



CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

www.bassalo.com.br

Átomo e Molécula Quiral: A Química da Vida.

O **ácido tartárico** (AT) $[H_2C_4H_4O_6 (CHOH.COOH)_2]$, ácido obtido dos **tártaros**, que são depósitos que se formam na fermentação da uva, já era conhecido pelos antigos gregos e romanos na sua forma de sal de ácido de potássio - o **tártaro**: $KHC_4H_4O_6$. Contudo, somente no Século 18, o AT foi isolado como ácido livre pelo químico e farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). Uma segunda forma desse ácido, o **paratartárico** (APT), foi equivocadamente tomado como o ácido oxálico $[H_2C_2O_4 (HOOC.COOH)]$, em torno de 1819, pelo fabricante de vinho, o francês Paul Kestner. Mais tarde, em 1828, o químico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) mostrou que o APT apresentava a mesma composição química do AT, e deu-lhe então o nome de **ácido racêmico** (AR), que deriva da palavra latina **racemus**, que significa uva. Em 1831 (*Jahresbericht* **11**, p. 44), o químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) mostrou que os **ácidos de uva** (AT e AR), como ele os havia denominado, em 1830 (*Annalen der Physik* **19**, p. 305), apresentavam a mesma composição química, porém com propriedades diferentes, fenômeno esse denominado por ele de **isomerismo** (que deriva da palavra grega **isomeri**, que significa duas partes). Em 1835 (*Comptes Rendus Hebdomadaires de Séances de l'Académie de Sciences de Paris* **13**, p. 457), o físico francês Jean Baptiste Biot (1774-1862) observou que o APT (AR), em solução, apresentava **atividade óptica**, já que girava o plano de polarização da luz (vide verbete nesta série sobre essa propriedade da luz) para a direita. Em 1838 (*Annales de Chimie et Physique* **69**, p. 22), Biot percebeu que o AT e o AR livres eram opticamente inativos. O estudo detalhado desses ácidos e de seus sais foram realizados pelos químicos, o francês Frédéric Ferdinand Hervé de la Provostaye (1812-1863), em 1841 (*Annales de Chimie et Physique* **3**, p. 129; 353), e os alemães Carl Remigius Fresenius (1818-1897), em 1842 (*Annalen der Chemie* **41**, p. 1) e Eilhardt Mitscherlich (1794-1863), também em 1842 (*Berichte der Berlin Akademie* p. 246). Registre que, em 1844, depois de enviar uma carta a Biot, Mitscherlich apresentou na *Academia Francesa de Ciências* o resultado de suas experiências nas quais havia observado que, enquanto os cristais de sal de AT comercial apresentavam atividade óptica, isto é, giravam o plano de polarização da luz que os atravessava, o mesmo não acontecia com os cristais de AR. Tais resultados se constituíam num enigma, uma vez que esses ácidos além de apresentarem composições químicas idênticas tinham a mesma estrutura, isto é, eram **isômeros** (hoje, **enantiômeros**). [George B. Kauffman and Robin D. Myers, **Pasteur's Resolution of Racemic Acid: A Sesquicentennial Retrospect and a New Translation**, *The Chemical Educator* **3**, p. 1 (1998)].

