

Alguns aspectos químicos do odor

FERNANDA M. C. PEIXOTO*

A geometria das moléculas que constituem um composto, é a principal característica responsável pelo odor por ele exalado. O sistema olfativo é constituído por células receptoras de vários tipos. Cada uma representa um odor distinto, possuindo tamanho e forma específicos. As moléculas odoríferas, com a sua geometria própria, encaixam nestes receptores permitindo assim que o seu odor seja sentido. Se uma molécula encaixar apenas num receptor, esta exalará um odor primário, mas se encaixar ao mesmo tempo em vários receptores, libertará um odor mais complexo. É possível através de combinações adequadas sintetizar qualquer odor. O cheiro provocado pelo corte de um alho ou de uma cebola, deve-se à existência de compostos de enxofre nestes bolbos. Os compostos extraídos de um alho e de uma cebola dependem das condições de extracção e são usados desde a antiguidade na prevenção e cura de várias doenças.

culas com cheiros característicos, aumenta consideravelmente a intensidade do seu odor;

— os odores fortes estão associados em geral, a cadeias de quatro a oito átomos de carbono nas moléculas de certos alcoois, aldeídos e compostos de enxofre;

— dois isómeros ópticos têm cheiros diferentes;

— no benzeno, mudando a posição de um grupo de átomos, associado ao anel, modifica-se o cheiro do composto;

— se a molécula for muito grande, os átomos podem ser reordenados consideravelmente sem se alterar o seu cheiro.

Com estas descobertas os químicos concluíram que o factor determinante do odor da substância, deveria ser a sua forma geométrica no seu todo e não detalhes relativos à sua composição e estrutura.

Em 1949, surgiu uma teoria para explicar o funcionamento do sistema

olfativo. Segundo esta teoria, este sistema é composto por células receptoras de tipos diferentes. Cada uma representa um odor distinto e as moléculas odoríferas produzem os seus efeitos encaixando nestas células. Esta é uma aplicação do modelo "chave/fechadura", conceito que provou ser útil na explicação da interacção das enzimas com os seus substratos.

Verificou-se que determinados odores são reconhecidos com muito mais frequência do que outros, surgindo por isso uma classificação em primários e secundários. Por exemplo, foram encontrados mais de cem compostos com cheiro a cânfora e cerca de meia dúzia, com cheiro a óleo de cedro. Isto sugere que o primeiro seja primário e que o segundo seja secundário.

Por este teste de frequências, foi possível seleccionar sete odores que se tomam como primários:

A partir destes sete odores primários, poderia obter-se qualquer outro

ESTEREOQUÍMICA DO ODOR

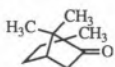

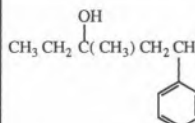
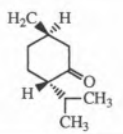
A percepção do cheiro baseia-se na geometria das moléculas. O nariz diferencia facilmente os cheiros através de um receptor adequado, que existe nos terminais dos nervos olfativos. Se forem estimulados por moléculas odoríferas, estes enviam sinais ao bolbo olfativo e daí ao cérebro, onde estes são integrados e interpretados em termos de carácter e intensidade.

Para que uma substância produza cheiro, deve possuir determinadas propriedades: volatilidade, solubilidade em água (uma substância totalmente insolúvel em água não atingirá os terminais do nervo olfativo) e solubilidade em lípidos (permitindo-lhe penetrar os terminais do nervo olfativo através das camadas de lípidos que fazem parte da membrana de cada célula).

