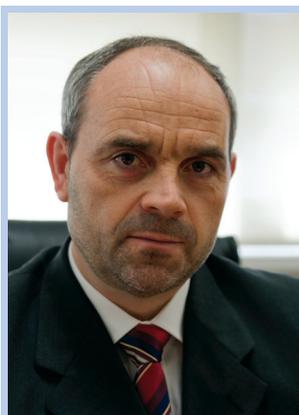


ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
OUTRA QUÍMICA	9
<i>Andreia Valente</i>	
ARTIGO DE OPINIÃO	
A Espectrometria de Massa como Técnica Analítica de Excelência em Metabolómica de Plantas	11
<i>Carla António</i>	
ARTIGOS	
Avanços na Síntese Química: Aquecimento Óhmico	15
<i>Vera L.M. Silva, Ana M.G. Silva, Luís M.N.B.F. Santos, Artur M.S. Silva</i>	
Máquinas Moleculares – A Criatividade em Síntese Orgânica	23
<i>Augusto C. Tomé</i>	
A Importância da Quiralidade na Indústria - O exemplo da SAPEC Agro	33
<i>José F. Neves</i>	
Onomástica Organometálica. 1. – Lauri Vaska: o Homem e o seu Complexo	37
<i>Carlos C. Romão</i>	
John Desmond Bernal – Ciência na História	43
<i>Raquel Gonçalves Maia</i>	
Uma Atualização da História Abreviada do Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular (<i>European Congress on Molecular Spectroscopy - EUCMOS</i>)	49
<i>Austin J. Barnes, Rui Fausto</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
O "Menu Químico" das Plantas: Uma Abordagem ao Ensino da Química no Ensino Secundário	55
<i>Carolina M.A. Rio e M. Conceição Mateus</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	67
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	70
AGENDA	71
ORIENTAÇÕES EDITORIAIS E CONTACTOS	72



O QUÍMICA tem uma nova comissão editorial e este foi o primeiro número que coordenámos. Antes de fazer qualquer outro comentário, é justo salientar aqui o excelente trabalho desenvolvido pelo Professor João Paulo André e a sua equipa na edição dos últimos catorze (!) números do QUÍMICA. Ao Professor João Paulo André agradeço a amabilidade demonstrada na “passagem de pasta”, bem como as pequenas dicas que fazem toda a diferença.

Desde a sua criação em 1977, o QUÍMICA tem-se evidenciado quer pela qualidade das contribuições científicas nele publicadas quer pela sua componente gráfica. O mérito deve ser partilhado tanto pelos autores dos artigos como pelos doze editores anteriores e as respetivas equipas de editores-adjuntos. Manter a qualidade a que nos habituaram é certamente uma tarefa de grande responsabilidade.

Neste número, além de notícias diversas e atualidades científicas, há também uma entrevista a uma jovem investigadora, artigos dedicados ao ensino da Química (para os mais novos e menos novos) e artigos de caráter histórico ou científico. Por não ser frequente haver contribuições da indústria, realço o artigo “A Importância da Quiralidade na Indústria – O exemplo da SAPEC Agro” que ilustra um bom exemplo de colaboração entre a Universidade e a Indústria.

Sendo outubro o mês dos prémios Nobel, no QUÍMICA de outubro–dezembro deve aparecer, sem falta, uma notícia ou artigo sobre os premiados com o Nobel da Química. Este ano o galardão foi para os “inventores” das máquinas moleculares. O assunto é fascinante, e até há poucos anos pertencia ao domínio da ficção científica. No entanto, Sauvage, Stoddart e Feringa, aplicando princípios básicos de química orgânica, química supramolecular e fotoquímica – e uma grande imaginação –, conseguiram sintetizar moléculas capazes de desempenhar funções inimagináveis até há pouco tempo. Numa época em que há uma grande dificuldade em motivar os jovens estudantes para ingressarem em cursos de Química, uma divulgação adequada das potencialidades das “nanomáquinas” – nomeadamente os “nanocarros” e os músculos e elevadores moleculares – pode ajudar a incentivar os jovens a optarem pelo estudo da Química. Fica aqui o desafio aos professores do ensino secundário que têm um papel determinante na motivação dos seus alunos para a Química.

O QUÍMICA faz 40 anos em 2017. É um marco que merece ser assinalado e festejado. Convido os leitores do QUÍMICA a enviar uma prenda ao aniversariante, submetendo trabalhos para publicação nos próximos números. O QUÍMICA precisa da contribuição de todos para se manter vivo, interessante e útil.

Votos de um excelente 2017 para todos.

Augusto Tomé

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 143, outubro-dezembro 2016

Redação e Administração

Av. da República, 45 - 3.º Esq. – 1050-187 Lisboa
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
bspq@ua.pt
www.spq.pt

Editor

Augusto Tomé

Editores-Adjuntos

Ana Paula Esteves, Paulo Mendes, Sérgio M. Santos

Comissão de Aconselhamento Editorial

A.M. Nunes dos Santos, Helder T. Gomes, Hugh D. Burrows, João Paulo R. F. André, Joaquim L. Faria, Jorge Morgado, Mário N. Berberan-Santos

Publicidade

Leonardo Mendes
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
leonardo.mendes@spq.pt

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

Tipografia Lousanense
Rua Júlio Ribeiro dos Santos – Apartado 6
3200-901 Lousã – Portugal
Tel.: 239 990 260 ▪ Fax: 239 990 279
geral@tipografialousanense.pt

Tiragem

1 500 exemplares

Preço avulso

€ 5,00
Assinatura anual – quatro números
€ 18,00
(Continente, Açores e Madeira)
Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direção do QUÍMICA.

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas no fascículo de outubro-dezembro de cada ano e no sítio web da SPQ.

Publicação subsidiada pela

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Apoio do Programa Operacional Ciência,
Tecnologia, Inovação do Quadro Comunitário de Apoio III

REUNIÃO DA ASSEMBLEIA GERAL DA EUChEMS – 2016

Presidente da SPQ eleito para o *Executive Board* da EuChemMS

A reunião da assembleia geral da EuChemMS de 2016 teve lugar em Sevilha (Espanha), nos dias 10 e 11 de setembro. A reunião iniciou-se com a apresentação de boas-vindas aos presentes pelos presidentes da ANQUE (Associação Nacional de Químicos Espanhóis) e da EuChemMS. Seguidamente passou-se ao ponto da ordem de trabalhos que envolvia a eleição do vice-presidente, do tesoureiro e de dois novos membros para a Direção da EuChemMS. Em primeiro lugar houve a apresentação das candidaturas, em que cada candidato apresentou o seu currículo e indicou como poderia contribuir para a promoção, desenvolvimento e gestão das atividades da EuChemMS e da Química Europeia. A colega espanhola Pilar Goya foi eleita para vice-presidente, que tem a designação de Presidente Eleito. Ela será a presidente efetiva da EuChemMS a partir de 1 de janeiro de 2017 e durante 2 anos. O colega alemão Eckart Rühl, que já era membro da Direção da EuChemMS, foi eleito para tesoureiro. **Artur Silva, presidente da SPQ**, e o colega suíço Christophe Copéret foram os dois membros eleitos para a Direção (*Executive Board*) da EuChemMS. Tanto o tesoureiro como os novos membros da Direção desempenharão funções a partir de 1 de janeiro de 2017 e durante 4 anos.



Artur Silva, presidente da SPQ, na reunião da assembleia geral da EuChemMS.

O ponto seguinte da reunião envolveu a apresentação de novos candidatos a associados (*supporting members*) da EuChemMS, nomeadamente o *Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology* e a *European Federation of Medicinal Chemistry* (EFMC). As duas instituições foram aceites como novos *supporting members*. Pagarão uma quota de 2500 € e terão direito a um voto na assembleia geral da EuChemMS.

Seguidamente o presidente da EuChemMS, tendo em conta os relatos sobre o uso de cloro como arma química no conflito da Síria, sugeriu à assembleia a elaboração de uma declaração sobre este assunto e a sua difusão pela comunidade, media e presidentes de alguns países. Os presidentes das 36 Sociedades Europeias de Química, ou os seus representantes, assinaram uma declaração condenando o uso

de armas químicas na Síria e pedindo que os abusadores da utilização de cloro sejam levados à justiça: “We, the Member Societies of the European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuChemMS), deplore the use of chlorine in the Syrian conflict or any other and call upon the international community to bring to justice those responsible for the misuse of chlorine” (<http://www.euchems.eu/seville-declaration-use-chlorine-warfare/>).

O presidente da divisão de Química Computacional, o italiano Antonio Lagana, apresentou a proposta de mudança de nome desta divisão para Química Teórica e Computacional, a qual foi aprovada por unanimidade.

Fez também parte da assembleia geral a apresentação das contas da EuChemMS relativas ao ano 2015. As contas foram auditadas pelos representantes de duas das sociedades associadas (C. Radu, da Sociedade Romena de Química, e R. Dommissé, da Real Sociedade Flamenga de Química), os quais foram também auditores das contas dos anos anteriores. Tendo em consideração que houve um saldo positivo de cerca de 27,8 k€, e à semelhança do que tem acontecido nos últimos anos, decidiu-se que as quotas das sociedades não serão aumentadas. Foi também apresentado o orçamento para o ano de 2016, com base nas contas de 2015, o qual foi aprovado por unanimidade.

No ponto relativo às atividades da EuChemMS devem realçar-se os seguintes assuntos: a) ações conjuntas com a Comissão e Parlamento europeus (ex. resistência a antibióticos e envenenamento por monóxido de carbono, entre outras); b) alguma falta de interação entre as divisões e *working parties* e o secretariado-geral da EuChemMS; c) a nova *newsletter* da EuChemMS que vai aparecer em 2017 e d) a necessidade de cada divisão se organizar para ter um sistema de contabilidade e um tesoureiro. Foi assinado um memorando de entendimento entre a EuChemMS e a ACS que visa uma colaboração no sentido de promover a utilização da Química e Ciências afins de forma eticamente correta, fazer *lobbying* (dentro dos limites da lei aplicável) junto dos órgãos governamentais dos Estados Unidos da América (ACS) e Europa (EuChemMS) e realizar inquéritos de interesse mútuo. Foi também apresentado o novo programa da EuChemMS de captação de financiamento, *thank you chemistry* (<https://www.euchems.eu/newsletters/thank-you-chemistry/>), ao qual podem aderir instituições e indivíduos dando alguma ajuda financeira à EuChemMS.

No ponto relacionado com a apresentação das atividades das divisões e *working parties*, evidenciou-se os diferentes níveis de atividade de cada uma delas (algumas são claramente pouco ativas) e o crescente aumento de interações entre algumas delas. A EYCN (*European Young Chemists' Network*) também apresentou as suas atividades, realçando a realização do seu primeiro encontro científico em conjunto com o Grupo de Químicos Jovens Portugueses, que decorreu em Guimarães de 26 a 29 de abril de 2016.

Por último, foi apresentado o lançamento do segundo inquérito sobre o emprego dos Químicos e Engenheiros Químicos na Europa, o qual terá lugar em março de 2017. Tal como no primeiro inquérito (resultados publicados na revista *Chemistry - A European Journal* (DOI: 10.1002/

chem.201501364), espera-se que os Químicos e Engenheiros Químicos Portugueses adiram em massa a este inquérito. Este inquérito é suportado pelo Conselho Europeu da Indústria Química (CEFIC) e pela *European Chemistry and Chemical Engineering Education Network* (EC2E2N).

Antes de se concluir a reunião, decidiu-se que a próxima assembleia geral da EuCheMS irá ter lugar em Roma, Itália, de 25 a 27 de setembro de 2017.

Artur Silva

Presidente da SPQ, Departamento de Química, Universidade de Aveiro



EuCheMS – DIVISION OF CHEMICAL EDUCATION

8 de setembro de 2016, Barcelona



Por ocasião do 13th ECRICE – *European Conference on Research in Chemical Education*, que teve lugar de 7 a 10 de setembro de 2016 em Barcelona, reuniu a EuCheMS-Division of Chemical Education. Vários países da Europa fizeram-se representar, entre os quais Portugal. A representação portuguesa na reunião esteve a cargo do colega João Paiva. Não obstante a reunião ter contado com a participação de 19 países diferentes, foi enfatizada a necessidade de se alargar a rede de Sociedades Europeias de Química participantes, a fim de conseguir obter uma visão mais global da educação em química na Europa. Uma vez referidos e discutidos os relatórios anuais relativos ao ano de 2015/2016, enviados pelas várias Divisões de Educação em Química das Sociedades Europeias de Química (disponíveis para consulta, por países, em <http://www.euchems.eu/wp-newly-created-to-be-dealt-with/national-reports/>; Portugal:

<http://www.euchems.eu/wp-content/uploads/2015/08/Portugal-Report-2016.pdf>), foi dado grande destaque a possíveis ações para apoiar as carreiras científicas na educação em ciência. Após a realização de um estudo piloto está prevista para 2017 uma nova e mais abrangente edição do *EuCheMS survey of European chemists and chemical engineers*. Merece também referência a intenção de publicação de um livro sobre a história da investigação em educação em química, antes do 47th IUPAC *World Chemistry Congress*, que terá lugar em Paris em 2019, por altura das celebrações do 100.º aniversário da IUPAC. No âmbito desta reunião da EuCheMSDivCED tiveram lugar as eleições para diferentes cargos dentro da Divisão. Ilka Parchmann foi eleita para o cargo de Vice-Presidente da Divisão e Karolina Broman como sua assistente. Rachel Mamlok-Naaman foi eleita para o cargo de secretária da Divisão e Ron Blonder foi eleito como um *webmaster*. Relativamente à agenda de congressos a curto e médio prazo convém referir que o 7th Eurovariety – *European Variety in University Chemistry Education* terá lugar no próximo ano em Belgrado (27-29 junho de 2017). O 14th ECRICE, em 2018, deverá ser organizado pela Sociedade Grega de Química e em 2020 pela Sociedade Israelita de Química. Outras conferências relevantes no âmbito da educação em química são listadas de seguida:

- ESERA em Dublin (21 a 25 de agosto de 2017)
- <https://www.eiseverywhere.com/ehome/index.php?eventid=129430&&internal=1>
- Euroanalysis 2017 em Estocolmo, na Suécia (28 de agosto a 1 de setembro 2017) incluindo simpósio sobre Educação e Química Analítica. <http://euroanalysis2017.se/>
- 7th EuCheMS Chemistry Congress (26 a 30 de agosto de 2018). <http://www.rsc.org/events/euchems2018>
- 46th IUPAC World Chemistry Congress (9 a 14 de julho de 2017) incluindo simpósio sobre Educação em Química. <https://iupac.org/event/iupac-2017-sao-paulo-brazil/>
- 47th IUPAC World Chemistry Congress (7 a 12 de julho de 2019) incluindo simpósio sobre Educação em Química. <https://iupac.org/event/iupac-2019-paris-france/>

A EuCheMSDivCED terá a sua próxima reunião em Belgrado por altura do 7th Eurovariety.

Carla Morais

Representante da Divisão de Ensino e de Divulgação da Química, da Sociedade Portuguesa de Química, na EuCheMSDivCED - Division of Chemical Education

EuCheMS – DIVISION OF CHEMISTRY AND THE ENVIRONMENT

A reunião anual da *Division of Chemistry and the Environment* (DCE), da EuCheMS, realizou-se em Sevilha, a 10 de setembro, durante o 6th *EuCheMS Chemistry Congress*. Este ano a reunião da DCE contou com a presença do presidente da *Division of Green and Sustainable Chemistry* (DGC) uma vez que era necessário tomar decisões sobre as normas

para a atribuição do prémio *Sustainable Chemistry Award*. Ficou decidido que a DCE e a DGC escolherão alternadamente a pessoa a receber este prémio, que será entregue a cada dois anos, durante o *EuCheMS Chemistry Congress*.

Outro dos assuntos debatidos na reunião foi a realização do ICCE2017 – *International Conference on Chemistry and the Environment 2017*, organizado pela DCE, e que terá lugar em Oslo entre os dias 18 e 22 de junho de 2017.



Division of Chemistry and the Environment – Reunião anual em Sevilha

O delegado norueguês deu conhecimento dos plenaristas que já confirmaram a sua presença e informou que a Comissão Organizadora Local está a fazer todos os possíveis para encontrar soluções de alojamento compatíveis com as disponibilidades monetárias dos estudantes. Este evento, à semelhança dos anteriores ICCEs, tem o apoio da revista oficial da DCE, *Environmental Science and Pollution Research – ESPR* – que elaborará volumes especiais sobre os principais temas da conferência, onde serão publicados alguns dos trabalhos apresentados. Foi também decidido que o ICCE2019 será na Grécia, em Tessalonica.

Ana Carreira Lopes

Representante da SPQ na DCE

Departamento de Química da Universidade da Beira Interior

EuCheMS – DIVISION OF ORGANIC CHEMISTRY – 8TH YOUNG INVESTIGATORS WORKSHOP



Nos dias 15 e 16 de setembro de 2016 realizou-se o 8th *Young Investigators Workshop* (8th YIW) da Divisão de Química Orgânica da EuCheMS no Islantilla Golf Resort em Huelva (Espanha), organizado pelos Professores Pedro J. Pérez e Ana Caballero do Centro para a Investigação em Química Sustentável (CIQSO) da Universidade de Huelva.

