

das catástrofes, proporcionam uma explicação para o postulado de Hammond, que é uma regra empírica dizendo que o estado de transição é mais parecido com o estado dos reagentes ou o dos produtos que é o mais alto em energia. Os autores deduzem também uma lei quantitativa relacionando barreira de energia, frequências de vibração e comprimentos de caminho.

### 19.

Em princípio, deveria ser possível criar pequenas moléculas que catalizam a **conversão do hidrogénio dos solventes em H<sub>2</sub>**, em presença da luz solar sem utilizar nenhum mediador heterogéneo. Heyduk e Nocera (*Science* 293, 1639, 2001) mostram que um composto de dirodio dissolvido em ácidos hidroháli-

cos (HX, como o HCl condensado na ausência de água) pode fotogerar H<sub>2</sub>. No ciclo catalítico, a luz ultravioleta (UV) desloca o ligando CO, de maneira que HX se pode ligar na etapa de dois electrões para criar espécies de valência mista Rh<sup>0</sup>-Rh<sup>II</sup>. Duas destas moléculas reagem para acrescentar um HX suplementar e libertar H<sub>2</sub>. Finalmente, a luz UV elimina X- para regenerar o catalizador. Este sistema ainda é pequeno para o objectivo da fotoprodução do H<sub>2</sub> a partir do H<sub>2</sub>O, mas mostra que etapas importantes, como a eliminação do haleto, podem ser catalizadas por processos de dois electrões.

### 20.

Embora a utilização do sistema chumbo-urânio para datar possa ser mais co-

nhecido, o decaimento radioactivo do lutécio para o háfnio (<sup>176</sup>Lu para <sup>176</sup>Hf) tem também sido uma ferramenta importante para **datar a velha crosta terrestre**. Scherer *et al.* (*Science* 293, 683, 2001) determinaram um valor mais preciso da constante de decaimento do <sup>176</sup>Lu para o <sup>176</sup>Hf através da comparação dos seus períodos. O seu valor concorda com recentes experiências de contagem de decaimento e é mais pequeno do que os valores anteriores de comparação de períodos. Os seus resultados alteram a aparição da primeira crosta da Terra de 4 biliões para 4,3 biliões de anos e indicam que a diferenciação aconteceu rapidamente após a formação do planeta.

## Prémio Nobel em Química de 2001 para a síntese assimétrica catalítica

O Prémio Nobel em Química deste ano consagrou a área da síntese assimétrica catalítica, tendo sido atribuído a três químicos orgânicos, dois norte-americanos e um japonês: metade do prémio foi atribuído a William Knowles (84 anos, reformado da companhia Monsanto, St Louis, Missouri) e a Ryoji Noyori (63 anos, Univ. de Nagoya), pelo seu trabalho sobre reacções de hidrogenação com catálise quiral, e metade a K. Barry Sharpless (60 anos, Scripps Research Institute, La Jolla), pelo seu trabalho sobre reacções de oxidação com catálise quiral. Em ambos os casos foram premiados métodos inovadores de síntese assimétrica, isto é, em que sendo o produto de uma reacção opticamente activo, e podendo ocorrer em duas for-

mas enantioméricas, é favorecida a produção de apenas um dos enantiómeros. Para que isto suceda, a molécula de catalisador deve ser ela própria quiral.

A quiralidade molecular é muito importante em sistemas biológicos, uma vez que os dois enantiómeros de uma dada molécula têm com frequência efeitos muito diferentes sobre um organismo vivo. Isto acontece pelo facto de as moléculas quirais de que ele é feito corresponderem a um enantiómero bem definido, caso dos aminoácidos constituintes das proteínas. Os seres vivos são assim capazes de responder de forma diferenciada aos dois enantiómeros de uma dada molécula (por exemplo, dos dois enantiómeros do limoneno, um cheira a limão, e o outro a laranja), aspecto vital no caso dos fármacos. William Knowles descobriu nos anos 60 que era possível usar metais de transição para a síntese assimétrica em

reacções de hidrogenação. A sua investigação conduziu em 1974 a um processo industrial de síntese de um fármaco, a L-DOPA (um aminoácido), usado no tratamento da doença de Parkinson. Coube a Noyori generalizar os métodos de catálise quiral em reacções do mesmo tipo. Barry Sharpless, por seu lado, desenvolveu a aplicação de catalisadores quirais nas reacções de oxidação. Os métodos de síntese desenvolvidos por estes cientistas têm hoje aplicação na síntese industrial de compostos de grande interesse farmacêutico, tais como antibióticos e anti-inflamatórios, e de compostos usados em agroquímica, cosmética e química alimentar.

Para informação mais pormenorizada, consultar o sítio da fundação Nobel, e em particular <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/chemadv.pdf>

### A Ciência é assim

Eu gosto de controvérsias, e não me importo de estar errado, se isso perturbar de tal modo as pessoas que as leve a procurar a resposta certa. A ciência é assim mesmo.

Barry Sharpless, P. Nobel em Química 2001