Foram sintetizados vários compostos na tentativa de descobrir o mecanismo do odor, tendo sido feitas algumas descobertas importantes:

— a adição de uma ramificação a uma cadeia de átomos de carbono, em molé-

QUADRO 1

Odor	Exemplo	Substância familiar	Estrutura
Canforoso	Cânfora	Naftalina	
Almiscarado	Pentadecanolactona	Óleo de raiz de angélica	
Floral	1-fenil-3-metil-3-pentanol	Rosas	
Hortelã-pimenta	<i>l</i> -mentona (levógiro)	Rebuçados de hortelã	
Etéreo	1,2-dicloroetano	Produtos de limpeza a seco	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Pungente	Ácido fórmico	Vinagre	HCOOH
Pútrido	Butiltiol	Ovo choco	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

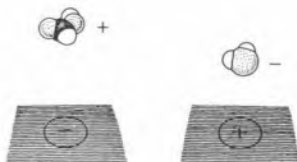
conhecido juntando-os em determinadas proporções.

Uma vez que há sete odores primários, deverá haver sete espécies diferentes de receptores olfactivos no nariz. Cada receptor aceitará uma molécula de configuração apropriada tal como uma ficha encaixa numa tomada. No entanto, algumas moléculas são capazes de encaixar em dois ou mais receptores diferentes e neste caso a molécula terá um cheiro mais complexo.

Para estudar as formas dos receptores, começou-se por examinar as fórmulas estruturais dos compostos canforosos, construindo os modelos das suas moléculas. Concluiu-se que tinham forma esférica e verificou-se que o receptor para este odor possuía forma semi-esférica. Estudos feitos em relação a outros odores primários, permitiram concluir que o cheiro almiscarado é devido a moléculas em forma de disco; o odor floral é causado por moléculas que têm forma de um disco com uma cauda flexível (como um papagaio de papel); o odor hortelã-pimenta é produzido por moléculas com forma de cunha e com um grupo de átomos polarizados electricamente, capazes de formar uma ligação de hidrogénio e o odor etéreo é devido a moléculas com forma de ponteiro. Em cada um destes casos os receptores têm forma e tamanho correspondentes (fig. 1):

Os odores pungente e pútrido, parecem ser excepção a esta interpreta-

ção. O importante nestes dois casos, é a carga da partícula que vai penetrar no receptor: o cheiro pungente é produzido por compostos cujas partículas odoríferas têm carga positiva e o odor pútrido é causado por aquelas que têm excesso de electrões (Fig. 2):



Pelo que atrás foi dito, a partir de uma fórmula molecular, deveremos ser capazes de prever o seu odor: se uma molécula preencher apenas um receptor de forma e tamanho determinado, deverá apresentar um odor primário na sua forma pura; se a molécula encaixar em vários tipos de receptores, terá um odor composto pelos odores em cujos receptores encaixa. Se nesta molécula houver a substituição de um grupo, que a impeça de encaixar num dos receptores anteriores, para passar a encaixar noutro, deverá apresentar um cheiro diferente. Podemos pensar então que, através dos odores primários, é possível sintetizar um odor complexo.

Descobriu-se que os produtos químicos que exalam odor a óleo de sândalo, que não era considerado primário, tinham formas que se ajustavam aos

receptores para os odores canforoso, almiscarado, floral e hortelã-pimenta. Foram tentadas várias combinações destes quatro odores primários para obter o óleo de sândalo e depois de muitas tentativas, produziu-se uma mistura que possuía realmente o cheiro deste óleo.

Apesar do que foi dito, deve ter-se em atenção que a relação entre a estrutura molecular dos osmóforos e a sua qualidade olfactiva é um problema ainda não completamente esclarecido. Os próprios mecanismos da percepção olfactiva estão ainda longe de estar compreendidos.

A QUÍMICA DO ALHO E DA CEBOLA

O cheiro, intenso e desagradável provocado pelo corte de um alho ou de uma cebola, deve-se aos compostos de enxofre neles existentes. O grande interesse pela química do alho e da cebola deve-se não só ao cheiro que estes exalam, mas também às suas aplicações clínicas.