Este simpósio, realizado anualmente desde 2009, tem como objetivo a promoção da excelência académica assim como o estabelecimento de colaborações na área da Química Orgânica, dentro (e fora) da Europa. O YIW, com uma participação limitada, contou com a presença de cerca de 25 jovens investigadores em início de carreira com um percurso de destaque na área da Química Orgânica e selecionados pelas sociedades químicas membros da EuCheMS. Os oradores, vindos de 20 países da Europa, de Israel e dos EUA, apresentaram trabalhos em várias áreas da Química Orgânica, nomeadamente na síntese de produtos naturais e análogos e em catálise orgânica. Os novos produtos têm aplicação em diferentes domínios (saúde, alimentar e materiais).

Durante a sessão de abertura, a atual presidente da Divisão de Química Orgânica da EuCheMS, a Prof. Véronique Gouverneur, da Universidade de Oxford, destacou a importância deste encontro na partilha do conhecimento científico e na criação de ligações entre as várias áreas. O evento contou com a presença do Prof. Artur Silva, da Universidade de Aveiro, responsável pela organização da edição anterior deste simpósio (7th YIW). A Dra. Susanne Haak, editora administrativa das revistas *Synthesis*, *Synlett* e *Synfacts* e presente na qualidade de representante da *Thieme Chemistry*, principal patrocinador deste encontro, anunciou que iria haver uma edição especial da revista *Synlett* dedicada ao 8th YIW.

Agradeço à SPQ a oportunidade de ter participado neste *Workshop* de elevada qualidade científica num ambiente acolhedor e descontraído. Agradeço também aos Professores Pedro P. Pérez e Ana Caballero pela excelente organização do encontro, assim como a todos os participantes pelas discussões e ideias trocadas e os bons momentos partilhados.

Joana Oliveira

Investigadora do REQUIMTE - FCUP

A XXI OLIMPIADA IBERO-AMERICANA DE QUÍMICA

A XXI Olimpíada Ibero-Americana de Química realizou-se pela segunda vez em Bogotá, capital da Colômbia, de 18 a 25 de setembro de 2016, organizada pela Faculdade de Química da Universidade Nacional da Colômbia. A Colômbia integrou o grupo dos seis países que iniciaram o desafio de criação das Olimpíadas Ibero-americanas de Química em 1995 tendo organizado esta olimpíada em 1998 também em Bogotá e sob a responsabilidade da Universidade Nacional da Colômbia.

Este ano a representação portuguesa foi constituída pelos estudantes Afonso das Neves Fernandes, do Colégio Internato dos Carvalhos de Gaia, Álvaro Manuel Festas Pereira

da Silva, do Colégio Luso-Francês do Porto, Inês Andrade Trovisco e Rita Andrade Trovisco, da Escola Secundária Emídio Garcia de Bragança, e pelas doutoras Clara Magalhães e Diana Pinto, docentes do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, que estiveram envolvidas, juntamente com outros docentes da mesma Universidade, na preparação de toda a equipa. A Inês e a Rita Andrade Trovisco trouxeram para Portugal, cada uma delas, uma medalha de bronze, e o Afonso Fernandes uma menção honrosa. Todos os estudantes portugueses tiveram uma participação muito boa com as classificações positivas e muito próximas, mas como em qualquer competição o acesso às medalhas depende das pontuações obtidas pelos restantes estudantes. Este ano a pontuação da maioria dos estudantes foi muito semelhante, pelo que a obtenção de medalha, ou não, foi decidida por diferenças nas centésimas, o que não retira o mérito à participação portuguesa, antes pelo contrário o confirma.



A equipa portuguesa formada pelos estudantes Afonso Fernandes, Álvaro Silva, Rita Trovisco e Inês Trovisco.

Estiveram presentes delegações de dezasseis países, num total de 56 estudantes e 29 mentores. O Equador participou pela primeira vez numa olimpíada, desta vez apenas com a presença de um observador. Realça-se o esforço dos organizadores para reintroduzir na olimpíada a figura do estudante-guia o que enriquece bastante a experiência de todos os participantes na olimpíada, uma vez que permite o contacto direto e diário com um estudante do país organizador. A troca de experiências e conhecimentos é benéfica para todos.

As olimpíadas de Química constam de duas provas – uma prática, na qual, em geral, os estudantes têm um mínimo de quatro horas para a sua realização, e uma prova teórica com a duração de cinco horas. Uma proposta de prova é submetida pelos organizadores da olimpíada ao jurado internacional que é composto por todos os mentores. Todos os problemas são minuciosamente discutidos e a sua inclusão na prova final carece de aprovação pela maioria dos países participantes. Depois de fixado o texto final da prova este é traduzido para o idioma de cada país participante, pelos respetivos mentores. As tarefas dos mentores não terminam aqui uma vez que após a realização das provas pelos estudantes, estas têm de ser corrigidas. A classificação

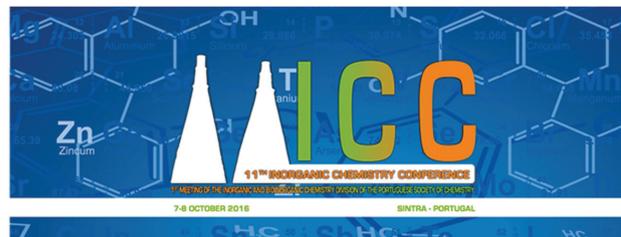
final de cada estudante é discutida com a equipa organizadora da olimpíada, numa sessão individual de avaliação. Esta tarefa é particularmente difícil pois nem sempre os critérios de avaliação estão centrados no raciocínio correto mas apenas no resultado.

A olimpíada Ibero-americana tem o seu ponto alto na sessão de encerramento onde são atribuídas as medalhas e menções aos estudantes premiados e apresentados os organizadores da próxima olimpíada. Fica a informação: a XXII Olimpíada Ibero-Americana de Química terá lugar em Lima, Perú, em outubro de 2017.

Os países participantes nas Olimpíadas Ibero-americanas de Química demonstraram interesse em criar uma página da internet para este evento. Nesse sentido é necessária a ajuda de todos na recolha de informação, pelo que aproveitamos este meio para solicitar aos estudantes portugueses ex-olímpicos que queiram partilhar as suas experiências/percursos que enviem os seus contributos para o correio eletrónico da Sociedade Portuguesa de Química (sede@spq.pt).

Clara Magalhães, Diana Pinto e Maria do Amparo Faustino

11th INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE & 1st MEETING OF THE INORGANIC AND BIOINORGANIC CHEMISTRY DIVISION OF SPQ



A Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica da Sociedade Portuguesa de Química, com a colaboração especial do Instituto Superior Técnico, realizou nos dias 7 e 8 de outubro de 2016, em Sintra, a sua 11th *Inorganic Chemistry Conference*. A reunião foi também o 1st *Meeting of the Inorganic and Bioinorganic Chemistry Division of SPQ*, assinalando a nova designação e âmbito da Divisão.

Esta Conferência bienal da SPQ contou com cerca de 130 participantes e constituiu, no ambiente acolhedor de Sintra, um fórum de discussão de todos os temas atuais da química inorgânica e bioinorgânica, em particular dos que se encontram na interface com outras áreas científicas, designadamente catálise, energia, materiais, nanotecnologia, biologia e medicina.

O programa científico incluiu quatro lições plenárias, quatro *keynote*, 27 comunicações orais e 71 comunicações em *poster*. O *Book of Abstracts* da Conferência encontra-se disponível no respetivo *website* (<http://11icc.eventos.chemistry.pt/>) e nele se pode aferir da qualidade dos trabalhos apresentados, na sua maioria por jovens investigadores. Foram atribuídos quatro prémios de melhor *poster*, cobrindo os tópicos tradicionais da Conferência (química

organometálica, química bioinorgânica e química de materiais) que tiveram o generoso patrocínio da *ChemPubSoc Europe*, em particular do *European Journal of Inorganic Chemistry*, e da *Wiley-VCH*.

Na abertura, Luis Oro (Universidad de Zaragoza) recebeu o *Prémio Luso-Espanhol de Química 2015*, instituído conjuntamente pela SPQ e a Real Sociedad Española de Química, e apresentou a respetiva *Conferência Lourenço-Madinaveitia*, intitulada “Mechanistic studies on rhodium-*N*-heterocyclic carbene catalysts”.



Luis Oro a receber o *Prémio Luso-Espanhol de Química 2015*

A Conferência teve também como oradores Luigi Casella (Università degli studi di Pavia), que apresentou a *ChemPubSoc Europe Lecture* “What do we know about the redox reactivity of metal ions bound to neuronal peptides”, assinalando o apoio especial da *ChemPubSoc Europe* à Conferência, e Tito Trindade (Universidade de Aveiro), que proferiu a lição plenária “Water purification using nanomaterials, magnetism and light”.



Luigi Casella

O encontro encerrou com a atribuição da 3.^a edição do *Prémio Alberto Romão Dias* a António Pires de Matos (Investigador Coordenador Jubilado do IST-Universidade de Lisboa (CTN) e Professor Catedrático Convidado Jubilado da FCT-Universidade Nova de Lisboa), que nos brindou



António Pires de Matos a receber o *Prémio Alberto Romão Dias*

com a lição *How amazing/amusing it is to work in Inorganic Chemistry*.

Na reunião da Divisão de Química Inorgânica e Bioinorgânica da SPQ foi eleita por unanimidade a nova presidente da Divisão, Maria da Conceição Rangel (ICBAS-Universidade do Porto), a quem todos desejaram as maiores felicidades na condução das atividades da Divisão.

A Comissão Organizadora agradece a todos os que contribuíram para a concretização da Conferência, patrocinadores, secretariado da SPQ (Cristina Campos e Leonardo Mendes), membros das Comissões, *Chairs* das sessões, júri dos melhores *posters*, anterior e atual presidentes da SPQ (Maria José Calhorda e Artur Silva), anteriores presidentes da Divisão de Química Inorgânica, e em especial a todos os participantes.

Pela Comissão Organizadora,
Joaquim Marçalo e José J. G. Moura

PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA 2016

A Real Academia Sueca das Ciências anunciou no passado dia 5 de Outubro de 2016 a atribuição do Prémio Nobel da Química 2016 a Jean-Pierre Sauvage (Universidade de Estrasburgo, França), J. Fraser Stoddart (Universidade Northwestern, Evanston, EUA) e Bernard L. Feringa (Universidade de Groningen, Holanda) pela “*conceção e síntese de máquinas moleculares*”.

Os laureados desenvolveram ao longo de vários anos moléculas, nomeadamente catenanos e rotaxanos, capazes de movimentos controláveis, que podem executar uma determinada tarefa por ação de um estímulo externo. A distinção visa, assim, premiar o desenvolvimento das máquinas mais pequenas do mundo tendo esta miniaturização transportado a Química para uma nova dimensão.

Os laureados:

Jean-Pierre Sauvage



Cidadão francês, nascido em Paris, França, em 1944. Concluiu o seu doutoramento em 1971 pela Universidade de Estrasburgo, França. É Professor Emérito da Universidade de Estrasburgo e Diretor Emérito do CNRS. Possui mais de cinco centenas de publicações científicas. Os tópicos de investigação centram-se nos rotaxanos e máquinas moleculares.



Sir J. Fraser Stoddart

Cidadão britânico, nascido em Edimburgo, Escócia, em 1942. Concluiu o seu doutoramento em 1966 pela Universidade de Edimburgo, Escócia. É Professor de Química, membro do Conselho de Curadores da Universidade Northwestern, Evanston, EUA. Possui mais de um milhar de publicações

científicas. Os tópicos de investigação são bastante vastos, incluindo catenanos e rotaxanos, máquinas moleculares e nanotecnologia.



Bernard L. Feringa

Cidadão holandês, nascido em Barger-Compascuum, Holanda, em 1951. Concluiu o seu doutoramento em 1978 pela Universidade de Groningen, Holanda. É Professor de Química Orgânica na Universidade de Groningen, Holanda. Possui mais de sete centenas

de publicações científicas. Os tópicos de investigação são vastos, incluindo nanotecnologia e novos materiais funcionais, nomeadamente comutadores e motores moleculares.

Os contributos mais relevantes de cada um destes cientistas para o desenvolvimento das máquinas moleculares estão descritos no artigo “Máquinas Moleculares – a Criatividade em Síntese Orgânica”, na página 23 deste Boletim.

FONTES:

The Nobel Prize in Chemistry 2016, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/ (Acedido em 26/10/2016)

The Nobel Prize in Chemistry 2016 – Advanced Information, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/advanced.html (Acedido em 26/10/2016)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

É já no próximo ano que o QUÍMICA comemora o seu 40.º aniversário

Venha comemorar connosco

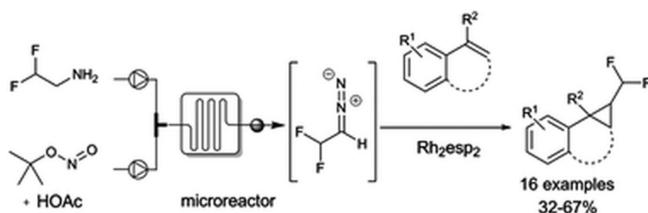
Envie-nos o seu contributo para
bspq@ua.pt

 Boas Festas

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

DERIVADOS DE (DIFLUOROMETIL)CICLOPROPANO NUM SÓ PASSO

Ciclopropanos substituídos com o grupo difluorometilo são bastante úteis em síntese orgânica, nomeadamente para a obtenção de compostos biologicamente ativos. Geralmente a síntese daquelas estruturas é relativamente elaborada, envolvendo várias etapas e o uso de agentes fluorantes perigosos. Assim, a procura de um método mais eficaz e sustentável para a sua obtenção tornou-se um desafio para os químicos orgânicos.



Recentemente, uma equipa de investigadores liderada por Rene Koenigs, da Universidade Técnica da Renânia do Norte-Vestefália em Aachen, Alemanha, desenvolveu o primeiro método catalítico para a síntese, num único passo, de derivados de (difluorometil)ciclopropano a partir de reagentes facilmente acessíveis. O elemento-chave do método traduziu-se na preparação eficiente de 2-diazo-1,1-difluoroetano através de fluxo

contínuo a partir da 2,2-difluoroetanamina, *t*-BuONO e ácido acético. Posteriormente, reações de ciclopropanação do 2-diazo-1,1-difluoroetano com diferentes estirenos, catalisadas por um complexo de ródio, originaram os produtos desejados com bons rendimentos.

Fontes:

One Step to Difluoromethyl Cyclopropanes, http://www.chemistryviews.org/details/news/10036041/One_Step_to_Difluoromethyl_Cyclopropanes.html (Acedido em 10/11/2016)

K. J. Hock, L. Mertens, R. M. Koenigs. **Rhodium catalyzed synthesis of difluoromethyl cyclopropanes.** *Chem. Commun.* 2016 (in press). DOI: 10.1039/c6cc07745e

Paulo Mendes (pjpgm@uevora.pt)

ALÉM DA ÓBVIA, EXISTIRÁ OUTRA QUÍMICA QUE A COMPLEMENTA, NEM QUE SEJA PELA ATRAÇÃO
OU PELA REAÇÃO ÀS COISAS MAIS PROSAICAS E MUNDANAS DA VIDA



Andreia Valente

Andreia Valente licenciou-se em Química Tecnológica pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa em 2006. Em 2007, obteve o Grau de Mestre em Química Inorgânica Biomédica - Aplicações em Diagnóstico e Terapia, pela mesma instituição. De seguida, juntou-se à Unité de Catalyse et Chimie du Solide, liderada pelo Professor André Mortreux, e doutorou-se, em 2010, pela Université des Sciences et Technologies de Lille 1, onde tinha realizado estágio no âmbito do Programa Erasmus durante a licenciatura. Posteriormente, fez dois pós-doutoramentos sob orientação da Professora Helena Garcia, o primeiro na área da ótica não-linear e o segundo na área de metalofármacos para a terapia do cancro. Atualmente é Investigadora Auxiliar (ao abrigo do Programa Investigador FCT) no Centro de Química Estrutural – Pólo Ciências, onde faz investigação independente na área da terapia dirigida contra o cancro, em particular, dirigindo os seus esforços na síntese de novos complexos metal-polímero como sistemas de entrega de fármacos com aquele fim.

Durante os anos de 2014-2015 passou cinco meses na Rutgers University, EUA, no laboratório do Doutor Brian T. Buckley, a desenvolver um método para a especiação de metalofármacos de ruténio em fluidos biológicos. Uma das estadias foi realizada sob os auspícios do Programa Fulbright para Investigadores, sendo desde 2015 avaliadora no Programa Fulbright em Portugal.

