela criação do Laboratório de Produtos e o PADETEC, além de ter participado ativamente da elaboração de políticas em ciência e tecnologia no país. Do seu trabalho de doutorado foram publicados dois artigos: um sobre ciclobutanolactonas e outro sobre a síntese total dos produtos naturais (+)- α -cuparenona e (+)- β -vetivona, via oxidociclopropanos (Figura 9).⁵

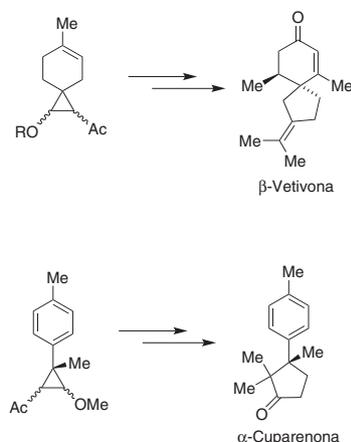
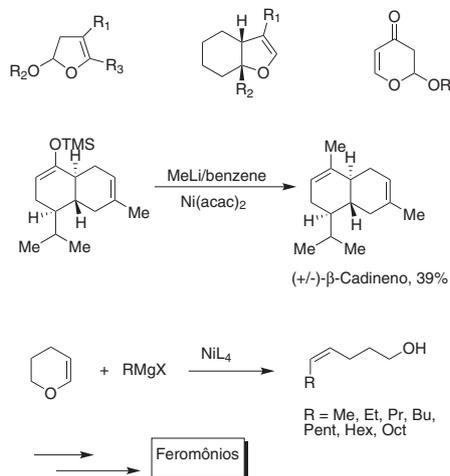


Figura 9. Esquema geral de síntese dos produtos naturais (+)- α -cuparenona e (+)- β -vetivona

Em 1980, o aluno de mestrado Vitor Francisco Ferreira foi indicado pelo Prof. Walter B. Mors, fundador do Núcleo de Pesquisas em Produtos Naturais (NPPN-UFRJ), para cursar o doutorado na Universidade da Califórnia em San Diego, para onde o Prof. Wenkert acabara de se mudar. Em 1984, o Prof. Vitor Ferreira defendeu sua tese de doutorado sob o título “Diazomalonaldehyde Chemistry”.

Neste trabalho procurou resgatar a química de diazocompostos para a síntese de pironas, di-hidrofuranos e pirróis (Esquema 4), preparados via decomposição do diazo por metais de transição na presença de compostos enólicos.³⁰ Também se envolveu no desenvolvimento de métodos sintéticos,³¹ incluindo aplicação de acoplamentos cruzados utilizando níquel e alcóxidos, que são metodologias que antecederam o grande desenvolvimento da química dos acoplamentos cruzados.^{32,33} Estas metodologias foram usadas pelo grupo do Prof. Wenkert em diversas sínteses (Esquema 4), entre as quais a do monoterpene γ -cadineno e diversos feromônios lineares com uma ligação dupla *cis* (ex. muscalure). Atualmente Vitor Ferreira é Professor Titular do Departamento de Química Orgânica da Universidade Federal Fluminense e membro Titular da Academia Brasileira de Ciências.



Esquema 4. Pironas, di-hidrofuranos, síntese de β -cadineno e feromônios

Não foram somente as orientações de brasileiros que envolveram a trajetória do Prof. Wenkert no Brasil. Ele também foi responsável pela vinda de pesquisadores para o país que se tornaram lideranças na Química e ajudaram no seu crescimento. O Prof. Peter Bakuzis foi um deles. O Prof. Bakuzis obteve seu doutorado em 1969, na Universidade de Indiana com a tese “*1-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-6-one and Related Compounds*” sob a orientação do Prof. E. Wenkert. Sua tese rendeu diversas publicações em revistas de alto impacto científico.^{34,35} Entre estas publicações destacam-se as sínteses e usos de ciclobutanonas como modelo para a preparação de sesquiterpenos (Figura 10)^{36,37} e estudos do rearranjo de homo-Favorskii.³⁸

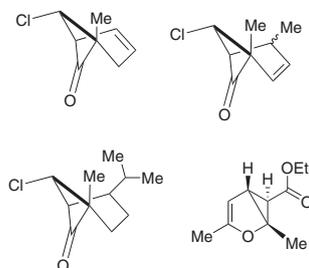


Figura 10. Algumas ciclobutanonas sintetizadas por Wenkert e Bakuzis

O Prof. Bakuzis foi para a UnB, em setembro de 1970, por indicação do Prof. Wenkert. Ele poderia ter ido para a Universidade Estadual de Campinas ou para o Instituto Militar de Engenharia no RJ, mas escolheu a UnB por achar que a Química teria maior desenvolvimento naquela universidade.³⁹ Ao chegar a Brasília foi recepcionado pela Prof^a. Marinalva que, mais tarde, se tornaria sua esposa. O Prof. Bakuzis teve importante papel no desenvolvimento

