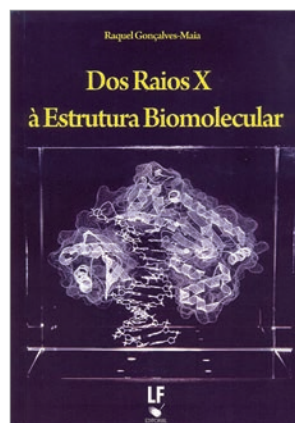


DOS RAIOS X À ESTRUTURA BIOMOLECULAR



M. Castanho*

Autor: Raquel Gonçalves-Maia

Editora: Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil

Em 2014 cumpre-se o centenário da entrega do Prémio Nobel da Física a Max von Laue pela descoberta da difração dos raios X pelos cristais. É pois natural que em 2014 surjam publicações dedicadas à difração da radiação que deveria ser nomeada Röntgen mas que para sempre permaneceu com o nome da incógnita inicial: X! Uma leitura atenta do livro *Dos Raios X à Estrutura Biomolecular* revela, no entanto, que a passagem da efeméride pode ter sido uma boa oportunidade mas não terá sido a verdadeira motivação da autora. Não se trata de um livro com uma mera coleção de factos e pequenas histórias de um século fértil em ideias, concretizações, colaborações e grandes avanços científicos à mistura com ingredientes menos recomendáveis, entre disputas e créditos mal atribuídos. Deste enredo fazem parte muitos galardoados com Prémios Nobel, além de von Laue: os Bragg (pai e filho), Pauling, Perutz, Kendrew, Crick, Watson, Wilkins, Hodgkin, Lipscomb, Klug... A lista continua e chega até nomes recentes como Ada Yonath ou Venkatraman Ramakrishnan. Na realidade, o verdadeiro protagonismo do livro pertence às ideias determinantes, aos avanços-chave e às moléculas mais emblemáticas. Não é qualquer pessoa que consegue escrever com mestria dando o protagonismo às ideias, às experiências e às moléculas, deixando as biografias das personagens em segundo plano. É sempre mais difícil retratar a criatura que o criador. Ao terminar a leitura do livro fico com a convicção que a motivação da autora foi esta criatura e o centenário comemorado em 2014 constitui apenas a oportunidade ou o pretexto para o fazer. Afinal, uma efeméride marca simplesmente o óbvio: a imortalidade da criatura e da criação em contraste com a mortalidade dos criadores.

O percurso preparado para o leitor em *Dos Raios X à Estrutura Biomolecular* é traçado por um profundo conhecimento do tema como só um autor químico-físico poderia

ter. O “roteiro” do livro é marcado pela identificação e contextualização dos elementos-chave da espectroscopia dos Raios X: a descoberta da nova radiação, a sua caracterização e natureza, a difração por cristais inorgânicos, o surgir do espectrómetro/difratómetro, a lei de Bragg, a adaptação de Transformadas de Fourier, os elementos estruturais básicos das proteínas, as primeiras proteínas completas, a insulina, a hemoglobina, o DNA... E, curiosamente, o diagrama de difração do DNA mostra um X irradiando do centro, sugerindo exatamente a mesma letra que nomeou os raios que lhes estiveram na origem e com que tudo começou.

Ainda que a história da descoberta da estrutura tridimensional do DNA tenha sempre grande destaque em obras mais convencionais, em *Dos Raios X à Estrutura Biomolecular* a Prof.^a Raquel Gonçalves-Maia vai além e assinala a importância que teve a descoberta da estrutura da penicilina ou da hemoglobina, por exemplo. São moléculas muito menos batidas e debatidas que o DNA mas cuja importância para o avanço da ciência e da sociedade é enorme. A descoberta da estrutura da penicilina foi, nas palavras da autora “a primeira demonstração conclusiva de como a técnica de raios X era capaz de elucidar uma estrutura complexa e completamente desconhecida”. A descoberta deveu-se a Dorothy Hodgkin. A descoberta da estrutura da hemoglobina foi uma longa batalha, sobretudo de Perutz, e foi absolutamente crítica para moldar toda a Bioquímica moderna e a enquadrar no paradigma central das atuais ciências biológicas: o binómio estrutura-função. A hemoglobina e a sua parente mioglobina continuam a ser as referências-modelo obrigatórias no ensino e investigação da estrutura e dinâmica de proteínas. Foi uma nova visão do mundo que eclodiu. Felizmente a autora não se deixou monopolizar pela importância, glamour e ingredientes novelescos associados à descoberta da estrutura de DNA e preparou um roteiro diferente, único e rico para os seus leitores. Só alguém com muitos anos de estudo e ensino de química-física estaria em

* IMM-FMUL

condições para fazer algo assim. Ainda bem que fez! E fez com um estilo de escrita vivido e entusiasmante. Por vezes temos a sensação de estar à bancada com Dorothy Hodgkin e Bernal, por exemplo, partilhando dos esforços e euforia das descobertas, ou à mesa do café, informalmente, discutindo resultados e levantando hipóteses.