Atualmente é investigadora principal de um projeto financiado pela FCT e tem sido membro de vários outros projetos de investigação e ações bilaterais. Participa na ação COST European Network on Smart Inorganic Polymers (SIPs) e foi recentemente galardoada com uma Research Fund Grant pela Royal Society of Chemistry, da qual é membro.

É autora de 25 artigos científicos em revistas internacionais, 4 capítulos de livros e de uma patente internacional. Apresentou cerca de 11 comunicações orais, entre elas 7 por convite, e 20 outras apresentações orais em conferências internacionais, instituições de investigação e universidades.

Além das leituras científicas há outras literaturas que a apaixonem? Existe algum género que mais lhe agrada e algum(a) autor(a) de eleição?

Geralmente gosto de ler romances históricos, no entanto é-me difícil eleger um autor preferido. Apesar de não ler tanto quanto gostaria, tento ler livros variados. O último que li foi a banda-desenhada Maus, de Art Spiegelman. Nela o autor fala da sua relação com o pai, um judeu que sobreviveu ao campo de concentração de Auschwitz. Trata-se de um livro bastante interessante e surpreendente, pois mostra como a banda-desenhada pode servir para abordar temas sensíveis de uma forma bastante séria.

Quais os seus gostos culinários? Prefere mais os pratos simples ou os complexos? Costuma precipitar-se para a cozinha ou agrada-lhe a atitude do espectador?

Os meus gostos culinários são variados. Gosto dos sabores da cozinha mediterrânica, fresca e rica. Por outro lado, penso que por ter vivido três anos em Lille, no norte de França (capital da Flandres francesa), adquiri também um gosto pela cozinha da região, acompanhada por um bom Bordeaux. Cozinhar é a única “tarefa doméstica” que faço por gosto. Dou asas à imaginação e lá saem uns bons (na maioria das vezes) petiscos!

Entre as várias atividades do dia a dia, entrega-se seletivamente a alguma delas com maior prazer? Há alguma em que sinte uma menor biocompatibilidade?

Gosto de tudo o que envolve criatividade. Essa será certamente uma das razões para adorar o meu trabalho em investigação. Gosto de desenhar e pintar e faço-o ainda com alguma frequência. Aprendi há pouco tempo a fazer serigrafia. Gosto também muito de fotografia, de captar momentos. Por outro lado, tudo o que exija monotonia cria-me certos anticorpos!

Para iniciar uma tarefa que se afigura de peso elevado costuma precisar de um catalisador bem eficiente? Que estratégia usa para combater a dispersividade?

Para me focar a 100% numa tarefa de “peso elevado” preciso, primeiro, de imaginar o produto final. É essa a barreira energética que preciso de vencer e a partir daí tudo se desenvolve em velocidade de cruzeiro. No meu caso, a melhor maneira para combater a dispersividade é ter um prazo curto!

Que tipo de acontecimentos interagem mais com o seu ADN? O que a faz sorrir? O que a entristece?

Fazer-me sorrir é uma tarefa bastante fácil. Sou uma pessoa otimista e sorridente por natureza. Entristece-me, atualmente, ver a carreira de Investigador estagnada.

Há males de que não se deve buscar a cura, porque só eles nos protegem contra males mais graves?

Esta frase não é de fácil interpretação!... Hesitei na resposta várias vezes. Optei por dar uma resposta no âmbito da minha investigação. Há certos tipos de cancro que, ao serem tratados ao longo de vários ciclos, acabam por se tornar resistentes e, por isso, acabamos por criar “um mal mais grave”. Todavia, não seria certo se não tentássemos...

Para lá da atividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: iniciar, rever, compatibilizar, tratar.

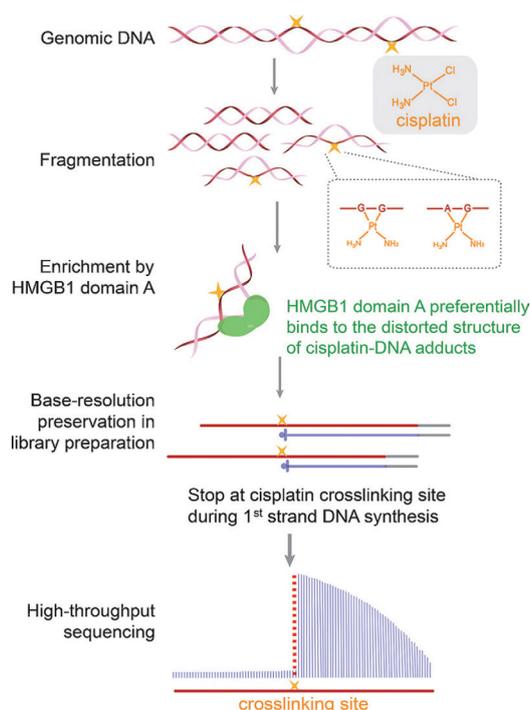
Gostaria de iniciar um curso de fotografia, de rever amigos de longa data e alguns lugares e paisagens que me deixaram saudades, de compatibilizar melhor a minha vida pessoal com as idas ao ginásio e, naturalmente, continuar a pesquisa de compostos que possam vir a tratar o cancro.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

ADN MITOCONDRIAL ALVO PREFERENCIAL DA CISPLATINA

O cancro é uma das principais causas de morte em todo o mundo, havendo atualmente intensa pesquisa no desenvolvimento de fármacos capazes de combater esta doença. Um dos compostos mais utilizados para o tratamento do cancro, e sobre o qual existem inúmeros estudos publicados, é a cisplatina, *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Do que se sabe acerca do seu modo de ação é que o centro metálico promove a interação com a posição N7 de duas guaninas vizinhas na estrutura do ADN originando a formação de ligações cruzadas. A formação destas ligações cruzadas, que se formam em cada cadeia e entre as duas cadeias da hélice do ADN, inibe a transcrição e a replicação do ADN, originando a interrupção da cadeia. Como consequência, as células reprogramam-se para induzir a apoptose e a consequente morte celular. Apesar do mecanismo-base ser conhecido, existe apenas uma evidência indireta da parte exata do genoma que é o alvo preferencial da cisplatina.

No âmbito de uma colaboração interdisciplinar entre Chengqi Yi e Chuan He, da *Peking University*, Pequim, China, e Howard Hughes, do *Medical Institute*, Chicago, EUA, foi desenvolvido um método para identificar especificamente que partes genómicas são o alvo preferencial da cisplatina. O trabalho mostrou que o ADN mitocondrial é aquele que é especialmente sensível à ação da cisplatina, verificando-se ainda uma elevada acumulação de aductos de cisplatina-ADN no ADN nuclear de células cancerosas.



Fontes:

Where Does Cisplatin Bind? http://www.chemistryviews.org/details/ezine/9991321/Where_Does_Cisplatin_Bind.html?elq_mid=13071&elq_cid=3605105 (Acedido em 31/10/2016)

X. Shu, X. Xiong, J. Song, C. He, C. Yi. **Base-Resolution Analysis of Cisplatin-DNA Adducts at the Genome Scale.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 1–5. DOI: 10.1002/anie.201607380

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

A ESPECTROMETRIA DE MASSA COMO TÉCNICA ANALÍTICA DE EXCELÊNCIA EM METABOLÓMICA DE PLANTAS

Carla António

Plant Metabolomics Laboratory, ITQB NOVA, Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier, Universidade Nova de Lisboa, Avenida da República, 2780-157 Oeiras, Portugal

antonio@itqb.unl.pt

Mass Spectrometry as Analytical Technique of Excellence in Plant Metabolomics Research – *Global climate change and population growth are two major challenges of the 21st century. Crop losses due to climate-related stresses have worsened over the past decades, and current climate models predict an increased occurrence of droughts, floods and extreme temperatures. This scenario together with the growth in food demand is expected to pose a real threat to global food security. It is therefore imperative to develop strategies to improve food availability in variable environments, and ultimately, transfer this knowledge to farmers in the time frame needed. Although much progress has been done over the past years in the area of abiotic stress in plants, the mechanisms defining plant resilience to such adverse conditions are still not completely understood. One approach to improve our knowledge of plant tolerance to environmental stress is to reveal the underlying central metabolic pathways that might play an important role in supporting cellular homeostasis to ensure plant survival in adverse conditions. Metabolomics is therefore aiming to find an increasing number of applications to investigate interesting biological questions related to plant environment and agriculture, particularly, when coupled to highly sensitive mass spectrometry (MS)-dedicated analytical techniques.*

As alterações climáticas e o crescimento da população são dois grandes desafios do século XXI. Nas últimas décadas, perdas na colheita de produtos agrícolas devido a padrões ambientais instáveis têm vindo a aumentar, e modelos climáticos preveem um aumento da ocorrência de secas, inundações, e temperaturas extremas. Este cenário representa uma ameaça para a segurança alimentar global. É, portanto, crucial desenvolver estratégias para melhorar a disponibilidade de alimentos em climas variáveis, e transferir esse conhecimento aos agricultores a curto prazo. Embora nos últimos anos se tenham vindo a observar rápidos avanços na área da tolerância das plantas ao stresse abiótico, os mecanismos que definem a resiliência da planta a condições adversas são ainda largamente desconhecidos. Uma abordagem para melhorar o nosso conhecimento da tolerância da planta ao stresse é revelar as vias metabólicas centrais que podem desempenhar um papel importante no auxílio da homeostase celular, para garantir o crescimento e desenvolvimento da planta em condições adversas assegurando, assim, a sua sobrevivência. Neste sentido, a metabolómica associada a técnicas analíticas altamente sensíveis baseadas na espectrometria de massa (MS) tem vindo a aumentar o número de aplicações para investigar questões biológicas relacionadas com o meio ambiente e agricultura.

1. O CLIMA ESTÁ A MUDAR

Nos últimos anos, o aumento significativo de padrões ambientais instáveis associados a alterações climáticas tem provocado enormes perdas de produtividade agrícola a nível mundial. Modelos climáticos atuais preveem um aumento da incidência de secas, inundações, e temperaturas extremas para os próximos anos [1-4]. Esta situação, juntamente com o aumento global da população, representa uma ameaça real para a segurança alimentar [5,6]. É, portanto, imperativo desenvolver estratégias para melhorar substancialmente a disponibilidade de alimentos em ambientes variáveis e transferir esse conhecimento aos agricultores no período de tempo necessário. Estas estratégias têm sido progressivamente realizadas através de programas de melhoramento genético [7] e de biotecnologia [8] que usam métodos inovadores para desenvolver plantas com tolerância reforçada a stresse abiótico. Embora nos últimos anos se tenham realizado enormes avanços nesta área, os mecanismos que definem a resiliência da planta a condições adversas são ainda largamente desconhecidos. Uma abordagem para melhorar o nosso conhecimento da tolerância da planta ao stresse ambiental é revelar as vias metabólicas

centrais que podem desempenhar um papel importante na modulação do seu crescimento e desenvolvimento em resposta a essa determinada condição ambiental adversa que, em ambiente natural, é sempre uma combinação de vários factores [9,10]. Neste sentido, a metabolómica associada a técnicas analíticas baseadas na espectrometria de massa (MS) tem encontrado um número crescente de aplicações para investigar questões biológicas relacionadas com o meio ambiente e agricultura.

2. METABOLÓMICA DE PLANTAS

As plantas são organismos sésseis e, como tal, não podem escapar a condições ambientais adversas que afetam negativamente o seu crescimento e desenvolvimento. A sua sobrevivência depende, assim, de encontrar respostas adaptativas complexas que envolvem não só a deteção do stresse e a transdução de sinal, como também a ativação de um certo número de genes e metabolitos relacionados com o stresse [9,10]. A metabolómica é uma tecnologia “omics” emergente centrada na identificação e quantificação de moléculas de baixo peso molecular (metabolitos) que compõem o metaboloma de um dado organismo, órgão, tecido ou célula.

la, num dado estágio de desenvolvimento ou em condições ambientais particulares [11]. Ao contrário de genes e proteínas, cujas funções estão sujeitas a regulação epigenética e modificação pós-traducional, respetivamente, os metabolitos funcionam como assinaturas diretas da atividade bioquímica e, portanto, são mais fáceis de correlacionar com o fenótipo [12]. Estudos do metaboloma de plantas incluem a análise de uma grande variedade de espécies químicas com propriedades físico-químicas distintas, desde compostos inorgânicos iónicos, derivados de hidratos de carbono hidrofílicos, ácidos orgânicos e aminoácidos, a uma série de compostos lipídicos hidrofóbicos. Por outro lado, o metaboloma da planta estende-se ao longo de uma vasta gama dinâmica de concentrações *in vivo* que pode variar de femtomolar a milimolar [13]. Para aumentar esta complexidade, estima-se que existam mais de 200 mil metabolitos diferentes no reino vegetal [14,15]. Esta complexidade traz enormes desafios para as tecnologias analíticas aplicadas nos programas atuais de investigação na área da metabolómica das plantas. Em resultado disso, frequentemente são utilizadas diversas técnicas de extração e combinações de métodos analíticos na tentativa de atingir uma cobertura metabólica adequada [13-16]. No entanto, e em contraste com a transcriptómica e a proteómica, a metabolómica tem a vantagem de não ser dependente da disponibilidade da informação do genoma específico do organismo para a análise de dados [16].

3. A ESPECTROMETRIA DE MASSA EM METABOLÓMICA DE PLANTAS

Devido à sua elevada sensibilidade, a espectrometria de massa (MS) é atualmente a técnica analítica de excelência em estudos de metabolómica de plantas para abordar questões relacionadas com o meio ambiente e agricultura e, quando acoplada a técnicas cromatográficas, tais como, a cromatografia líquida (LC-MS) ou a cromatografia em fase gasosa (GC-MS), permite a separação, caracterização, e quantificação de um elevado número de metabolitos presentes no metaboloma da planta (Figura 1) [16-19].

Metodologias baseadas em LC-MS são particularmente adequadas para a caracterização de um pequeno conjunto de metabolitos conhecidos do metaboloma da planta (*target metabolite analysis*) e também para a caracterização do metaboloma da planta em larga escala (*untarget metabolite analysis*). Geralmente, em aplicações de LC-MS, o méto-

do de ionização mais utilizado é o *electrospray* (ESI), uma técnica de ionização suave que introduz pouca energia interna, e como tal, gera pouca informação sobre a estrutura da molécula porque apenas alguns fragmentos são obtidos [20]. Dentro da vasta gama de instrumentos MS disponíveis atualmente no mercado para aplicações de metabolómica de plantas com base em LC-MS (por exemplo, triplo quadrupolo (QqQ), quadrupolo *ion trap* (QIT), quadrupolo de tempo de voo (QTOF), quadrupolo *Orbitrap*), métodos LC-QqQ-MS são desejáveis em abordagens quantitativas. Espectrómetros de massa do tipo triplo quadrupolo (QqQ-MS) permitem a realização de ensaios de monitorização de reações múltiplas (MRM) (do inglês *multiple reaction monitoring*) que são ensaios altamente específicos e sensíveis e, daí, particularmente importantes para a quantificação absoluta de metabolitos presentes em baixa concentração *in vivo* (fito-hormonas e açúcares fosforilados, por exemplo) [18].

A GC-MS é considerada uma técnica analítica de eleição em estudos de metabolómica de plantas [11,13,15,16, 20-24], incluindo estudos de stresse abiótico [17,18]. Métodos de GC-MS têm vantagem sobre os métodos de LC-MS porque são capazes de analisar uma grande variedade de metabolitos com diferentes propriedades físico-químicas (por exemplo, hidratos de carbono, aminoácidos, ácidos orgânicos, poliaminas) num único extrato de planta. Além disso, GC-MS é uma técnica mais reprodutível do que LC-MS devido ao método de ionização por ionização eletrónica (EI), em que as moléculas em fase gasosa interagem com eletrões cineticamente ativados com uma energia média padrão de 70 eV. Os espectros de massa GC-EI-MS são por isso altamente reprodutíveis em equipamentos semelhantes, facilitando assim a construção de bibliotecas de espectros de massa de padrões de referência [20-22]. No entanto, a GC-MS é apenas capaz de analisar metabolitos voláteis e termicamente estáveis e requer um passo de derivatização para modificar quimicamente compostos não-voláteis (a maioria dos metabolitos primários) para produzir derivados voláteis. O protocolo de derivatização para estudos de metabolómica baseados em GC-MS está bem estabelecido e inclui duas reações químicas (i) metoxiamação seguida de (ii) sililação [18,21-23]. Alguns metabolitos termolábeis (açúcares fosforilados, por exemplo), bem como metabolitos que não se volatilizam mesmo após derivatização (oligossacáridos de ordem superior ao trissacárido rafinose, por exemplo) não são passíveis de ser analisados por GC-MS, e assim, abordagens baseadas



Figura 1 – Típico *workflow* utilizado em metabolómica de plantas: do desenho experimental e preparação da amostra à análise de metabolitos com base em técnicas de espectrometria de massa.

em LC-MS são a melhor escolha para a sua identificação e quantificação [18,24,25]. GC-Q-MS permite uma análise sensível e confiável com um custo acessível; no entanto, apresenta uma reduzida precisão na massa medida. Por outro lado, GC-TOF-MS oferece precisão na massa medida e tempos de aquisição rápidos. Além disso, permite deconvolução precisa dos picos sobrepostos tipicamente encontrados em matrizes biológicas complexas como os extratos de plantas. Em abordagens de GC-MS, os metabolitos são frequentemente quantificados utilizando quantificação relativa calculada usando a área do pico do metabolito dividida pela área do pico do padrão interno (ribitol, por exemplo) e o peso fresco/seco da amostra. A quantificação absoluta pode ser obtida se forem incluídas na análise de GC-MS curvas de calibração de metabolitos específicos [17,22].