O enigma acima referido foi resolvido pelo químico francês Louis Pasteur (1822-1895), em 1848 (*Annales de Chimie et Physique* **23**, p. 267; **24**, p. 442) e 1850 (*Annales de Chimie et Physique* **28**, p. 56), ao estudar cristais desses ácidos, principalmente o AR (**paratartárico**, como o denominou), com auxílio de um microscópio (sobre esse dispositivo, ver verbete nesta série). Com efeito, ao observar os cristais de AR, Pasteur verificou haver dois tipos deles, sendo um deles a imagem em espelho (especular) do outro. Esse famoso cientista francês obteve tais cristais a partir de uma solução que não girava o plano de polarização da luz que incidia sobre os mesmos e, imediatamente, imaginou ser a mistura dos dois tipos de cristais a explicação da inatividade óptica observada. Com a ajuda de pinças, separou, cuidadosamente, os cristais em dois tipos de montículos e, ao passar novamente a luz polarizada através dos mesmos, percebeu que um deles girava o plano de polarização da luz em sentido horário e o outro em sentido anti-horário. Note que essa rotação era medida por intermédio de um polarímetro, o **prisma de Nicol**, inventado pelo físico escocês William Nicol (1768-1851), em 1828 (vide verbete nesta série). Pasteur observou ainda ser uma das duas formas do AR idêntica ao AT. Em vista disso, Pasteur classificou os cristais estudados em dois tipos: **levógira** [L(-)] (mão-direita) e **dextrógira** [D(+)] (mão-esquerda). Hoje, essas moléculas conhecidas como **quirais** (da palavra grega **keir**, que significa mão) são denominadas de **enantiômeras** e são de dois tipos: **L – enantiômera** e **D – enantiômera**. Tais moléculas possuem a propriedade de que não pode haver superposição entre sua representação estrutural e a respectiva imagem especular. Registre-se que o nome **quiralidade** foi dado pelo físico escocês William Thomson, Lord Kelvin de Lars (1824-1907), em 1884. [Jagjit Singh, **Abdus Salam: A Biography** (Penguin Books, 1992); Gerald L. Geison, **Louis Pasteur, IN: Dicionário de Biografias Científicas, Volume III** (Contraponto, 2007)].

No prosseguimento de suas pesquisas com o AR, Pasteur observou, em dezembro de 1857, que na fermentação do paratartarato de amônia $[(NH_4)_2 C_4H_6O_6]$, o polarímetro utilizado indicava haver um aumento da

atividade óptica dos cristais de mão-esquerda [D(+)], sendo que os de mão-direita [L(-)] foram atacados durante a fermentação. Em vista disso, Pasteur ligou essa ação discriminatória como a necessidade nutricional dos micro-organismos vivos e, desse modo, descobriu um novo método (biológico ou fisiológico) para separar os cristais de AR. Mais tarde, em 1860 (*Comptes Rendus Hebdomadaires de Séances de l'Académie de Sciences de Paris* **51**, p. 298), Pasteur mostrou que um micro-organismo específico, o fungo *penicillium glaucum*, metabolizava seletivamente os cristais L de uma solução de **paratartarato de amônia**. Com base nessas experiências, Pasteur reforçou sua teoria da **assimetria molecular**, pela qual as propriedades biológicas das substâncias químicas não dependiam somente da natureza dos átomos que constituem suas moléculas, mas, também, da maneira como esses átomos se arranjam no espaço. Por outro lado, as relações observadas por Pasteur entre a **assimetria molecular** e os microorganismos convenceram-no de que a **Química da Vida** apresentava uma preferência pela **quiralidade** de certas moléculas, e que, portanto, havia uma distinção clara entre matéria viva e matéria morta. Essa convicção o levou a apresentar perante a *Academia Francesa de Ciências* sua célebre conjectura: - *O Universo é Dissimétrico*. [R. A. Hegstrom and D. K. Kondepudi, *Scientific American* p. 98 (January, 1990); Geison, op. cit.].

Com o decorrer dos anos a **conjectura de Pasteur** mostrou-se ser verdadeira e, no Século 20, o desenvolvimento da Física e da Química revelou que essa **assimetria do Universo** ocorre em todos os níveis, do microscópico ao macroscópico, sobretudo no que se refere à **Química da Vida**. Com efeito, formas **enantioméricas** de moléculas foram encontradas em muitas substâncias orgânicas e inorgânicas e, principalmente, em todas as moléculas cruciais para o desenvolvimento da vida, como as moléculas de DNA (ácido desoxirribonucléico) (vide verbete nesta série) e RNA (ácido ribonucléico), as quais carregam a informação genética, bem como nas proteínas que são responsáveis pela estrutura e regulação química das células vivas. Com relação a essas formas **enantioméricas**, existem aspectos interessantes que são importantes relatar. Por exemplo, apenas os **D - enantiômeros** de açúcar (**D - açúcares**) estão presentes nos ácidos DNA e RNA. Por outro lado, embora existam centenas de **aminoácidos** na Natureza, apenas 20 deles compõem as proteínas: **ácido aspártico, ácido glutâmico, alanina, arginina, asparagina, cisteína, fenilalanina, glicina, glutamina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, prolina, serina, tirosina, treonina, triptofano e valina**. Contudo, embora esses **aminoácidos** existam nas formas **enantioméricas** L e D (com exceção da glicina), apenas as L são encontradas nas proteínas. [Jacques Monod, **O Acaso e a Necessidade** (Vozes, 1976); John Gribbin, **A Procura da Dupla Hélice: A Física Quântica e a Vida** (Editorial Presença, 1989)].