Dos Raios X à Estrutura Biomolecular é um livro indispensável para cristalógrafos, espetroscopistas e bioquímicos, e indiscutível para todos os outros... Mesmo que passe o ano de 2014 e o centenário associado!... Com este livro, tal como com os seus protagonistas, a criatura vai muito além do momento da criação.

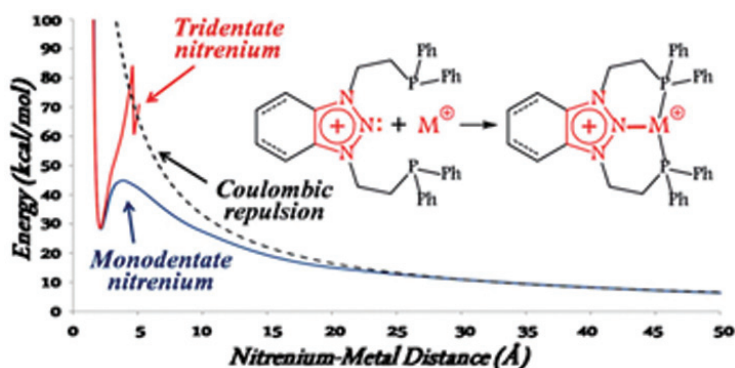
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

LIGAÇÃO QUÍMICA CATIÃO-CATIÃO EM COMPLEXOS METÁLICOS

Um grupo de cientistas israelitas, liderado por Mark Gandelman do Instituto de Tecnologia de Israel em Haifa, preparou um conjunto de complexos estáveis contendo ligandos baseados no catião nitrénio coordenados a centros metálicos de Rh(I) e Pt(II), proporcionando exemplos raros de interacção química catião-catião.

A formação de uma ligação química estável entre duas espécies com carga positiva é um fenómeno relativamente raro uma vez que a interacção resultante é termodinamicamente desfavorável. No entanto, a elevada energia de activação para a quebra da ligação química poderá permitir que estas espécies possam ser cineticamente estáveis.

Os ligandos tridentados com grupos nitrénio no seu centro, que são essencialmente os análogos de nitrogénio dos carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs), foram fundamentais para a obtenção dos complexos estudados. Estudos teóricos computacionais dos compostos preparados revelaram que a geometria de coordenação do ligando fornece a barreira cinética de dissociação da ligação química entre o nitrogénio central do ligando e o metal, contribuindo para a sua estabilidade cinética. Neste processo, os dois braços da fosfina desempenham um papel fundamental pois permitem que o centro metálico fique na proximidade do nitrogénio central do ligando, fortalecendo a interacção.



Para Mark Gandelman, estes compostos não são apenas incrivelmente raros como também possuem um grande potencial para as transformações catalíticas que requerem espécies electrofílicas pois a combinação de um centro metálico catiónico com um ligando também catiónico poderá aumentar significativamente a electrofiliidade do sistema e originar uma reactividade não usual.

O químico orgânico Gerard van Koten, da Universidade de Utrecht, na Holanda, concorda que estes sistemas possuem grandes potencialidades de aplicação. “Os novos complexos metálicos d^8 , contendo uma interacção extremamente rara L^+-M^+ , são uma demonstração espectacular do poder dos ligandos tridentados do tipo pinça; a pequena estabilidade cinética da interacção entre o catião metálico e o nitrogénio central do ligando catiónico é bastante reforçada pelas duas outras ligações. Estes complexos fornecem um modelo para novos tipos de catalisadores metálicos catiónicos, altamente electrofílicos”.

(adaptado de “Nitrenium hugs stabilise positively rare complexes”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/01/nitrenium-hugs-stabilise-positively-rare-complexes> e de Y. Tulchinsky, S. Kozuch, P. Saha, M. Botoshansky, L.J. W. Shimon, M. Gandelman, *Chem. Sci.*, 2014, DOI: 10.1039/c3sc53083c)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)