4. CONCLUSÕES & PERSPETIVAS

Conforme descrito acima, devido à sua elevada sensibilidade, MS é a técnica analítica de excelência em estudos de metabolómica de plantas. A determinação dos perfis metabólicos por GC-MS tem a vantagem de permitir uma cobertura relativamente ampla de classes de compostos, e o interesse da sua aplicação no campo das respostas metabólicas das plantas a perturbações genéticas e/ou ambientais (fatores abióticos/bióticos) continuará a crescer. No entanto, são necessários avanços rápidos nas tecnologias de MS aplicadas à metabolómica, de forma a aumentar não só a cobertura de metabolitos existente no metaboloma da planta mas também aumentar a resolução espacial e temporal da análise do metaboloma. É importante referir que melhorias na sensibilidade dos espectrómetros de massa serão sempre de grande interesse, uma vez que a sensibilidade determina o limite de deteção, o qual é particularmente importante para quantificar metabolitos presentes em baixa concentração *in vivo*. Por outro lado, são também necessárias melhorias no desenvolvimento de plataformas de bioinformática para uma anotação mais precisa dos metabolitos. Por último, mas não menos importante, a investigação em metabolómica exige investimentos substanciais (ao nível instrumental) pela maioria das universidades e unidades de I&D. Ao apoiar uma ampla gama de estudos na área da metabolómica, desde a fisiologia vegetal à investigação biomédica, muitos cientistas e colaboradores podem aceder não só a um conhecimento científico de ponta mas também a um conjunto sofisticado de ferramentas de análise estatística desenvolvidas para facilitar a análise de dados e interpretação biológica.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia através do Programa Investigador iFCT (IF/00376/2012/CP0165/CT0003) e pela unidade de inves-

tigação ITQB NOVA Green-it 'Biorecursos para a Sustentabilidade' (UID/Multi/04551/2013), Portugal.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Bailey-Serres, S.C. Lee, E. Brinton, *Plant Physiol.* **160** (2012) 1698–1709.
- [2] C.E. Bitra, T. Gerats, *Front. Plant Sci.* **4** (2013) 273.
- [3] J.M. Craine, T.W. Ocheltree, J.B. Nippert, E.G. Towne, A.M. Skibbe, S.W. Kembel, J.E. Fargione, *Nature Clim. Change* **3** (2013) 63–67.
- [4] Y. Hirabayashi, R. Mahendran, S. Koirala, *Nature Clim. Change* **3** (2013) 816–821.
- [5] T. Iizumi, H. Sakuma, M. Yokozawa, *Nature Clim. Change* **3** (2013) 904–908.
- [6] C. Rosenzweig, J. Elliott, D. Deryng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** (2014) 3268–3273.
- [7] M.V. Mickelbart, P.M. Hasegawa, J. Bailey-Serres, *Nat. Rev. Genet.* **16** (2015) 237–251.
- [8] M. Reguera, Z. Peleg, E. Blumwald, *Biochim. Biophys. Acta* **1819** (2012) 186–194.
- [9] R. Mittler, *Trends Plant Sci.* **11** (2006) 15–19.
- [10] K. Saito, F. Matsuda, *Annu. Rev. Plant Biol.* **61** (2010) 463–489.
- [11] O. Fiehn, J. Kopka, P. Dormann, T. Iltmann, R.N. Trethewey, L. Willmitzer, *Nature Biotechnol.* **18** (2000) 1157–1161.
- [12] O. Fiehn, *Plant Mol. Biol.* **48** (2002) 155–171.
- [13] A. Fernie, *Funct. Plant Biol.* **30** (2003) 111–120.
- [14] A.R. Fernie, *Phytochem.* **68** (2007) 2861–880.
- [15] K. Saito, F. Matsuda, *Annu. Rev. Plant Biol.* **61** (2010) 463–489.
- [16] J. Kopka, A. Fernie, W. Weckwerth, Y. Gibon, M. Stitt, *Genome Biol.* **5** (2004) 109.1–109.9.
- [17] T. Obata, A.R. Fernie, *Cell. Mol. LifeSci.* **69** (2012) 3225–3243.
- [18] T.F. Jorge, J.A. Rodrigues, C. Caldana, R. Schmidt, J.T. van Dongen, J. Thomas-Oates, C. António, *Mass Spectrom. Rev.* **35** (2016) 620–649.
- [19] T. Hirayama, K. Shinozaki, *Plant J.* **61** (2010) 1041–1052.
- [20] M. Yamashita, J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 4451–4459.
- [21] U. Roessner, C. Wagner, J. Kopka, R.N. Trethewey, L. Willmitzer, *Plant J.* **23** (2000) 131–142.
- [22] J. Kopka, *J. Biotechnol.* **124** (2006) 312–322.
- [23] J. Lisec, N. Schauer, J. Kopka, L. Willmitzer, A.R. Fernie, *Nat. Protoc.* **1** (2006) 387–396.
- [24] W. Weckwerth, *Annu. Rev. Plant Biol.* **5** (2003) 669–689.
- [25] Z. Lei, D.V. Huhman, L.W. Sumner, *J. Biol. Chem.* **286** (2011) 25435–25442.

AVANÇOS NA SÍNTESE QUÍMICA: AQUECIMENTO ÔHMICO

Vera L.M. Silva,^{1,*} Ana M.G. Silva,² Luís M.N.B.F. Santos³ e Artur M.S. Silva¹

¹ QOPNA, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

² UCIBIO / REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

³ CIQUP, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

verasilva@ua.pt

Advances in Chemical Synthesis: Ohmic Heating – *The ohmic heating, also known as direct Joule heating, is a method of thermal processing of materials mainly used in the food industry. Its use in organic synthesis, in the heating of chemical reactors, is an emerging method that shows great potential and whose development started recently in Portugal. Herein it is presented and explained the fundamentals of ohmic heating and made a qualitative and quantitative comparison with other common heating methods. It is also shown the state-of-the-art and future perspectives of the area of study of ohmic heating. A brief description of the ohmic reactor prototype in operation is presented, as well as specific examples of the application of this reactor in organic synthesis at laboratory scale. The advantages and limitations of this new heating technology are also stated.*

O aquecimento ôhmico, ou aquecimento direto por efeito de Joule, é um método de processamento térmico de materiais usado principalmente na indústria alimentar. A sua utilização em síntese orgânica, no aquecimento de reatores químicos, é um método emergente que apresenta grandes potencialidades e cujo desenvolvimento teve início muito recentemente em Portugal. Neste artigo são apresentados e explicados os fundamentos do aquecimento ôhmico e é feita a comparação qualitativa e quantitativa com outros métodos comuns de aquecimento. Pretende-se ainda dar a conhecer o estado de desenvolvimento e perspetivas futuras da área de estudo do aquecimento ôhmico. É feita a descrição sumária do protótipo do reator ôhmico que está em funcionamento e são apresentados exemplos da sua aplicação em síntese orgânica à escala laboratorial bem como as vantagens e limitações inerentes a esta nova tecnologia de aquecimento.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as tecnologias de aquecimento têm registado avanços muito significativos com o desenvolvimento de novas metodologias como o aquecimento ôhmico (AO), o aquecimento usando radiação micro-ondas (MO) e o aquecimento indutivo (AI). Todos esses métodos avançados de aquecimento são em determinadas situações energeticamente mais eficientes e conduzem a uma perturbação térmica diferenciada relativamente ao aquecimento convencional (AC), já que o calor é gerado internamente no meio a aquecer.

As primeiras descrições de processos realizados com recurso ao AO surgiram no final do século XIX, quando se descreveu a pasteurização do leite por bombeamento do fluido entre duas placas metálicas (elétrodos), às quais foi aplicada uma diferença de potencial (Figura 1) [1]. Nessa altura surgiram outras aplicações do AO na indústria alimentar, nomeadamente na cozedura de sanduíches tipo Frankfurter [2] e no branqueamento de batatas [3]. Nos anos que se seguiram, a tecnologia praticamente desapareceu devido à falta de controlo dos processos e ao uso inadequado de elétrodos constituídos por materiais não inertes [4]. Pensava-se que a passagem de corrente elétrica pelos alimentos poderia trazer efeitos colaterais e até letais aos consumidores. No entanto, nas últimas duas décadas a técnica voltou a renascer, muito graças ao aparecimento de novos materiais utilizados na construção dos elétrodos e ao desenho de reatores mais eficientes e versáteis. O conselho inglês de eletricidade patenteou um sistema de AO em

contínuo e licenciou a tecnologia à APV Baker [5]. Desde então, o AO emergiu como método avançado de aquecimento com aplicações nas indústrias alimentar, química, farmacêutica e agroquímica.

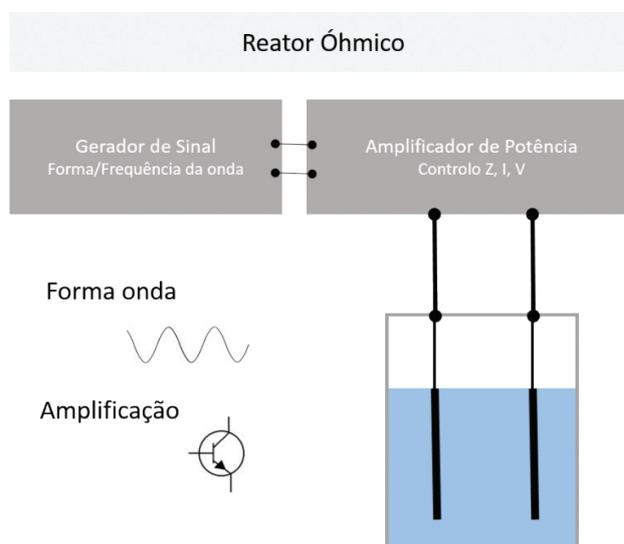


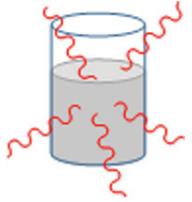
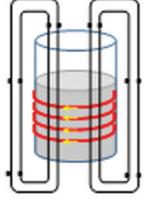
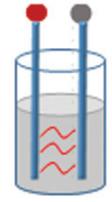
Figura 1 – Princípios de funcionamento do aquecimento ôhmico.

PRINCÍPIOS DO AQUECIMENTO ÔHMICO

O AO, também designado como aquecimento Joule, aquecimento por resistência elétrica ou aquecimento electroconduativo, é definido como um processo no qual o material (ou a mistura reacional), que funciona como uma resistên-

cia elétrica, é aquecido pela passagem direta de corrente elétrica alternada. A energia elétrica é dissipada diretamente por efeito de Joule no meio, sendo o calor gerado com uma eficiência energética muito elevada, o que resulta num aquecimento rápido e uniforme (temperatura homogênea) e ainda num aumento considerável da dinâmica molecular do meio reacional. O AO distingue-se dos outros métodos de aquecimento por envolver o uso de eletrodos que estão em contacto com o meio a aquecer, ao contrário do aquecimento com MO (uso de radiação com frequência de 2,45 GHz) [6] e do AI (uso de nanopartículas magnéticas) [7] nos quais os eletrodos estão ausentes. A frequência aplicada é variável e inferior às frequências rádio e micro-ondas. A forma de onda pode ser variável, sendo mais frequente o uso da onda sinusoidal (Tabela 1).

Tabela 1 – Principais tipos de aquecimento com geração interna de calor no meio reacional.

Tipos de aquecimento		
Micro-ondas, MO	Indutivo, AI	Óhmico, AO
		
Absorção direta e interna da radiação (micro-ondas) pelas moléculas presentes na mistura reacional.	Efeito de Joule resultante da corrente elétrica induzida no meio. Campo contínuo ou alternado.	Efeito de Joule resultante da passagem de corrente elétrica alternada. Eletrodos em contacto com o meio.

Existem vários fatores conhecidos por influenciarem a eficiência do aquecimento óhmico, tais como:

- (i) **A condutividade elétrica.** Considera-se uma substância como condutora elétrica se neste material existir uma elevada mobilidade dos transportadores de carga elétrica. Este fluxo de carga elétrica num meio é conhecido como eletricidade. A eletricidade pode ser descrita de forma simples pela corrente elétrica, voltagem (ou tensão) e impedância do meio. A condutividade elétrica (σ) é uma medida da eficácia de um meio transferir carga elétrica, expressa em Siemens por metro (S/m), e é a razão entre a densidade de corrente e a força do campo elétrico sendo afetada pelas características do meio, concentração de espécies carregadas ou de elevada polarizabilidade. Na terminologia do AO, a condutividade é uma medida do conteúdo iônico. Para substâncias alimentares, o aditivo iônico mais comum é o cloreto de sódio (NaCl). Quanto maior for a quantidade de sais dissolvidos numa substância, maior será a condutividade [8].
- (ii) **Frequência e forma de onda.** Por razões práticas as frequências mais utilizadas no AO industrial são 50 e 60 Hz (frequência da rede). A frequência e a forma de onda aplicada afetam os valores da eficiência

e qualidade do processo de AO dada a usual elevada dependência da impedância relativamente à frequência aplicada (fenômenos capacitivos e indutivos) [9].

- (iii) **A intensidade de corrente elétrica.** É medida em amperes, em que 1 Ampère é equivalente ao fluxo de uma carga igual à carga transportada por $\sim 6 \times 10^{18}$ elétrons por segundo num meio condutor [10].
- (iv) **A voltagem (ou tensão).** É a pressão dos elétrons, ou seja, é a medida da capacidade de movimentar uma carga elétrica através de uma resistência [10] e pode ser calculada através da intensidade de corrente e da resistência do material [$V = R \times I$ (em que V = voltagem; I = intensidade de corrente; R = resistência)]. Este princípio é conhecido como a lei de Ohm, publicado pela primeira vez pelo físico Georg Ohm em 1827 e refere que: “a intensidade de corrente elétrica que percorre um condutor é diretamente proporcional à diferença de potencial (ou seja, à voltagem) e inversamente proporcional à resistência do circuito”. A lei de Ohm é geralmente aplicada a circuitos de corrente contínua (DC), mas pode ser também aplicada a circuitos de corrente alternada (AC), aplicando a fórmula:

$$V_m = Z \times I_m \quad (\text{Equação 1})$$

em que V_m é a voltagem de pico do gerador de corrente elétrica AC aplicada no circuito; I_m é a intensidade de corrente elétrica de pico do circuito e Z é a impedância do circuito (ou seja, a resistência do circuito à passagem de corrente elétrica).

- (v) **Potência média dissipada (efeito de Joule).** Da resistência elétrica resulta uma força no sentido oposto à deslocação da carga elétrica. Esta força origina a realização de trabalho, transferência de energia no sistema. A energia transferida é dissipada no sistema sob a forma de energia térmica. A lei física que relaciona a energia térmica dissipada por uma corrente elétrica que percorre determinado condutor num determinado tempo é conhecida como lei de Joule (também conhecida como efeito Joule) e pode ser enunciada pela fórmula:

$$P_{rms} = I_{mq} \times V_{mq} \quad (\text{Equação 2})$$

em que P_{rms} é a potência média dissipada numa resistência com uma corrente alternada, I_{mq} é a corrente média quadrática no sistema e V_{mq} é a voltagem média quadrática aplicada ao sistema. Assim, num circuito em AC, usando uma onda sinusoidal, tem-se que:

$$I_{mq} = I_m \times 2^{-1/2} \quad (\text{Equação 3})$$

$$V_{mq} = V_m \times 2^{-1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

Através de dedução matemática e aplicando o enunciado da lei de Ohm (Equação 1) ao enunciado da lei de Joule (Equação 2) [e considerando que a condutividade elétrica (σ , S/m) relaciona-se com a impedância do sistema de forma a que, quando multiplicadas as suas grandezas, obtém-se resultado igual a um ($\sigma \times Z = 1$)], pode-se relacionar a energia dissipada pela corrente elétrica com a condutivida-

de elétrica, ou seja, a energia dissipada pela corrente elétrica, num circuito elétrico, é proporcional à condutividade elétrica do circuito e ao quadrado do potencial aplicado no mesmo (Equação 5) [10].

$$P_{\text{rms}} = I_{\text{mq}} \times V_{\text{mq}} = V_{\text{mq}}^2 \times Z^{-1} = \sigma \times V_{\text{mq}}^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Estes conceitos permitem compreender melhor o tipo de dados que se podem medir ou monitorizar no AO e como estes se podem relacionar.