O alho e a cebola são membros da família dos lírios. Os seus nomes botânicos são *Allium sativum* e *Allium cepa*. *Allium* deriva da palavra Celta, "all", que significa pungente. Tanto um como outro, eram plantas cultivadas na antiguidade e as suas origens vêm da Ásia Central.

Há milhares de anos, o alho e a cebola fizeram parte da medicina popular. Um papiro médico egípcio, datado de cerca de 1550 anos a. C., descreve mais de oitocentas formas de terapêutica das quais, vinte e duas caracterizam o alho

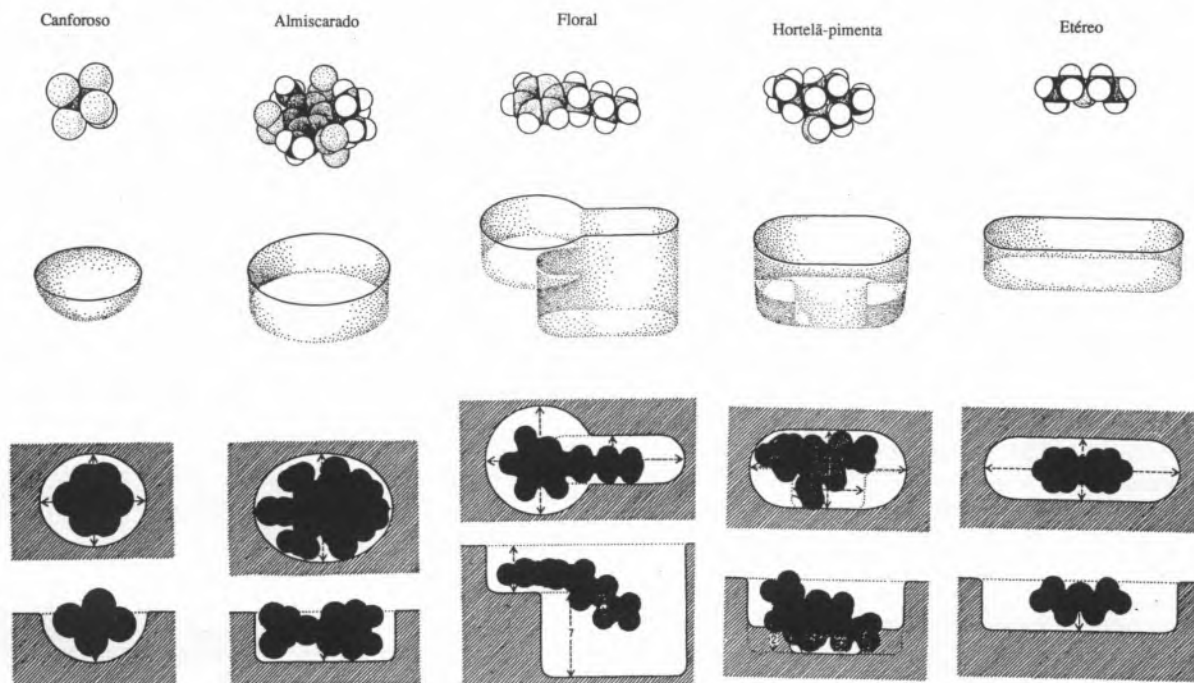


Fig. 1

como um remédio eficaz para uma variedade de doenças, tais como problemas de coração, dores de cabeça e tumores.

Não eram só os egípcios que atribuíam grande valor aos seus efeitos medicinais:

- O naturalista romano Plínio o Antigo, descreveu numerosos usos terapêuticos tanto para o alho como para a cebola.
- Dioscórides, médico chefe do exército romano, no primeiro séc. d. C. receitou o alho como provocador de vômitos para expelir parasitas.
- Durante os primeiros jogos Olímpicos na Grécia, o alho foi ingerido como estimulante.
- Na Índia o alho tem sido utilizado como loção anti-séptica para lavar feridas e úlceras.
- Na China, o chá de cebola tem sido recomendado para a febre, dor de cabeça, cólera e desintéria.
- Em 1721, diz a história, quatro criminosos condenados foram recrutados para enterrar os mortos durante a praga de Marselha. Verificou-se que estes homens estavam imunes à doença. O seu segredo estava numa bebida que eles preparavam que consistia em vinho com alho esmagado.
- Em 1958, Louis Pasteur referiu que o alho é anti-bacteriano e mais recentemente Albert Schweitzer utilizou o alho, em África, para o tratamento da desintéria.
- Nas duas Guerras Mundiais, o alho foi utilizado como anti-séptico para prevenir a gangrena.
- Investigações de laboratório mostram que o sumo de alho diluído inibe o crescimento de bactérias.
- Na Índia, publicaram-se os resultados de um estudo de epidemias em três populações que consumiam quantidades diferentes de alho e de cebola. Verificou-se que o grupo dos que não consumiam alho e cebola, apareceu num curto intervalo de tempo com coágulos sanguíneos.

Muitos trabalhos de investigação foram efectuados, na tentativa de interpretar os efeitos do alho e da cebola.

Um dos primeiros estudos químicos foi realizado em 1844 pelo físico alemão, Theodor Wertheim. Wertheim colocou alho em água a ferver e através de uma destilação conseguiu pequenas quantidades de um óleo de alho. Da destilação deste óleo obtiveram-se algumas substâncias voláteis com cheiro intenso. Foi proposto, por este cientista, o nome alilo (allyl-alho) para o grupo de hidrocarbonetos existente no alho e sulfureto de alilo para as subs-

tâncias voláteis. Há muitos compostos com o grupo alilo, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, que apresentam um odor forte.

Em 1892, outro investigador alemão, o químico F. W. Semmler, conseguiu retirar por cada kg de alho, 1 ou 2g de um óleo mal cheiroso. Este óleo continha em grande quantidade uma substância chamada dialildissulfureto, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, e em menor quantidade, dialiltrissulfureto e dialiltrassulfureto (eq. a).

Mais tarde, em 1944, J. Cavallito e os seus colegas em N.Y., descobriram que os compostos de enxofre extraídos do alho e da cebola dependem das condições de extracção. Cavallito utilizou alcool etílico como solvente, à temperatura ambiente, e obteve uma substância de fórmula química $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$, a alicina (eq. b).

Provou-se que esta substância era anti-bacteriana e fungicida, sendo até mais forte do que a penicilina ou a sulfaguanidina contra *B. typhosus*. A alicina é um líquido quimicamente instável, sem cor e explica melhor do que o dialildissulfureto, o cheiro do alho. Apesar da alicina ser a responsável pelo cheiro do alho, um bolbo intacto não exala qualquer cheiro.

Em 1948, Arthur Stoll e Ewald Seebeck, explicaram como é que a alicina se desenvolve no alho: o corte ou esmagamento dá origem a uma enzima chamada aliinase que actua numa substância sem cheiro, a aliina, que constitui cerca de 24% do peso de um bolbo de alho. A aliina pode ser extraída do alho em condições suaves (eq. c).

Sob a influência da aliinase, a aliina decompõe-se em ácido 2-propenossulfénico (fig. 2).

Paralelamente ao interesse pela química do alho, havia também o interesse pela química da cebola. Os compostos de enxofre extraídos da cebola, também dependem das condições de extracção. A destilação por arrastamento de vapor, liberta um óleo que contém propanal e dipropildissulfureto (eq. d);

Utilizando como solvente freon misturado com água, à temperatura de 0°C, obtém-se o factor lacrimogénio, em que predomina o isómero *syn* (eq. e).

Em 1961, o bioquímico finlandês Artturi Virtanen mostrou que as cebolas contêm sulfóxido de trans(+)-S-(1-propenil)-L-cisteína que é um isómero posicional da aliina. A sua estrutura difere apenas na posição da dupla ligação (eq. f).