Creio ser oportuno fazer uma pausa para relatar certos fatos relacionados com a **quiralidade** de algumas moléculas **enantiômeras**. Graças a essa **quiralidade** foi possível explicar o famoso caso da **talidomida** ($C_{13}H_{10}N_2O_4$). Vejamos como. Na Europa, particularmente na Inglaterra e na Alemanha, entre 1956 e 1963, foi observado que as gestantes que usavam certo xarope (que continha a **talidomida**), indicado para tosses e que, também, era prescrito para reduzir a náusea, seu uso estava provocando o nascimento de milhares de crianças deformadas. Retirado do mercado, o xarope passou a ser estudado. Descobriram então que era a forma **D-enantiomérica** da **talidomida** que curava a náusea, enquanto a forma **L-enantiomérica** provocava os defeitos no feto. Desse modo, a sensibilidade **enantiomérica** da **talidomida** permitiu que a mesma fosse usada, com sucesso, na cura da hanseníase (lepra). Essa mesma sensibilidade explica, também, outros casos interessantes. Por exemplo, o composto **limonema** ($C_{10}H_{16}$), em suas duas formas L e D, são responsáveis pelos sabores (ácido e açucarado) dos frutos cítricos (limão e laranja, respectivamente), bem como é bastante utilizado na indústria dos perfumes. Por outro lado, a eficácia da **penicilina-G** ($C_{16}H_{18}N_2O_4S$) [a primeira das **penicilinas** foi descoberta, em 1928, pelo bacteriologista escocês Sir Alexander Fleming (1881-1955)] contra as bactérias resultava do fato de que estas, excepcionalmente, utilizam **D-aminoácidos** na construção de suas paredes celulares, e ela contém também um grupo de **L-aminoácidos**, que interfere com a síntese das paredes celulares das bactérias. Por fim, existe ainda a conjectura do papel da **D-adrenalina** ($C_9H_{13}NO_3$) na prevenção de doenças psicossomáticas. Registre-se que os efeitos fisiológicos da **E-adrenalina** são bem conhecidos. [Abdus Salam, **Em Busca da Unificação** (Gradiva, 1991); Mauro Sérgio Dorsa Cattani, José Maria Filardo Bassalo, Nelson Pinheiro Coelho de Souza e José Paulo de Oliveira Filho, **Could Adrenaline Positive Help to Prevent Psychosomatic Illnesses?**, *arXiv: 0903.1275 (physics.med-ph)* (March 2009); Hegstrom and Kondepudi, op. cit.].

Ainda é interessante registrar que, a continuação do estudo da **assimetria molecular** descoberta por Pasteur, segundo vimos acima, demonstrou que a atividade óptica de um material opticamente ativo muda com o tempo. Assim, uma amostra desse material que contém predominantemente um tipo de **enantiômero** (p.e.: L) pode transformar-se em D e, depois de certo tempo, a amostra torna-se uma mistura com igual quantidade de cada **enantiômero**. Esse processo de relaxação é denominado de **racemização**, e depende da interação da molécula ativa com o meio em que se encontra. [S. F. Mason, **Molecular Optical and the Chiral Discriminations** (Cambridge University Press, 1982); José Maria Filardo Bassalo e Mauro Sérgio Dorsa Cattani, **Formas de Linhas Espectrais em Gases Neutros, Plasmas Densos e Estabilidade Quiral** (e-book: www-sbi.if.usp.br/1656)].