INSTRUMENTAÇÃO

No que diz respeito aos sistemas de AO existem inúmeras possibilidades para a conceção de um sistema deste tipo. Contudo, há vários componentes e características que todos devem apresentar:

- (i) **Fonte de alimentação** (+ gerador de sinal): para fornecer a corrente elétrica alternada com as características pretendidas;
- (ii) **Eléttodos**: conectados à fonte de alimentação e que devem estar em contacto físico com a substância ou meio a aquecer, a fim de fazer passar a corrente elétrica. A distância entre os eléctrodos e a sua forma podem variar dependendo do tamanho do sistema, mas variando esta distância, a força do campo eléctrico, expressa em volt por centímetro [V/cm], varia também. Podem ser usados diferentes materiais para a construção dos eléctrodos, sendo mais comuns o aço inox ou o titânio. As reacções eletroquímicas na interface eléctrodo/solução, altamente indesejáveis, são evitadas recorrendo à utilização de uma elevada frequência;
- (iii) **Sensor de temperatura**: como por exemplo, um termopar eletricamente isolado;
- (iv) **Data logger e computador**: para aquisição de dados e registar as informações essenciais, tais como a temperatura, a voltagem (tensão), a intensidade da corrente e a potência ao longo do tempo.

Como no AO a energia térmica é gerada no interior do meio a aquecer, teoricamente, não existe limite superior para a temperatura que pode ser produzida. No entanto, vários fatores influenciam a temperatura alcançada pelo sistema, tais como: i) a condutividade elétrica do meio; ii) a conceção do sistema; iii) o tempo que o meio é submetido ao aquecimento; iv) as propriedades termofísicas do meio; v) a intensidade do campo eléctrico; e vi) a dependência da impedância do meio com a temperatura [11].

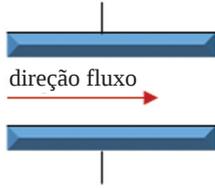
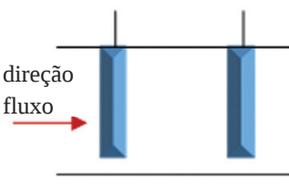
Atualmente os sistemas de AO estão a ser especificamente concebidos para trabalhar em fluxo contínuo. Em oposição aos sistemas tradicionais que operam em vasos reacionais (balões de fundo redondo ou vasos fechados), os sistemas em fluxo contínuo tipicamente operam em microrreatores de dimensões muito reduzidas, onde as reacções são realizadas em condições rigorosamente controladas num espaço muito confinado. A grande inovação dos sistemas em fluxo contínuo é a extraordinária eficiência de aquecimento e transferência de massa, que permite

aumentar a velocidade da reacção e consequentemente a produtividade do processo [12].

No desenho e conceção de sistemas com AO em fluxo contínuo, podem ser consideradas duas geometrias distintas que são também as mais comuns nestes sistemas (Tabela 2):

- (i) **Configuração transversal**: o produto é bombeado no sentido dos eléctrodos e perpendicular ao campo eléctrico. Este arranjo é mais adequado para fluidos de baixa condutividade (< 5 S/m) e não contendo partículas sólidas;
- (ii) **Configuração colinear**: o produto é bombeado de um eléctrodo para o outro e o fluxo é paralelo ao campo eléctrico. A configuração colinear é montada a partir de duas unidades - o compartimento dos eléctrodos e o tubo espaçador. Ao juntar-se alternadamente o compartimento dos eléctrodos / tubo espaçador / compartimento dos eléctrodos, chega-se progressivamente a sistemas de potência mais elevada.

Tabela 2 – Configuração transversal versus configuração colinear.

Configuração transversal	Configuração colinear
	
O produto é bombeado no sentido dos eléctrodos e perpendicular ao campo eléctrico.	O produto é bombeado de um eléctrodo para o outro e o fluxo é paralelo ao campo eléctrico.

VANTAGENS DO AQUECIMENTO ÓHMICO

O AO é hoje utilizado principalmente pela indústria alimentar e o processamento óhmico permite o aquecimento de materiais com velocidades elevadas (de alguns segundos a alguns minutos) [13]. Também permite, em certas circunstâncias, aquecer partículas e fluidos veiculares a taxas comparáveis, tornando assim possível a utilização de técnicas de alta temperatura em curto espaço de tempo (HTST) e ultra-alta temperatura (UHT), em sólidos ou em materiais em suspensão, aumentando a qualidade do produto final e por isso acrescentando-lhe valor [14,15]. Este cenário muito positivo e desejável dificilmente é conseguido usando o AC [16].

Como principais vantagens do AO destacam-se:

- O processamento contínuo, sem a existência de superfícies de transferência de calor;
- O aquecimento rápido e uniforme (temperatura homogénea) de fases líquidas e sólidas com o mínimo de danos e perdas de nutrientes provocados pelo aqueci-

mento (ao contrário do aquecimento com MO, que tem uma profundidade de penetração limitada nos materiais sólidos); por exemplo, temperaturas elevadas para processamento UHT podem ser rapidamente atingidas;

- Apresenta-se como um processo ideal para materiais sensíveis à deformação devido à baixa velocidade de fluxo utilizada;
- Otimização do capital de investimento e da segurança dos produtos como resultado da elevada eficiência do processamento;
- Redução da incrustação das substâncias a aquecer, quando comparada com o AC, e conseqüentemente redução dos requisitos de limpeza; apresenta ainda baixo risco de danos ao produto devido à queima;
- Melhor controlo do processo, com custos de manutenção reduzidos;
- Sistema mais “amigo” do meio ambiente;
- Manutenção da cor e do valor nutritivo dos alimentos;
- Aquecimento de alimentos com partículas e com misturas líquido/partículas;
- Alta eficiência de conversão de energia.

A aplicação do AO em síntese química é ainda um conceito emergente, contudo já foram demonstradas algumas vantagens do AO em comparação com o AC e aquecimento com MO, nomeadamente:

- Redução dos tempos de reação;
- Melhores rendimentos e melhores seletividades;
- Baixa inércia térmica;
- Maior facilidade de escalamento do processo para a escala piloto ou mesmo até para a escala industrial quando comparado com o MO.

DESvantagens DO Aquecimento Óhmico

Allen e colaboradores [17] compararam os custos de instalação e operação de um sistema de processamento com o AO com o AC, e concluíram que o AO revelou ser mais dispendioso do que os métodos convencionais de processamento. Por outro lado, os alimentos que contêm glóbulos de gordura não são eficientemente aquecidos no AO porque não são condutores, devido à falta de água e sal na sua matriz. Se esses glóbulos estiverem presentes numa região de elevada condutividade elétrica, onde há passagem de corrente elétrica, eles podem aquecer lentamente por transferência de energia. Qualquer agente patogénico que esteja presente nesses glóbulos irá receber um tratamento térmico inferior ao restante alimento [18].

No que se refere à aplicação do AO em síntese química as principais desvantagens são:

- O meio a aquecer tem de ser condutor, contudo a aplicação do AO em meios reacionais com baixa impedância, ou seja, alta condutividade, poderá ser mais problemática;

- A falta de conhecimento e informação mais generalizada sobre o processo;
- Necessidade de pesquisa e desenvolvimento adicionais para entender e validar plenamente esta nova tecnologia no que diz respeito ao seu desempenho e segurança quando aplicado a transformações químicas.

SÍNTESE ASSISTIDA POR AQUECIMENTO ÓHMICO EM PORTUGAL

Uma pesquisa na *Scopus database* usando as palavras-chaves “Ohmic” e “heating” revela que em Portugal, nos últimos 10 anos (2006–2016) foram publicados 30 artigos científicos em revistas internacionais envolvendo o estudo/aplicação do AO nas áreas da física e astronomia, agricultura e biologia, química, engenharia química e bioquímica. Importa realçar que, nos últimos três anos há uma tendência crescente no número de artigos publicados, revelador do crescente interesse da comunidade científica por este processo de aquecimento (Figura 2) [19].

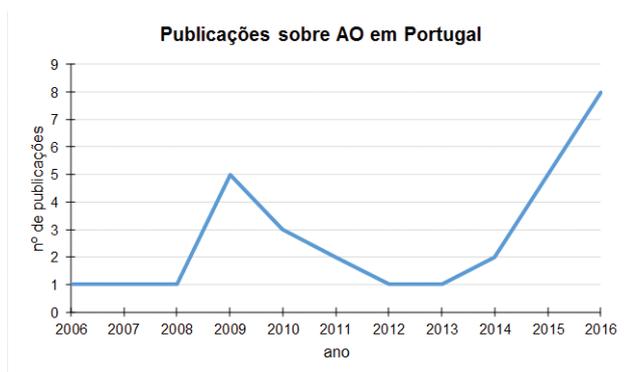


Figura 2 – Evolução do número de artigos sobre AO publicados por ano no período 2006–2016, em Portugal.

Na química e áreas mais diretamente relacionadas com a química, os artigos publicados neste período são, na sua maioria, estudos sobre a utilização do AO como um método alternativo de processamento de alimentos e na inativação de microrganismos. Em muitos destes estudos estiveram envolvidos investigadores do Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho que têm dado um contributo importante nesta área [20–27].

Só muito recentemente, em 2013, surgiu uma publicação sobre a utilização do AO em síntese química, mais concretamente em síntese orgânica [28]. Tanto quanto sabemos, este estudo é pioneiro uma vez que até essa data ainda não existia nenhum reator de AO para síntese química à escala laboratorial e a utilização deste método de aquecimento para este fim ainda não tinha sido reportada na literatura.

Investigadores da Unidade de Investigação QOPNA do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (QOPNA/UA), em colaboração com investigadores da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (CIQUP e UCIBIO/REQUIMTE) e da Universidade do Minho (CEB/UM) desenharam, construíram e patentearam o primeiro reator com AO para síntese química à escala laboratorial [28,29] (Figura 3).

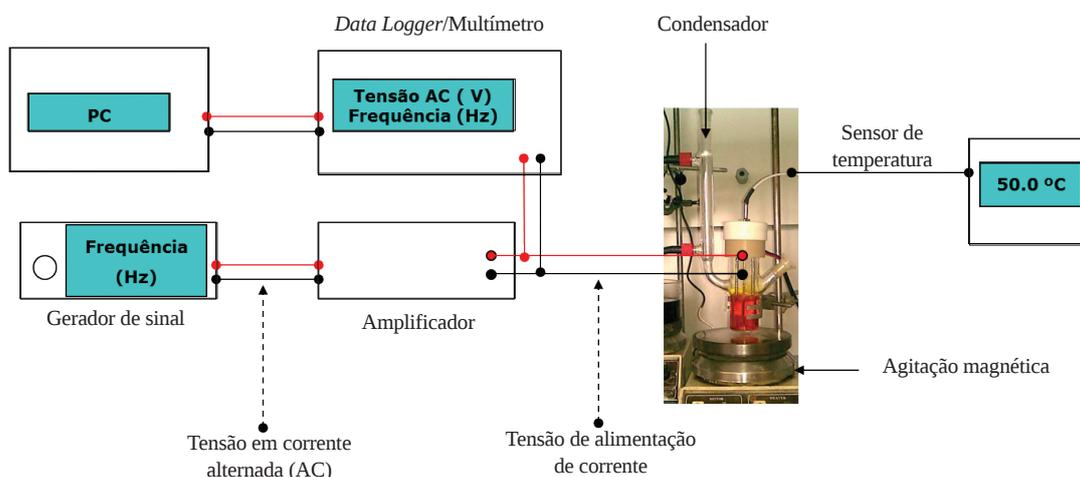
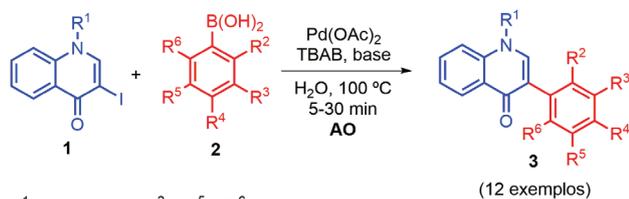


Figura 3 – Representação esquemática do reator de AO para síntese química e sistemas periféricos (Patente Portuguesa nº 105908).

Usando este reator foram efetuadas as primeiras experiências de síntese orgânica. Foram selecionadas quatro reações químicas consideradas representativas em síntese orgânica, uma reação de Diels–Alder, uma substituição nucleofílica, uma *N*-alquilação e uma reação de acoplamento cruzado carbono-carbono (reação de Suzuki–Miyaura) e essas reações foram efetuadas em meio aquoso usando o AO, MO e AC de modo a comparar os três processos de aquecimento. Este estudo foi publicado em 2013 e demonstrou que o AO permite um aquecimento rápido e uniforme do meio reacional e aumenta a dinâmica/mobilidade das partículas carregadas em solução o que conduz a melhores rendimentos e tempos de reação mais curtos. Foi possível concluir que o AO pode ser usado como uma alternativa ao MO uma vez que os resultados obtidos são semelhantes e em alguns casos até foram superiores aos resultados obtidos em MO [28].

Desde então, estes investigadores têm vindo a desenvolver novas metodologias de síntese, mais sustentáveis, baseadas no reator de AO. Em 2015 foi publicada a síntese de uma quimioteca de 3-arylquinolin-4(1*H*)-onas **3** que foram sintetizadas no reator de AO através de uma reação de acoplamento cruzado de Suzuki–Miyaura de 3-iodoquinolin-4(1*H*)-onas **1** com diferentes ácidos borônicos **2** (Figura 4) [30]. Foi desenvolvido um protocolo simples e eficiente para esta reação, usando água como solvente, na presença de uma base inorgânica, de um catalisador de transferência de fase, o TBAB (brometo de tetrabutilamônio) e de um catalisador de paládio(II), o Pd(OAc)₂, na ausência de ligando. A possibilidade de usar diferentes ácidos borônicos, contendo substituintes doadores e/ou sacadores de elétrons,



R¹ = CH₃, pentil; R² = R⁵ = R⁶ = H, CH₃;
R³ = H, OCH₃, CHO; R⁴ = H, OCH₃, OH, N(CH₃)₂, CHO, NO₂

Figura 4 – Síntese de 3-arylquinolin-4(1*H*)-onas (**3**) usando aquecimento ôhmico.

a facilidade de execução e curto tempo de reação e os bons rendimentos obtidos tornam este protocolo uma opção viável e vantajosa para a preparação de 3-arylquinolin-4(1*H*)-onas. Foi demonstrado que após um simples *workup* da reação é possível recuperar não só o catalisador de paládio, como o sistema composto pelo catalisador de paládio/água/TBAB podendo ser reutilizados durante pelo menos sete ciclos consecutivos sem perda significativa de atividade, tornando este método ainda mais vantajoso do ponto de vista económico e ambiental [30].

Em 2016 foi publicada a síntese de (*E*)-3-estirilquinolin-4(1*H*)-onas **5** em AO, através da reação de acoplamento cruzado de Mizoroki–Heck (mais vulgarmente conhecida por reação de Heck) de 3-iodoquinolin-4(1*H*)-onas **1** com estirenos substituídos **4**, em água em condições de transferência de fase (Figura 5), usando um protocolo semelhante ao da reação de Suzuki apresentada na Figura 4 [31]. Também foram usados acrilatos em vez de estirenos dando origem a novas quinolin-4(1*H*)-onas com diferentes substituintes na posição 3 [31]. A comparação desta metodologia com outras rotas de síntese de (*E*)-3-estirilquinolin-4(1*H*)-onas, em que a reação de Heck é efetuada usando solventes orgânicos, na presença de ligandos de fosfina, em AC ou em MO, revelou as vantagens da utilização deste protocolo e do AO na síntese destes compostos, que foram obtidos em melhores rendimentos e em tempos de reação mais curtos do que em AC e em MO [31].



R¹, R² = H, OCH₃, Br, Cl, F, OCOCH₃, NO₂
R³ = H, CH₃

Figura 5 – Síntese de (*E*)-3-estirilquinolin-4(1*H*)-onas (**5**) usando aquecimento ôhmico.

Recentemente o AO foi usado na síntese de novos derivados de cumarinilporfirinas contendo unidades do tipo pirano[3,2-*c*]cumarina numa posição β-pirrólica do macrociclo porfirínico. Estes compostos foram obtidos por uma estratégia sintética que envolve uma reação de Kno-

evenagel seguida de uma reação hetero-Diels–Alder entre o 2-vinil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinatozinc(II) (**9**) e 3-(arilmetileno)cromano-2,4-dionas (**8**) geradas *in situ* por reação da 4-hidroxycumarina (**6**) com diferentes aldeídos aromáticos (**7**) em meio aquoso (Figura 6). Os resultados obtidos em AO foram comparados com os resultados obtidos em AC usando água ou dioxano como solvente [32].