Esta substância (P.F.L.) é o

precursor do factor lacrimogénio. Tal como a aliina, no alho, também pode ser extraído da cebola em condições suaves (eq. g).

A enzima aliinase da cebola, converte-o no factor lacrimogénio ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S O}$) que é a substância que faz chorar as pessoas quando cortam uma cebola (eq. h).

Portanto, no alho, a aliinase converte a aliina em alicina que é o seu constituinte odorífero. Na cebola a enzima converte o precursor lacrimogénio (a) no factor lacrimogénio.

Muitos outros trabalhos de investigação foram realizados. Nestes, estudaram-se as reacções em que o metilmetanotiosulfinato, $\text{CH}_3\text{S(O)SCH}_3$, que é o homólogo mais simples da alicina, intervém. Este pode decompôr-se em ácido metanossulfénico e tioformaldeído. Pode também auto-condensar-se para produzir o 2,3,5-tritiahexanossulfóxido.

Mais tarde este trabalho provou ser importante na elucidação da estrutura e modo de formação das características antitrombóticas do alho. Na Venezuela produziram-se vários extractos de alho que foram particularmente activos na prevenção de coágulos de sangue. O extracto mais activo, tinha a fórmula química $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}$. Estabeleceu-se a estrutura deste composto, como sendo: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S(O)CH}_2\text{CH}=\text{CHSSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ e atribuiu-se-lhe o nome de ajoeno (ajo do espanhol, alho).

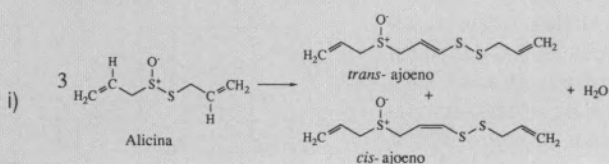
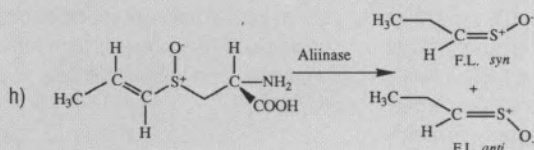
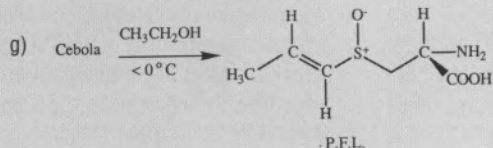
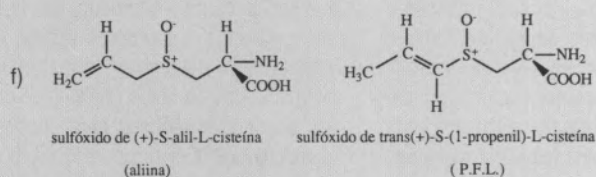
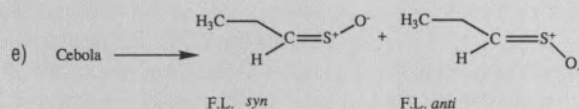
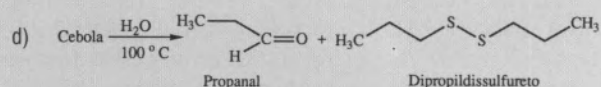
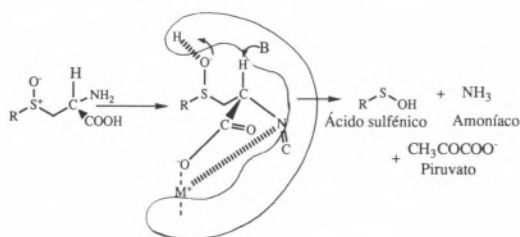
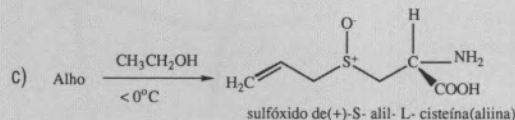
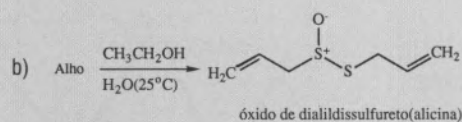
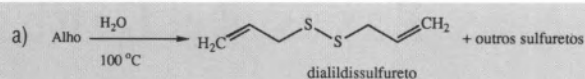
O primeiro trabalho na auto-condensação do metilmetanotiosulfinato sugeriu que o ajoeno se forma pela auto-condensação da alicina (eq. i)