da síntese orgânica no Brasil, sendo o organizador de um encontro informal de químicos orgânicos sintéticos em Brasília que, posteriormente, resultou no prestigiado encontro bianual “*Brazilian Meeting in Organic Synthesis*”. A sua colaboração com o Prof. Wenkert não se encerrou em 1978. Ele, posteriormente, foi para a Universidade de Rice em Houston, juntamente com sua esposa Marinalva L. F. Bakuzis, que também lá trabalhou durante 6 meses, sob a supervisão do Prof. Wenkert, na síntese de oxociclopentenila.⁴⁰ Em 1982, o Prof. Bakuzis indicou ao Prof. Wenkert sua ex-aluna de mestrado Tamis Darbre para o doutorado na Universidade de Rice. Atualmente, ela é professora de Química Orgânica no Departamento de Química & Bioquímica na Universidade de Berna na Suíça.

Muitos anos se passaram desde o início da jornada do Prof. Wenkert, em 1961, no Brasil. Muitas foram as suas contribuições para a formação de pessoas que acabaram se tornando líderes em pesquisa nas suas instituições. Alguns de seus colaboradores e amigos faleceram, como o Prof. Otto R. Gottlieb, seu principal colaborador no Brasil.

Todos que conviveram com o Prof. Wenkert (Figura 11) ainda têm nos corações muitas saudades dos tempos de convivência. Com certeza o Brasil tem muito a agradecer a este eminente cientista que veio diversas vezes ao país e levou muitas pessoas para os EUA para trabalharem em seu grupo, em uma época em que a Química brasileira não tinha a pujança de hoje. A única coisa a fazer é agradecer ao Prof. Wenkert por tudo que realizou pela Química do Brasil.



Figura 11. Prof. Ernest Wenkert em sua residência em 1983

CONCLUSÃO

Apesar dos resultados excelentes que alcançaram para a Química de Produtos Naturais no Brasil, a colaboração científica estabelecida entre os Professores Otto Gottlieb e Ernest Wenkert foi apenas uma entre as muitas feitas por Gottlieb com renomados pesquisadores do exterior. É uma ponta o iceberg do que Gottlieb fez pela química brasileira. Um livro seria muito pouco para descrever a obra e a importância deste gigante da química de produtos naturais. Sua importância pode ser resumida no trecho publicado por Meneghini em 1991: “*Gottlieb providenciou a vinda de professores estrangeiros como o Prof. Jaswant R. Mahajan*”. “*Em verdade o Prof. Gottlieb pode ser considerado o maior nome em química de produtos naturais da América Latina. Gottlieb foi indicado em 1999 ao Prêmio Nobel por seus estudos sobre a estrutura química das plantas, que permitem analisar o estado de preservação de vários ecossistemas. A indicação foi feita oficialmente pelo polonês naturalizado norte-americano Roald Hoffmann, que recebeu o Nobel de Química em 1981. Além do mais, foi um dos principais responsáveis por formar as bases da fitoquímica no país e para o desenvolvimento da sistemática*

bioquímica e, no ano de 2000, em seu octogésimo aniversário, foi homenageado pelo periódico "Phytochemistry" com a publicação de um fascículo especial em comemoração.⁷⁴¹

O Prof. Wenkert é coautor do artigo mais citado do Prof. Otto Richard Gottlieb na literatura. Ele foi publicado, em 1976, na revista *Phytochemistry* e versa sobre RMN C¹³ de neolignanas.⁴²

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram para este trabalho. Alguns estão mencionados no texto, mas gostaríamos de agradecer à Direção da Embrapa e ao Pesquisador Humberto Bizzo pela cópia do livro de assinaturas e ao Prof. Eufrânio N. da Silva Junior por terem ajudado a encontrar alguns pesquisadores da UFMG que trabalharam com o Prof. Ernest Wenkert.