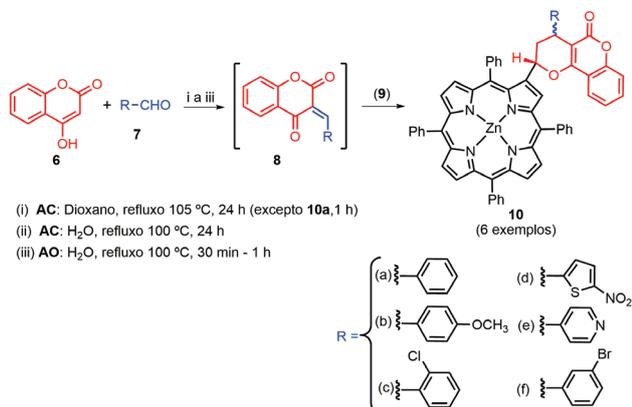


Figura 6 – Síntese de cumarinilporfirinas usando aquecimento ôhmico.

A reação origina uma mistura diastereomérica de cumarinilporfirinas **10** sendo mais eficiente em AO, uma vez que ocorre mais rapidamente, com melhor diastereosseletividade e com maior economia atômica, uma vez que não é necessária uma segunda adição de aldeído e de cumarina, como acontece em AC (Figura 7) [32].

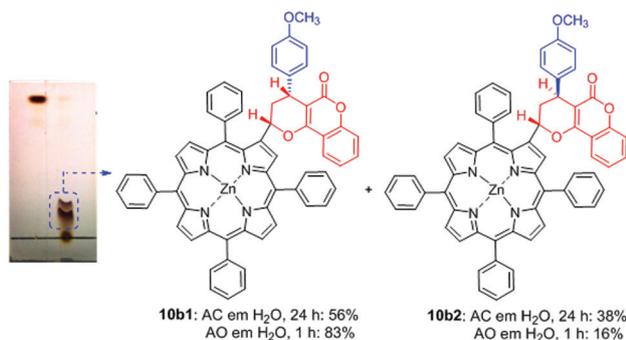


Figura 7 – Comparação dos resultados obtidos em AC e em AO na síntese da cumarinilporfirina **10b**.

Os líquidos iônicos são excelentes solventes para reações em AO uma vez que são naturalmente condutores, além de serem praticamente não voláteis, não inflamáveis e reutilizáveis, constituindo uma alternativa ao uso de solventes orgânicos, que acarretam riscos associados à sua toxicidade, volatilidade e inflamabilidade. A utilização de líquidos iônicos, em particular do [bmim]Br (brometo de 1-butil-3-metilimidazólio) em reações de síntese de derivados 1-haloalceno promovidas por índio (In) em AO (Figura 8), constitui uma alternativa mais verde e eficiente para a síntese deste tipo de compostos [33]. A utilização do AO neste tipo de reações permitiu uma redução significativa do tempo de reação e uma melhoria da seletividade, como se pode ver no exemplo apresentado na Figura 9. Nestas reações o aquecimento com MO não foi tão eficiente como o AO. Em AO o 1-bromoalceno **12a** foi obtido com um rendimento de 84% e diastereosseletividade de 90:10 *E/Z* (entrada 4),

enquanto que em MO o rendimento foi de 46% e a diastereosseletividade de 61:39 *E/Z* (entrada 5) [33].

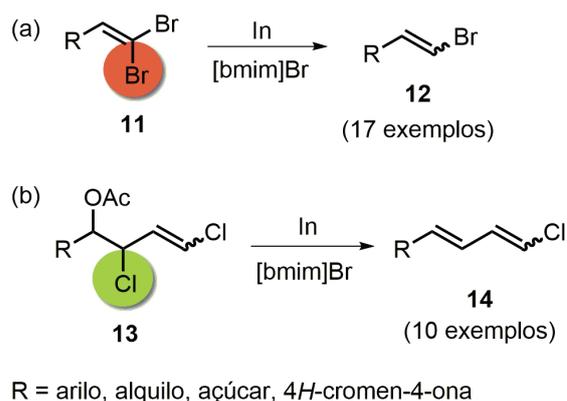
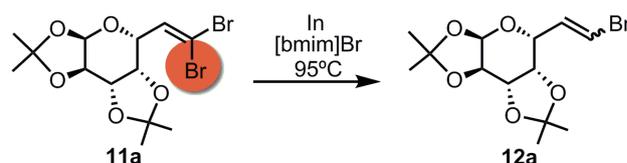


Figura 8 – Síntese de 1-haloalcenos promovida por índio usando aquecimento ôhmico.



Entrada	Método de aquecimento	t (h)	Rendimento (%)	<i>E/Z</i>
1	AC	12	45	92/8
2	AC	36	82	90/10
3	AO	1	46	91/9
4	AO	3	84	90/10
5	MO	3	46	61/39

Figura 9 – Comparação dos rendimentos e seletividades obtidos na síntese do 1-bromoalceno **12a** em AC, MO e AO.

SÍNTESE ASSISTIDA POR AQUECIMENTO ÔHMICO: QUE FUTURO?

A utilização do AO para síntese química e em particular na síntese orgânica é um conceito ainda muito recente. No entanto, os estudos já efetuados mostram que este método de aquecimento tem grandes potencialidades para este fim e que há ainda muito trabalho a desenvolver e uma margem de aperfeiçoamento muito grande relativamente a outros métodos de aquecimento. Por um lado, no que respeita ao reator de AO, os objetivos futuros passam pela sua otimização e miniaturização de modo a construir um equipamento mais adequado para uso numa hotte, pela construção de vasos reacionais que possam trabalhar sob pressão (vaso fechado), pelo acoplamento do AO com outras técnicas como, por exemplo, ultrassons (US) assim como a construção de reatores de AO para operar em modo contínuo (*flow*). Estas são várias possibilidades a explorar no que respeita à construção de novos reatores. Por outro lado, apesar de a inércia térmica neste método de aquecimento ser muito baixa relativamente a outros métodos e empiricamente ser fácil de compreender que se trata de um método energeticamente mais eficiente, seria extrema-

mente importante comparar, quantificando, a eficiência energética deste método de aquecimento relativamente ao AC e ao aquecimento com MO. Tendo em conta algumas evidências experimentais, nomeadamente as diferenças observadas no rendimento, tempo de reação e seletividade de algumas reações em comparação com o AC e MO, seria importante avaliar a existência de efeitos eletroquímicos específicos do AO devido à perturbação elétrica existente no meio reacional e como é que esses efeitos afetam as reações químicas. Prevê-se ainda a elaboração de estudos que permitam clarificar a influência do efeito do campo elétrico nas propriedades de transferência de massa, de forma a otimizar futuras aplicações do AO. Por último, seria importante expandir a utilização deste método de aquecimento aplicando-o a outras áreas da química, como por exemplo, na química dos materiais, na síntese inorgânica, na síntese de polímeros e na extração de produtos naturais. Este método de aquecimento tem um grande potencial de aplicação na indústria, particularmente à medida que for sendo aplicado a outras sínteses usando água como solvente, devido à elevada capacidade térmica, o baixo custo e a natureza não tóxica deste solvente, ou de outros solventes considerados mais benignos para o ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade de Aveiro e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)/Ministério da Educação e Ciência pelo apoio financeiro ao projeto FCOMP-01-0124FEDER-010840-PTDC/QUI-QUI/102454/2008 e às unidades de investigação QOPNA (FCT UID/QUI/00062/2013), CIQUP (Pest-C/QUI/UI0081/2013) e REQUIMTE (UID/MULTI/04378/2013 – POCI/01/0145/FERDER/007728), as quais são cofinanciadas pelo FEDER no âmbito do Acordo de Parceria PT2020. Vera L. M. Silva agradece à FCT a bolsa de pós-doutoramento SFRH/BPD/108807/2015.

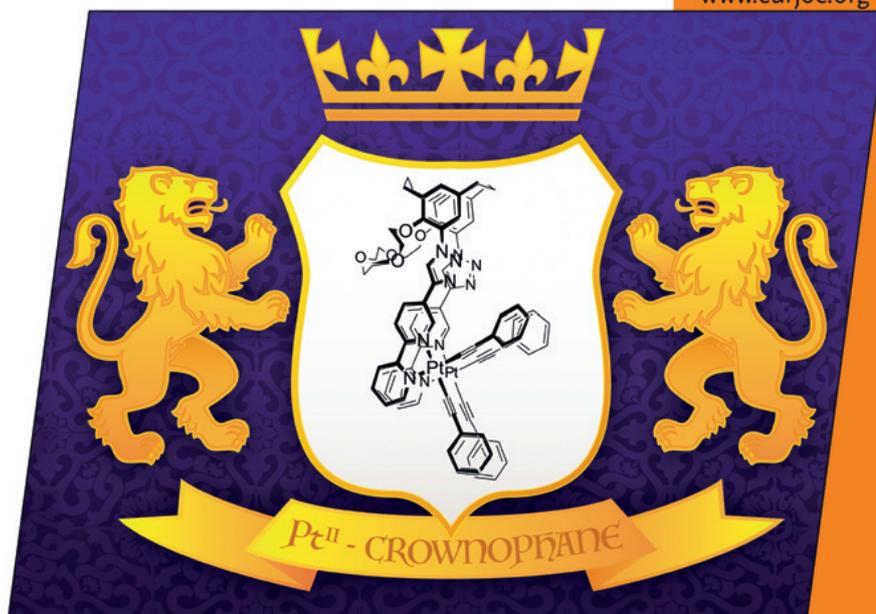
REFERÊNCIAS

- [1] B.E. Getchel, *Agr. Eng.* **16** (1935) 408–410.
- [2] S.V. McConnell, P.O. Robert, Wiener vending machine. US patent 2139690 (1938).
- [3] A. Schade, Prevention of enzymatic discoloration of potatoes. US patent, 2, 569, 075; 1951.
- [4] S. Mizrahi, I. Kopelman, J. Perlaman, *J. Food Technol.* **10** (1975) 281–288.
- [5] P.J. Skudder, *Food Eng.* **60** (1988) 99–101.
- [6] A.M.G. Silva, V.L.M. Silva, C. Queirós, J. Pinto, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **125** (2012) 61–68.
- [7] S. Ceylan, L. Coutable, J. Wegner, A. Kirschning, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 1884–1893.
- [8] P.J. Fryer, Z. Li, *J. Food Sci. Technol.* **4** (1993) 364–369.
- [9] M. Lima, B.F. Heskett, S.K. Sastry, *J. Food Process Eng.* **22** (1999) 41–54.
- [10] M. C. Knirsch, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas (São Paulo, Brasil), 2010.
- [11] N. Kaur, A.K. Singh, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **56** (2016) 2338–2351.
- [12] R. Porta, M. Benaglia, A. Puglisi, *Org. Process Res. Dev.* **20** (2016) 2–25.
- [13] S.K. Sastry, *Novel Food Processing Technologies*, Ed. Gustavo V. Barbosa-Canóvas, Maria S. Tapia, M. Pilar Cano, CRC Press, Boce Raton, FL, 2005.
- [14] A.A. Vicente, I. Castro, J.A. Teixeira, *Ohmic Heating for Food Processing. In: Thermal Food Processing: Modelling, Quality Assurance and Innovations*, CRC press, New York (ISBN 1-57444-628-2), 2006.
- [15] I. Castro, J.A. Teixeira, S. Salengke, S.K. Sastry, A.A. Vicente, *J. Food Process Eng.* **26** (2003) 17–29.
- [16] M. Lima, B.F. Heskitt, L.L. Burianek, S.E. Nokes, S.K. Sastry, *J. Food Process. Preserv.* **23** (1999) 421–443.
- [17] K. Allen, V. Eidman, J. Kinsey, *Food Tech.* **50** (1996) 269–273.
- [18] S.K. Sastry, *J. Food Process Eng.* **15** (1992) 263–278.
- [19] Scopus database (acedida em 28-10-2016).
- [20] R.N. Pereira, R.M. Rodrigues, Z. Genisheva, H. Oliveira, V. de Freitas, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, *LWT- Food Sci. Tech.* **74** (2016) 493–503.
- [21] R.N. Pereira, R.M. Rodrigues, O.L. Ramos, F.X. Malcata, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, *Food Bioprocess Tech.* **9** (2016) 576–587.
- [22] R.M. Rodrigues, A.J. Martins, O.L. Ramos, F.X. Malcata, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, R.N. Pereira, *Food Hydrocoll.* **43** (2015) 329–339.
- [23] R.N. Pereira, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, *J. Agric. Food Chem.* **59** (2011) 11589–11597.
- [24] R.N. Pereira, B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, *Biomacromolecules* **11** (2010) 2912–2918.
- [25] M.C. Knirsch, C.A. Santos, A.A.M.O.S. Vicente, T.C.V. Penna, *Trends Food Sci. Tech.* **21** (2010) 436–441.
- [26] B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, A. Casariego, A.M.P. Lima, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, *Food Hydrocoll.* **23** (2009) 2110–2115.
- [27] R.N. Pereira, R.C. Martins, A.A. Vicente, *J. Dairy Sci.* **91** (2008) 2925–2937.
- [28] J. Pinto, V.L.M. Silva, A.M.G. Silva, A.M.S. Silva, J.C.S. Costa, L.M.N.B.F. Santos, R. Enes, J.A.S. Cavaleiro, A.A.M.O.S. Vicente, J.A.C. Teixeira, *Green Chem.* **15** (2013) 970–975.
- [29] V.L.M. Silva, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, A.M.G. Silva, J. Pinto; R. Enes, J.A.S. Cavaleiro, A.A.M.O.S. Vicente, J.A.C. Teixeira, A. Morais, J.C.S. Costa, Reator para síntese química com aquecimento ôhmico, método e suas aplicações, Patente Portuguesa no. 105908, 2011–09–27.
- [30] J. Pinto, V.L.M. Silva, A.M.G. Silva, L.M.N.B.F. Santos, A.M.S. Silva, *J. Org. Chem.* **80** (2015) 6649–6659.
- [31] J. Pinto, V.L.M. Silva, L.M.N.B.F. Santos, A.M.S. Silva, *Eur. J. Org. Chem.* (2016) 2888–2896.
- [32] M.F.C. Cardoso, A.T.P.C. Gomes, V.L.M. Silva, A.M.S. Silva, M.G.P.M.S. Neves, F.C. Silva, V.F. Ferreira, J.A.S. Cavaleiro, *RSC Adv.* **5** (2015) 66192–66199.
- [33] R.G. Soengas, V.L.M. Silva, J. Pinto, H. Rodríguez-Solla, A.M.S. Silva, *Eur. J. Org. Chem.* (2016) 99–107.

Submit to

 **EurJOC**
European Journal of
Organic Chemistry

www.eurjoc.org



Cover Picture

Peter Bäuerle et al.
A Dinuclear (bpy)Pt^{II}-Decorated Crownophane

Microreview

Chang-Hee Lee et al.
Calix[4]pyrrole-Based Anion Receptor Chemistry

A sister journal of *Asian Journal of Organic Chemistry*

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

Supported by



WILEY-VCH

www.eurjoc.org



MÁQUINAS MOLECULARES – A CRIATIVIDADE EM SÍNTESE ORGÂNICA

Augusto C. Tomé

Departamento de Química e QOPNA, Universidade de Aveiro
actome@ua.pt

Molecular Machines – The Creativity in Organics Synthesis – The Nobel Prize for Chemistry in 2016 has valued and has given visibility to the work carried out, and the surprising results achieved, in the area of molecular machines in the last three decades. In spite of the large number of research groups involved in the study of these machines, the Nobel Prize was awarded to the three scientists who, in specific sub-areas, gave decisive contributions to the current state of the art in this research area. In this paper we present the most relevant works of these three scientists.

O Prémio Nobel da Química de 2016 veio reconhecer, e tornar público, o trabalho desenvolvido, e os surpreendentes resultados alcançados, na área das máquinas moleculares nas últimas três décadas. Apesar de haver muitos grupos de investigação envolvidos no estudo destas máquinas, o prémio Nobel foi atribuído aos três cientistas que, em subáreas específicas, deram contributos decisivos para o atual estado da arte nesta área de investigação. Neste artigo apresentam-se, essencialmente, os trabalhos mais relevantes desses três cientistas.

O prémio Nobel da Química de 2016 foi atribuído conjuntamente a Jean-Pierre Sauvage (francês), Fraser Stoddart (escocês) e Bernard Feringa (holandês) pela “conceção e síntese de máquinas moleculares”. Ao longo das últimas três décadas estes três investigadores coordenaram trabalhos de investigação científica fundamental (principalmente de síntese orgânica) que levaram ao desenvolvimento de rotas sintéticas de catenanos (Sauvage), rotaxanos (Stoddart) e motores moleculares (Feringa). Os estudos iniciais com moléculas relativamente simples permitiram o aperfeiçoamento dos métodos de síntese e o surgimento de sistemas moleculares cada vez mais sofisticados e capazes de desempenhar funções mecânicas complexas, nomeadamente como músculos, elevadores ou como carros moleculares. Neste artigo apresentam-se, resumidamente, os contributos mais relevantes de cada um destes cientistas para o desenvolvimento das máquinas moleculares. Para os interessados em explorar em maior profundidade as questões relacionadas com a síntese, o funcionamento e as aplicações das máquinas moleculares, sugerem-se alguns artigos de revisão onde essas matérias são descritas de modo mais abrangente [1–5].