Algumas experiências mostraram que o ajoeno como agente antitrombótico, é pelo menos tão forte como a aspirina. Certos estudos sugerem que o ajoeno actua pela inibição dos receptores de fibrinogénio nas plaquetas. Assim, haverá uma inibição dos grupos $-\text{SO}$ e $-\text{SS}-$ do ajoeno com grupos quimicamente complementares à superfície das plaquetas os quais podem ligar-se ao fibrinogénio.

A importância das propriedades químicas e biológicas do alho e da cebola é indiscutível e continuam a aparecer trabalhos sobre as suas propriedades anticoagulantes.

REFERÊNCIAS

- J. E. Amore, J.W. Johnston, Jr. and M. Rubin, *Organic Chemistry of Life*, Readings from Scientific American, W. H. Freeman and Company, San Francisco, nº 12 (1973) 94.



T. P. Coultate, *Food, The Chemistry of Its Components*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, (1989)175.

E. Bloch, *Sci. Amer.* **252**(3) (1985) 114.

Outras referências com interesse:

A. Holley, "La perception des odeurs", *La Recherche*, **6** (58) (1975) 629.

J. R. Whitaker, "Development of flavor, odor, and pungency in onion and garlic", *Adv. Food Res.*, **22** (1976) 73.

J. F. Carson, "Chemistry and Biological Properties of Onions and Garlic", *Food Rev. Int.*, **3** (1987) 71.

Fig. 3 - Se o radical R for o grupo alilo, o substrato é a aliina. Um cofator de fosfato de piridoxal actua no substrato de tal modo que forma, com a enzima, um complexo. A ligação inclui uma interação electrostática do substrato e um ião metálico (M^+). Um grupo básico, B, existente na enzima remove um próton do substrato e liberta-se ácido sulfénico (R-S-OH), amoníaco (NH_3) e piruvatos (CH_3COCO^-).

Y. Morimitsu, Y. Morioka and S. Kawakishi, "Inhibitors of Platelet Aggregation Generated from Mixtures of Allium Species..." *J. Agric. Food Chem.*, **40** (1992) 368.

Ruth Winter, *Le Livre des Odeurs*, Editions du Seuil, Paris, 1985.

Robert Tisserand, *Aromatherapy for Everyone*, Penguin Books, London, 1988.

Diane Ackerman, *A Natural History of Senses*, Random House, New York, 1990.

P. W. Atkins, *Molecules*, Scientific American Library, New York, 1990.

Perfumery. The Psychology and Biology of Fragrance, ed. by Van Toller and G. H. Dodd, Chapman and Hall, London, 1991.

W. C. Agosta, *Chemical Communication*, Scientific American Library, New York, 1992.

H. Boelens, H. G. Haring, H. J. Takken, "The influence of molecular structure on olfactive quality (a quantitative approach)", *Chem. Ind.*, 3rd January (1983).

E. Polak, "Is odour similarity quantifiable?", *Chem. Ind.*, 3rd January (1983).

S. S. Schiffman, "Future design of flavour molecules by computer", *Chem. Ind.*, 19th September, 1988.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço o apoio prestado durante a preparação deste trabalho aos Drs. Ana Maria Campos, Maria João Queiroz e Mário Rui Rebelo, do Departamento de Química da Universidade do Minho.

*Escola C+S de Tadim - 4º Grupo A - BRAGA