Voltemos ao estudo da **quiralidade**. Conforme registramos até aqui, há uma preferência da bioquímica por certas formas **enantioméricas** sobre suas correspondentes imagens especulares. Contudo, esse fato intrigou os cientistas por algum tempo, uma vez que se sabia que as reações químicas são consequência da **força (interação) eletromagnética** entre os átomos, e esta conserva a **paridade** (ver adiante), ou seja, qualquer processo resultante dessa interação e sua imagem especular tem a mesma probabilidade de ocorrer. Em vista disso, era de se esperar que, na Natureza, houvesse um número igual de **enantiômeros**, tipos L e D. Examinemos um pouco mais esse paradoxo. Conforme vimos em verbetes desta série, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961; PNF, 1933) propôs, em 1926, sua célebre equação (ES) para sistemas estacionários de energia E, com a seguinte expressão: $H \Psi = E \Psi$, onde Ψ é a **função de onda de Schrödinger**, H é a hamiltoniana dada por: $H = T + V$, sendo T a energia cinética e V a energia potencial. Em 1927, o físico húngaro-norte-americano Eugene Paul Wigner (1902-1995; PNF, 1963), mostrou que a **interação (força) eletromagnética** (estudada pela ES) aplicada ao átomo hidrogenóide (elétron isolado girando em torno de um núcleo positivo em uma órbita de raio r, para o qual o potencial é do tipo: $V \propto 1/r^2$), era invariante pelo Grupo de Reflexões (**paridade**), que significa trocar \vec{r} por $-\vec{r}$. Portanto, o átomo schrödingeriano era **aquiral**. Ora, como a molécula é formada da interação eletromagnética de átomos, segundo afirmamos acima, então a molécula era também **aquiral**. Desse modo, a **quiralidade** ainda permanecia sem explicação.

A explicação da **quiralidade** aconteceu depois do desenvolvimento de várias teorias físicas. Vejamos como isso aconteceu. Segundo vimos também em verbetes desta série, em 1934, o físico ítalo-norte-americano Enrico Fermi (1901-1954; PNF, 1938) propôs a **interação (força) fraca** para explicar o **decaimento β** das substâncias radioativas [em linguagem atual: um nêutron (n) se transforma em um próton (p), emite um elétron (e^-) que é acompanhado de seu antineutrino ($\bar{\nu}_e$)]. Mais tarde, em 1956, os físicos sino-norte-americanos Tsung-Dao Lee (n.1926; PNF, 1957) e Chen Ning Yang (n.1922; PNF, 1957) demonstraram que a **interação fraca** não conserva a **paridade**, conforme foi comprovado, em 1957, em uma experiência dirigida pela física sino-norte-americana Chien-Shiung Wu (Madame Wu) (1912-1997). Por outro lado, em 1967 e 1968, respectivamente, os físicos, os norte-americanos Steven Weinberg (n.1933; PNF, 1979) e o paquistanês Abdus Salam (1926-1996; PNF, 1979) propuseram a hoje famosa **teoria eletrofraca** ou **teoria de Weinberg-Salam** (TW-S). Segundo a TW-S, a **interação (força) eletrofraca** é mediada por quatro **quanta**: o fóton (γ), partícula não-massiva e mediadora da **interação eletromagnética**, e os bósons vetoriais massivos (W^\pm, Z^0). Ora, como a **força fraca** não conserva a **paridade**, conforme vimos acima, a **força eletrofraca**, que é uma unificação entre as forças **eletromagnética** e **fraca**, também não conserva a **paridade**, conforme a TW-S. Desse modo, ela é capaz de distinguir entre “direita” e “esquerda” através de experiências conhecidas que envolvem **correntes carregadas fracas** (que envolvem W^\pm) e **correntes neutras fracas** (que envolvem Z^0). No entanto, enquanto os fenômenos envolvendo as correntes carregadas fracas já eram bem conhecidos (caso do **decaimento β** , acima referido), o mesmo não acontecia com fenômenos envolvendo **correntes neutras fracas**, pois desta não havia nenhuma evidência experimental. Em vista disso, especulava-se que no átomo se poderia detectar a **força fraca** com corrente neutra, uma vez que o núcleo atômico carregado positivamente, além de uma **força eletromagnética**, poderia exercer sobre o elétron da eletrosfera uma **força fraca**. Este seria um tipo de fenômeno envolvendo **corrente neutra fraca**, pois tanto o núcleo quanto o elétron permaneciam com a mesma carga elétrica, após trocarem a partícula neutra Z^0 . Essa troca poderia ocorrer, pois, sendo o alcance da **força fraca** da ordem de 2×10^{-18} m, cerca de 10^{-7} das dimensões atômicas, os elétrons das camadas eletrônicas estariam em contato com o núcleo, que é composto de prótons e nêutrons.