ANÉIS INTERLIGADOS – OS CATENANOS

Em 1983, Sauvage e colaboradores apresentaram duas rotas complementares para a síntese de catenanos [6], ilustradas esquematicamente na Figura 1 [7]. Na rota A é usado como reagente de partida um macrociclo que permite a inserção de um composto que é posteriormente convertido num novo macrociclo. A inserção do reagente “não-cíclico” no macrociclo é induzida pela adição de um ião metálico, tipicamente Cu(I). O complexo metálico resultante é então usado para a construção do segundo anel. Na rota B os dois anéis do catenano são construídos em simultâneo a partir de um complexo metálico previamente formado. A posterior remoção do ião metálico dá origem a catenanos em que os dois anéis estão “presos” um ao outro apenas por uma

ligação mecânica, isto é, não há qualquer ligação química a uni-los.

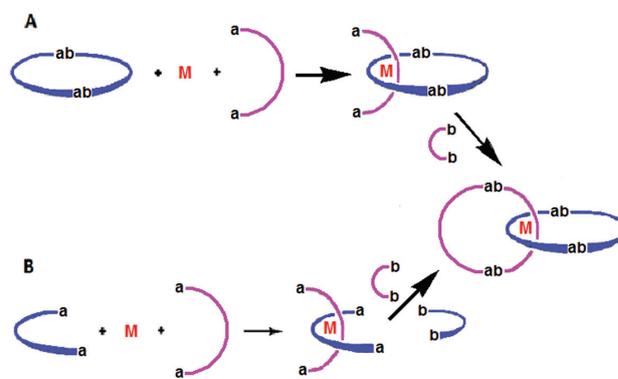


Figura 1 – Estratégias para a síntese de catenanos desenvolvidas por Sauvage e colaboradores [7].

As rotas A e B foram ambas usadas para a síntese do [2]catenano simétrico **4** (Figuras 2 e 3) [7,8]. Seguindo a rota A, o composto **4** foi obtido a partir de dois derivados da fenantrolina (compostos **1** e **2**) na presença de uma quantidade equimolar de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+ [\text{BF}_4]^-$. O passo chave desta síntese foi a formação do complexo **3**. O ião Cu(I) desempenhou aqui duas funções decisivas para o sucesso da síntese: induziu o difenol **2** a inserir-se no anel **1** e forçou os dois ligandos a orientarem-se perpendicularmente um ao outro, o que facilitou a posterior formação do segundo anel do catenano por reação dos grupos fenólicos com um poliéter diiodado.

A síntese do cuprocatenano **4** pela rota B (Figura 3) envolveu a preparação inicial de um complexo de Cu(I) contendo duas unidades do ligando difenol **2** orientadas perpendicularmente entre si. Os dois anéis do catenano foram posteriormente formados em simultâneo por reação do complexo **5** com um poliéter diiodado [8]. A remoção do Cu(I) por tratamento com cianeto de tetrametilamónio à temperatura ambiente originou, quantitativamente, o ca-

tenano **6** (sólido branco com ponto de fusão 183–184 °C). O rendimento global do cuprocatenano **4** pela rota A foi de 42% enquanto que pela rota B foi de “apenas” 27%. Apesar do menor rendimento, a rota B é mais conveniente pois requer apenas um reagente de partida (o composto **2**) enquanto que a rota A exige a síntese prévia do macrociclo **1**.

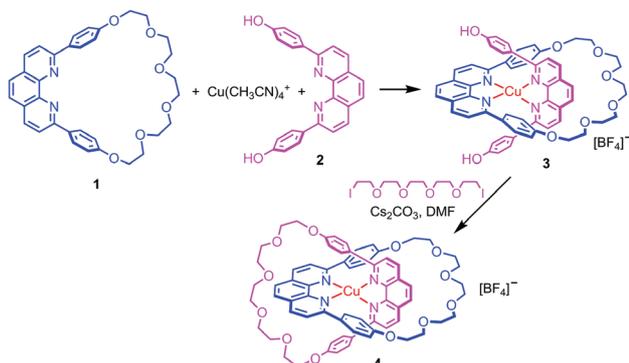


Figura 2 – Síntese de um [2]catenano (rota A).

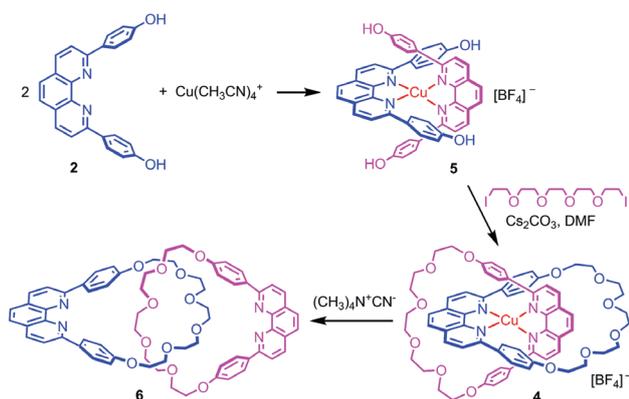


Figura 3 – Síntese de um [2]catenano (rota B).

Este tipo de transformações químicas foi usado pelo grupo de Sauvage para sintetizar correntes com vários anéis interligados, como o [3]catenano **7** [9], ou anéis duplamente entrançados, como o catenano **8** [10] (Figura 4).

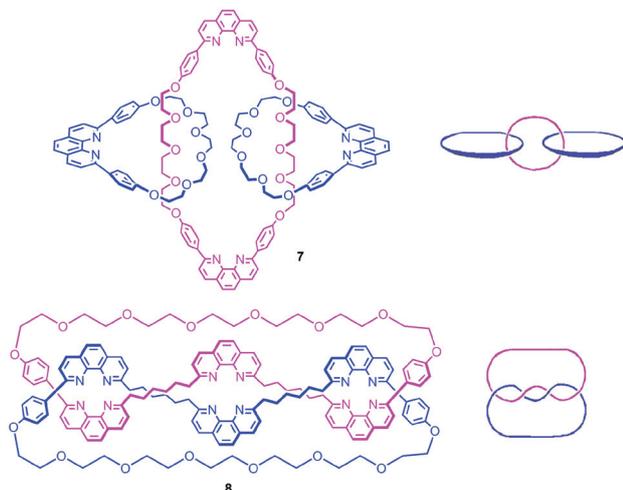


Figura 4 – Exemplos de catenanos sintetizados por reações assistidas por Cu(I).

Um desenvolvimento extremamente importante rumo às máquinas moleculares consistiu na capacidade de contro-

lar a rotação dos anéis que compõem um catenano. Esse passo de gigante foi dado por Sauvage e colaboradores, que conceberam um [2]catenano onde um dos anéis possui dois sistemas heterocíclicos distintos mas ambos capazes de se coordenarem com iões metálicos [11]. Usando os métodos de síntese anteriormente descritos, estes investigadores conseguiram sintetizar o cuprocatenano **9**, o qual é formado por um anel contendo uma unidade de fenantrolina e um outro anel contendo uma unidade de fenantrolina e outra de terpiridina (Figura 5). Tendo em consideração que o número de coordenação (NC) preferido do Cu(I) é 4, enquanto que o NC preferido do Cu(II) é 5 (ou 6), estes autores verificaram que a orientação dos dois anéis do catenano é totalmente dependente do estado de oxidação do ião cobre central. Isto é, no complexo de Cu(I) o ião metálico encontra-se coordenado por duas unidades de fenantrolina (**9**, NC = 4) mas quando o metal é oxidado a Cu(II) ele passa a ser coordenado por uma unidade de fenantrolina e outra de terpiridina (**10**, NC = 5). A interconversão entre estes dois modos de complexação é reversível e implica que o anel que contém a unidade de terpiridina rode sobre si mesmo.

O processo de interconversão $9 \rightarrow 10 \rightarrow 9$ envolve a formação de espécies intermédias instáveis, como indicado na Figura 6 [12]. A oxidação do Cu(I) do catenano **9** leva à formação de uma espécie termodinamicamente instável de Cu(II) com NC = 4 (**9***). É nessa espécie química que ocorre o movimento de rotação do anel que possui a unidade de terpiridina para originar o complexo **10**, onde o Cu(II) apresenta NC = 5. De modo idêntico, a redução de **10** leva a um complexo instável de Cu(I) com NC = 5 (**10***) que posteriormente rearranja para **9**. A velocidade de conversão de $9 \rightarrow 10$ pode ser controlada facilmente: ela pode ser extremamente lenta (semanas) mas a simples adição de Cl⁻, por exemplo, leva à formação do complexo **10** em apenas alguns minutos [12].

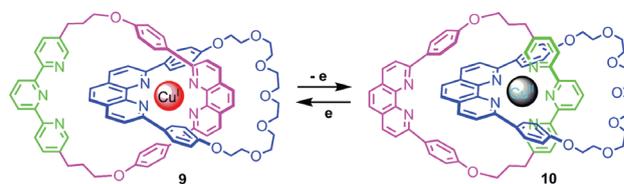


Figura 5 – Rotação de um catenano controlada eletroquimicamente.

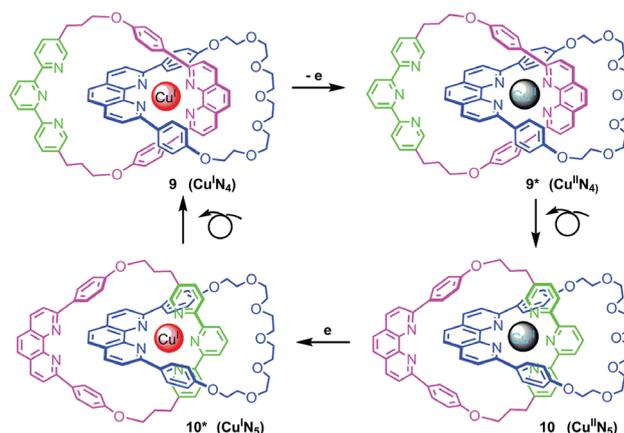


Figura 6 – Espécies intermediárias no processo de rotação de um catenano controlado eletroquimicamente.

OS ROTAXANOS – UM VAIVÉM MOLECULAR

Apesar da química dos rotaxanos [13] ser já bem conhecida no início da década de 1990, Stoddart e colaboradores deram um contributo decisivo nesta área rumo às máquinas moleculares. Num primeiro estudo [14] sintetizaram o rotaxano **11**, o qual possui duas “estações” idênticas ($-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$) (Figura 7), e provaram por estudos de RMN a diferentes temperaturas (entre $-50\text{ }^\circ\text{C}$ e $+140\text{ }^\circ\text{C}$) que a “conta” tetracatiónica se deslocava como um vaivém entre as duas estações. Note-se que a “conta” está impedida de sair do “fio” poliéter pelos grupos volumosos tri(isopropil) sililo existentes nas suas extremidades. É interessante verificar que há uma grande semelhança entre este sistema molecular e um ábaco!

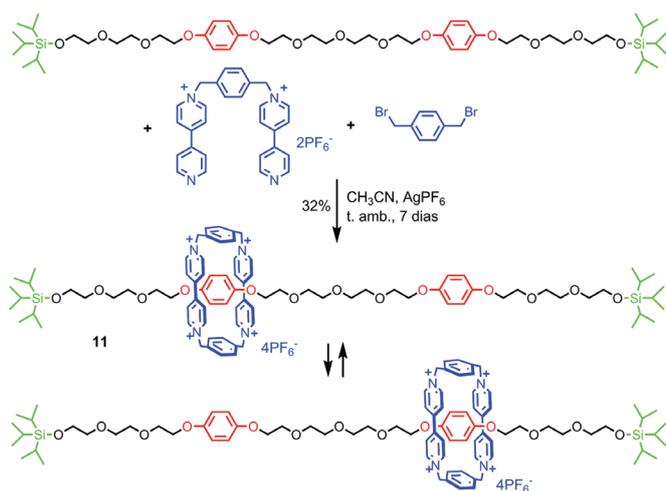


Figura 7 – Síntese de um vaivém molecular.

Posteriormente, Kaifer e Stoddart publicaram a síntese do rotaxano **12**, o qual possui duas “estações” quimicamente distintas, nomeadamente uma unidade benzidina e outra bifenólica (Figura 8) [15]. Neste sistema supramolecular, a “conta” tetracatiónica pode ser deslocada de forma controlada e reversível para qualquer uma das duas “estações” por simples alteração do pH da solução ou por processo eletroquímico. A pH neutro as “estações” estão ambas ocu-

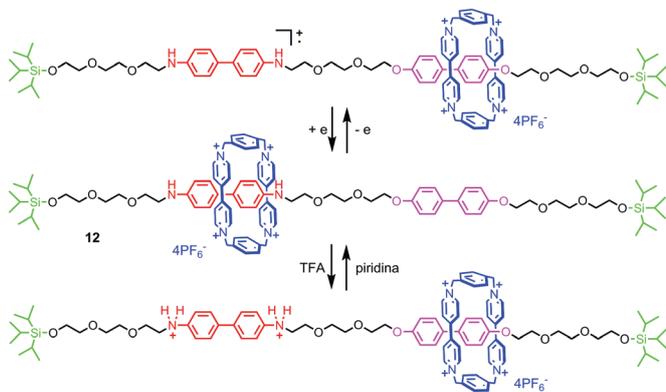


Figura 8 – Vaivém molecular com total controlo químico ou eletroquímico.

padas, verificando-se na situação de equilíbrio uma distribuição de 84:16 para a localização da “conta” nas duas estações, com predominância para a unidade benzidina. A adição de ácido trifluoroacético, e a conseqüente protonação da unidade benzidina, força (por repulsão eletrostática) a “conta” catiónica a deslocar-se seletivamente para a estação bifenólica. Este processo é revertido por neutralização do ácido com piridina. A deslocação do anel catiónico entre as duas “estações” é igualmente possível, e reversível, por oxidação/redução eletroquímica.

UM MÚSCULO MOLECULAR

Em 2000, Sauvage e colaboradores descreveram, pela primeira vez, um “músculo” sintético unimolecular [16]. Eles sintetizaram uma molécula capaz de se contrair ou alongar sob a ação de um sinal químico; isto é, comporta-se como um músculo. Essa molécula é constituída por dois rotaxanos interligados que podem deslizar um ao longo do outro, como ilustrado na Figura 9. O comportamento deste “músculo” molecular é bastante semelhante aos músculos reais onde a contração e o alongamento do músculo são provocados pelo movimento das fibras musculares.

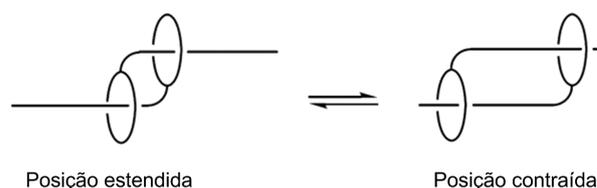


Figura 9 – Representação simplificada de um músculo molecular. O movimento de contração/alongamento é conseguido por deslizamento das duas unidades de pseudo-rotaxano dispostas linearmente [16].

A síntese do “músculo” envolveu, num primeiro passo, a síntese da molécula “hermafrodita” **13**, a qual, na presença de Cu(I) deu origem ao complexo dimérico **14** (Figura 10) [17]. Por reação dos terminais fenólicos de **14** com o brometo **15**, o qual contém uma unidade de terpiridina, obtiveram o “músculo” **16** com um rendimento de 60% (Figura 11) [16]. Os grupos terminais volumosos (representados por uma esfera) impedem que os dois anéis se soltem dos “fios” onde estão enfiados.

O complexo de cobre **16** corresponde a um “músculo” na posição estendida (relaxada). No entanto, a remoção dos iões Cu(I), seguida da adição de Zn(II) “obriga” a que o músculo se contraia para formar complexos pentacoordenados envolvendo as unidades de terpiridina. Ou seja, o movimento do “músculo” é induzido por uma reação química, correspondente a uma troca de iões metálicos. Estudos mostraram que o comprimento deste “músculo” molecular varia entre 83 Å a 65 Å entre as duas situações, o que é, proporcionalmente, muito idêntico ao que acontece nos músculos naturais (~27%).

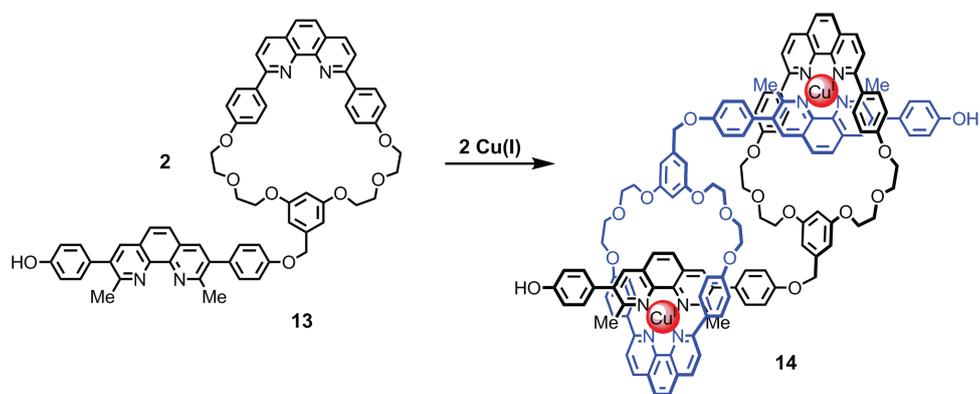


Figura 10 – Síntese de pseudo-rotaxanos por dimerização de uma molécula “hermafrodita”.