REFERÊNCIAS E NOTAS

- Dauben, H. J.; Wenkert, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2074.
- Curini, M.; Epifano, F.; Marcotullio, M. C.; Rosati, O.; Guo, M.; Guan, Y. S.; Wenkert, E.; *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 330.
- Demarco, P. V.; Farkas, E.; Doddrell, D.; Mylari, B. L.; Wenkert, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5480.
- Wasserman, H. H.; Berson, J. A.; Hendrickson, J. B.; Kemp, D. S.; Wenkert, E.; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10253.
- Wenkert, E.; Buckwalter, B. L.; Craveiro, A. A.; Sanchez, E. L.; Sathe, S. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1267.
- http://www.canalciencia.ibict.br/notaveis/livros/ricardo_ferreira_62.html, acessada em Janeiro 2012.
- Cagnin, M. A. H.; *Quim. Nova* **1994**, *17*, 258.
- Gilbert, B.; comunicação pessoal.
- Bizzo, H. R.; Hovell, A. M. C.; Rezende, C. M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 588.
- Cópia gentilmente cedida por Humberto R. Bizzo com autorização da Embrapa.
- O Prof. Sanger recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1958, conjuntamente com Walter Gilbert, por ter determinado a estrutura molecular da insulina e recebeu um segundo Prêmio Nobel de Química em 1980, junto com Paul Berg, por seus estudos sobre o DNA.
- Campello, J. P.; *MSc Dissertation*, Universidade de Indiana, Estados Unidos, 1966.
- Airoidi, C.; *Quim. Nova* **1987**, *10*, 34.
- Sierra, M. G.; *Arkivoc* **2003**, *Editorial*, 1.
- Fonseca, S. F.; Campello, J. P.; Wenkert, E.; Chang, C. J.; *Phytochemistry* **1975**, *14*, 243.
- Wenkert, E.; Marsaioli, A. J.; Moeller, P. D. R.; *J. Chromatogr. A* **1988**, *440*, 449.
- Informação fornecida pelo Prof. Sebastião F. Fonseca (UNICAMP).
- <http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8&edicao=68&id=860>, acessada em Janeiro 2012.
- http://www.uff.br/sbqrio/download/otto_depoimentoalunos.pdf, acessada em Janeiro 2012.
- Wenkert, E.; Davis, L. L.; Mylari, B. L.; Salomon, M.; Silva, R. R.; Shulman, S.; Warnet, R. J.; Ceccherelli, P.; Curini, M.; Pellicciari, R.; *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3242.
- Wenkert, E.; Cochran, D. W.; Gottlieb, H. E.; Hogaman, E. W.; Braz-Filho, R.; Abreu Matos, F. J.; Madruga, M. I. L. M.; *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2437.
- Oliveira, A. B.; Fernandes, M. L. M.; Gottlieb, O. R.; Hagaman, E. W.; Wenkert, E.; *Phytochemistry* **1974**, *13*, 1199.
- Luz, A. I. R.; da Rocha, A. I.; Porter, B.; Wenkert, E.; *Phytochemistry* **1983**, *22*, 2301.
- <http://portal.ufam.edu.br/index.php/todas-as-noticias/2754-pesaramaldo>, acessada em Março 2012.
- Roque, N. F.; Ferreira, Z. S.; Gottlieb, O. R.; Wenkert, E.; *Rev. Latino-amer. Quim.* **1978**, *9*, 25.
- Duc, D. K. M.; Fetizon, M.; Lazare, S.; Grant, P. K.; Nicholls, M. J.; Lian, H. T. L.; Francis, M. J.; Poisson, J.; Bernassay, J. -M.; Roque, N. F.; Wovkulich, P. M.; Wenkert, E.; *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2371.
- <http://www.s bq.org.br/ingles/newsletter.php?id=741>, acessada em Março 2012.
- Wenkert, E.; Sousa, J. R.; *Synth. Commun.* **1977**, *7*, 457.
- Wenkert, E.; Craveiro, A. A.; Sanchez, E. L.; *Synth. Commun.* **1977**, *7*, 85.
- Wenkert, E.; Ananthanarayan, T. P.; Ferreira, V. F.; Hoffmann, M. G.; Kim, H. S.; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4975.
- Wenkert, E.; Angell, E. C.; Ferreira, V. F.; Michelotti, E. L.; Piettre, S. R.; Sheu, J. -H.; Swindell, C. S.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2343.
- Wenkert, E.; Ferreira, V. F.; Michelotti, E. L.; Tingoli, M.; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 719.
- Fringuelli, F.; Pizzo, F.; Taticchi, A.; Ferreira, V. F.; Michelotti, E. L.; Porter, B.; Wenkert, E.; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 890.
- Wenkert, E.; Bakuzis, P.; Haviv, F.; *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2092.
- Wenkert, E.; Bakuzis, P.; Dynak, J. N.; Swindell, C. S.; *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 11.
- Wenkert, E.; Bakuzis, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1617.
- Erman, W. F.; Treptow, R. S.; Bakuzis, P.; Wenkert, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 657.
- Wenkert, E.; Bakuzis, P.; Baumgarten, R. J.; Leicht, C. L.; Schenk, H. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3208.
- Bakuzis, P.; comunicação pessoal.
- Wenkert, E.; Bakuzis, M. L. F.; Buckwalter, B. L.; Woodgate, P. D.; *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 533.
- Meneghini, R.; *Ciência e Cultura* **1991**, *43*, 345.
- Wenkert, E.; Gottlieb, H. E.; Gottlieb, O. R.; Pereira, M.; Formiga, M. D.; *Phytochemistry* **1976**, *15*, 547.