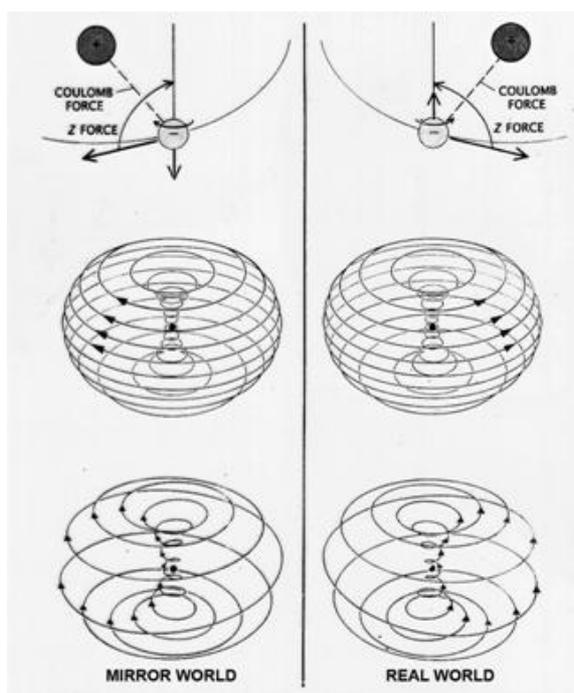
É interessante destacar que o primeiro trabalho realizado no sentido de calcular a **força fraca** entre os elétrons e núcleos (atômicos e moleculares) foi realizado pelo físico russo Yakov Borisovich Zel'dovich (1914-1987), em 1959 (*Zhurnal Eksperimental'noi i Teoretiskoi Fiziki* **36**, p. 964). Mais tarde, em 1965 (*Physical Review* **138B**, p. 408), o físico e astronauta norte-americano F. Curtis Michel (n.1934) apresentou a forma do potencial da **força fraca**, com violação de **paridade**, para baixas energias:

$$V_{ff} = [G_F Q_W(Z, N) / (4\sqrt{2}m_e)] [\vec{\sigma}_e \cdot \vec{p} \delta^3(\vec{r}) + \delta^3(\vec{r}) \vec{\sigma}_e \cdot \vec{p}] + \text{termo } \vec{\sigma}_p + \text{termo } \vec{\sigma}_n,$$

onde m_e , $\vec{\sigma}_e$, \vec{p} , \vec{r} são, respectivamente, a massa, o spin, o momento linear e a posição do elétron, $\vec{\sigma}_p$ e $\vec{\sigma}_n$ são os spins do próton e do nêutron, $G_F = 2,19 \times 10^{-14}$ u.a. (unidades atômicas) é a constante de acoplamento da **interação de Fermi**, $Q_W(Z, N)$ é a constante efetiva de **carga fraca**, que depende do modelo particular de **interação fraca** considerada para o núcleo de Z prótons e N nêutrons, e $\delta^3(\vec{r})$ é a **delta de Dirac**. Observe que uma aplicação desse potencial para estudar as **correntes neutras fracas** em moléculas foi realizada pelos físicos italianos Adriano Di Giacomo (n.1936), G. Paffuti e C. Ristori, em 1980 (*Il Nuovo Cimento* **55B**, p. 110).

As primeiras experiências sobre o espalhamento de neutrinos (ν) com a matéria nuclear, envolvendo *corrente neutra fraca* (vide verbete nesta série), foram realizadas em 1973, no *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire* (CERN) (Suíça), sob a liderança do físico francês Paul Musset (1933-1985) e, em 1974, no *Fermi National Laboratory* (hoje, FERMLAB) (Estados Unidos), sob a liderança do físico italiano Carlo Rubbia (n.1934; PNF, 1984). Em vista desse resultado, os físicos franceses Marie-Anne Bouchiat (n.1934) e Claude C. Bouchiat (n.1932), em 1974 (*Physics Letters* **48B**, p. 111), começaram a analisar, sob o ponto de vista teórico, os efeitos da *corrente neutra fraca* em átomos. Desse modo, de acordo com a previsão desses pesquisadores, ocorreria uma pequena violação da **paridade** na absorção da luz pelos átomos, principalmente os pesados (Z alto), pois demonstraram que aqueles efeitos eram proporcionais a Z^5 . Em vista disso, várias experiências foram idealizadas com o objetivo de observar a violação da **paridade** em átomos pesados. Entretanto, como esses efeitos eram muito pequenos, as dificuldades experimentais eram enormes, razão pela qual somente na primeira metade da década de 1980 foram confirmados aqueles efeitos. [Marie-Anne Bouchiat and L. Pottier, *Scientific American* p. 76 (June 1984)]. É interessante registrar que essas experiências, muito refinadas e precisas, apesar de serem realizadas em baixas energias, comprovaram também a TW-S.

O potencial de Curtis Michel indicado acima foi usado pelos químicos R. A. Hegstrom, J. P. Chamberlain, K. Seto e R. G. Watson, em 1988 (*American Journal of Physics* **56**, p. 1086) e, com ele, obtiveram uma representação pictórica (ver figura na página seguinte) do **átomo quiral** de hidrogênio (H). Basicamente, eles mostraram que a **força eletrofraca** nesse átomo é assim especificada: a **força eletromagnética** exercida pelo próton sobre o elétron faz com que este descreva uma órbita curvilínea em torno do próton; por outro lado a **força fraca** exercida também pelo próton sobre o elétron faz com que este descreva uma hélice de mão-direita em torno do próprio próton, uma vez que a **força fraca** tende a alinhar o \vec{p} do elétron na direção de seu spin ($\vec{\sigma}_e$). É oportuno destacar que a imagem especular do **átomo quiral** descrito acima, isto é, o movimento do elétron em forma de uma hélice de mão-esquerda, não existe na Natureza, por razões que não sabemos.



Para concluir este verbete, voltemos à **Química da Vida**. Cálculos usando o potencial de Curtis Michel mostram que devido à **força fraca** a energia de uma molécula na configuração L é diferente da energia de sua configuração D. Por exemplo, alguns **L-aminoácidos** (proteínas) e **D-açúcares** (ácidos nucleicos) teriam energias menores que as suas respectivas formas D e L. De acordo com esses cálculos, as diferenças de energia são extremamente pequenas, estando entre $10^{-17} - 10^{-14}$ kT, onde k é a **constante de Boltzmann** e a temperatura $T = 300$ K. Para explicar essa seleção natural, modelos teóricos de reações químicas foram propostos onde estão presentes reações de auto-análise e inibição mútua, surgindo, contudo, efeitos não-lineares na dinâmica química dessas reações. Para poder explicar tais efeitos, Kondepudi e G. W. Nelson, em 1984 (*Physica* **125A**, p. 465), consideraram o efeito das *correntes neutras fracas* num esquema (teórico) de reações químicas, fora do equilíbrio termodinâmico. Em 1990, Hegstrom e Kondepudi (op. cit.) demonstraram que se as reações químicas ocorrem em um sistema onde as perturbações são pequenas, a produção do **enantiômero** de menor energia seria amplificada, pois as **forças fracas** favoreceriam esse mesmo **enantiômero**. Desses trabalhos, ficou claro que a

pequena diferença de energia entre os **enantiômeros**, devido à **força fraca**, é suficiente para quebrar a **quiralidade** da sequência de reações racêmicas, e favorecer a **vida quiralmente assimétrica**, tal como a conhecemos hoje. [José Maria Filardo Bassalo e Mauro Sérgio Dorsa Cattani, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **17**, p. 224 (1995); *Contactos* **10**, p. 20 (1995)].

Por fim, considerando que a **Química da Vida** se deve à **força eletrofraca**, Salam (op. cit.) escreveu a seguinte frase: - *Existe uma certeza cada vez maior de que a força eletrofraca é a verdadeira **força da vida** e que DEUS criou a partícula Z^0 para fornecer a quiralidade às moléculas da vida.*



ANTERIOR

SEGUINTE