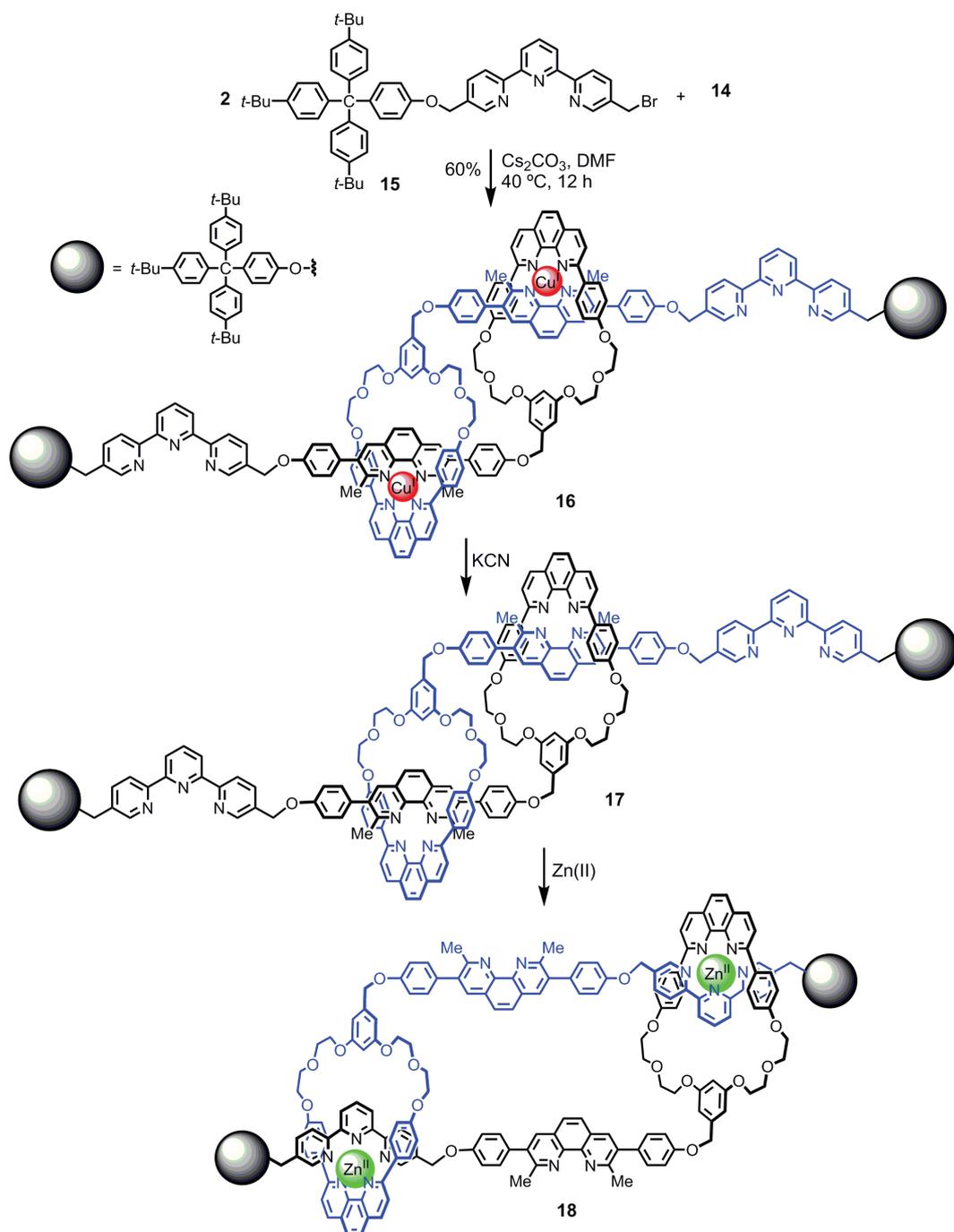


Figura 11 – Movimento de um músculo molecular, induzido quimicamente, entre as posições estendida 16 e a contraída 18. Este processo é totalmente reversível.

UM ELEVADOR MOLECULAR

Usando princípios básicos de síntese orgânica e de química supramolecular, Stoddart e colaboradores conceberam e sintetizaram uma máquina molecular que se comporta como um nanoelevador (Figura 12) [18]. O “elevador” foi construído em apenas dois passos reacionais. Primeiro juntaram quantidades equimolares do poliéter **19** e do sal **20**. Dessa mistura resultou a formação de um aducto 1:1, do tipo rotaxano, com as duas unidades complementares enfiadas uma na outra como exemplificado na Figura 12. De seguida, os três grupos 4,4'-bipiridilo terminais foram cationizados por reação com brometo de 3,5-di-*t*-butilbenzilo, concluindo assim a síntese do “elevador” **21**. Os grupos volumosos terminais desempenham a importante função de impedirem que a “plataforma” móvel se separe dos “pés” do elevador.

O funcionamento do elevador foi estudado por RMN de ^1H e por métodos eletroquímicos. O espectro de RMN de ^1H da molécula protonada, $[\mathbf{21H}_3]^+$, mostra inequivocamente que os três anéis éter-coroa estão associados aos grupos –

NH_2^+ (conformação A, Figura 13). A adição de uma base forte (>3 equivalentes) provoca uma profunda alteração do espectro de RMN do composto, indicando que os três anéis éter-coroa passam a estar associados às unidades cationizadas bipiridilo (conformação B). Por outro lado, a adição de pequenas quantidades de base (<3 equivalentes) provoca um alargamento dos sinais, indicando a presença de várias conformações intermediárias que se interconvertem lentamente. No entanto, após a adição de um ligeiro excesso de base (3,4 equivalentes) apenas existe a espécie $\mathbf{21}^{6+}$ e o elevador atinge o piso inferior (conformação B). A adição de um ligeiro excesso de ácido trifluoroacético à amostra leva à total regeneração do espectro de RMN de ^1H inicial, indicando que o elevador regressou ao piso superior.

Este elevador molecular, com o tamanho de apenas 3,5 nanómetros por 2,5 nanómetros, é consideravelmente mais complexo e melhor organizado do que qualquer outra máquina molecular artificial anteriormente descrita. Ele exibe um claro comportamento *on-off* reversível e consegue desenvolver forças até cerca de 200 piconewtons [18].

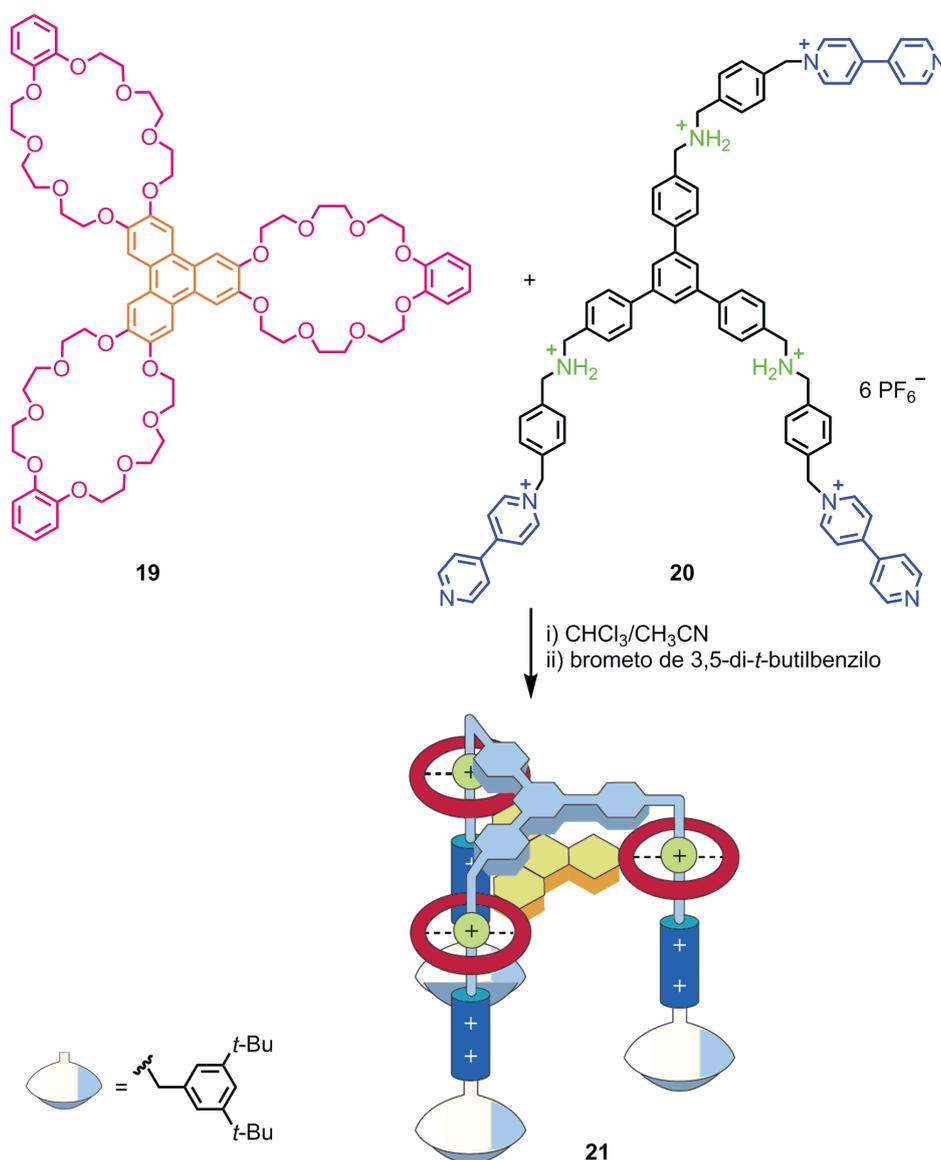


Figura 12 – Síntese de um elevador molecular. Parte desta figura foi adaptada da ref. [19].

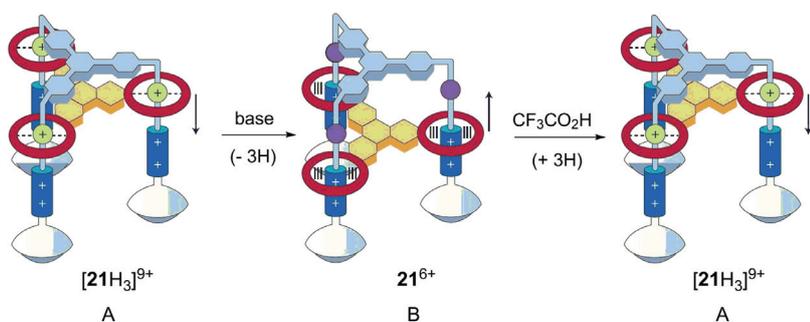


Figura 13 – Funcionamento do elevador molecular: desce por adição de base e sobe por adição de ácido. Figura adaptada da ref. [19].

MOTORES MOLECULARES

Em 1999 Feringa e colaboradores descreveram pela primeira vez uma molécula capaz de funcionar como um rotor, isto é, que pode rodar numa única direção de forma repetitiva [20]. Essa molécula é o alceno **22**, o qual tem uma estrutura quiral e helicoidal. Por ação de luz ultravioleta e de calor, metade dessa molécula consegue rodar, relativamente à outra metade, em torno da ligação dupla carbono-carbono. Como indicado na Figura 14, uma rotação de 360° envolve quatro etapas de isomerização: duas fotoquímicas e duas térmicas. Resumidamente, essas etapas podem ser assim descritas: a) inicialmente uma solução do alceno *trans*-**22** em hexano, a -55 °C, é irradiada com luz ultravioleta ($\lambda \geq 280$ nm). Desse processo resulta a isomerização do alceno para *cis*-**23**, provocando uma rotação de 180° e o movimento dum grupo volumoso para uma posição menos estável. Esta isomerização é totalmente reversível e o equilíbrio pode ser deslocado novamente para *trans*-**22** por irradiação com luz ultravioleta com $\lambda \geq 380$ nm. Numa segunda etapa, o fornecimento de calor leva à inversão da helicidade da molécula (*P* representa helicidade direita e *M* helicidade esquerda), mantendo-se a configuração *cis*. A inversão da helicidade de *cis*-**23** impede que haja rotação no sentido inverso, isto é, não é possível voltar a (*M,M*)-*cis*-**23**. A terceira etapa corresponde à isomerização foto-

química (com luz ultravioleta com $\lambda \geq 280$ nm) do isômero (*P,P*)-*cis*-**23** a (*M,M*)-*trans*-**22**. Finalmente, a inversão da helicidade desse isômero por aquecimento a 60 °C completa uma rotação de 360°. A presença dos dois centros quirais e a quiralidade axial é essencial para o comportamento unidirecional observado neste rotor molecular.

Posteriormente surgiram motores rotativos unidirecionais de segunda geração onde a parte superior (rotor) e a parte inferior (estator, parte fixa de um motor) têm estruturas distintas (Figura 15) [21,22]. Isso permitiu a adição de outros componentes estruturais a essas metades, bem como fixar o estator a uma superfície (Figura 16) [23,24].

Um avanço significativo no desenvolvimento de motores moleculares movidos a luz foi publicado em 2006 por Feringa e colaboradores [25]. Eles verificaram que por irradiação de um filme de um cristal líquido colestérico (isto é, quiral) dopado com 1% do nanomotor **26** com luz ultravioleta era possível fazer rodar uma pequena vareta de vidro colocada sobre o filme (Figura 17). Esta experiência mostrou que os motores moleculares podem realizar trabalho.

Outro desenvolvimento importante para a conceção de máquinas moleculares funcionais foi a descoberta de que era possível reverter o sentido de rotação dum motor molecular por um processo químico. Esse progresso foi também conseguido pelo grupo de Feringa, que descreveu o primeiro motor rotativo unidirecional movido a luz capaz de se deslocar para a frente ou para trás por simples adição de uma base [26]. O princípio de funcionamento desse motor baseia-se na inversão da configuração do centro quiral do rotor catalisada por uma base. Uma vez que o sentido de rotação do motor depende da quiralidade da molécula, a alteração da estereoquímica do rotor leva à inversão do sentido de rotação do motor.

Atendendo a que o motor usado possui um próton ácido no centro quiral, a epimerização pode ser efetuada por simples desprotonação e (re)protonação como exemplificado na Figura 18. Na prática, a epimerização pode ser efetuada em dois pontos distintos do ciclo rotativo de 360°, mais concretamente nos isômeros menos estáveis, gerados fotoquimicamente a partir dos isômeros estáveis (Figura 19).

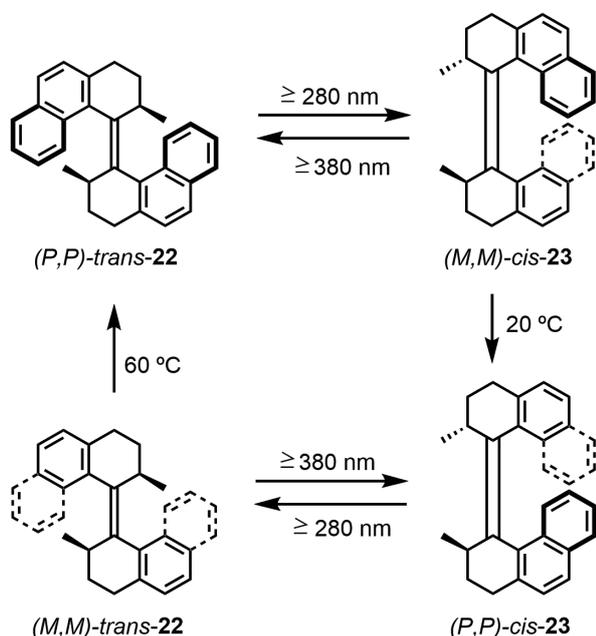


Figura 14 – Funcionamento de um motor molecular unidirecional.

CARROS MOLECULARES

O aspeto lúdico da investigação na área das máquinas moleculares é claramente evidenciado no desenvolvimento de moléculas que podem rolar sobre superfícies. Tipicamente essas moléculas possuem uma estrutura semelhante a um carro, como ilustrado na Figura 20 [27,28]. Estas moléculas

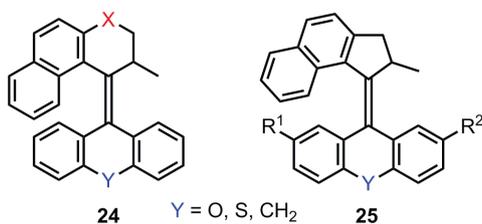


Figura 15 – Motores rotativos unidirecionais de 2.^a geração.

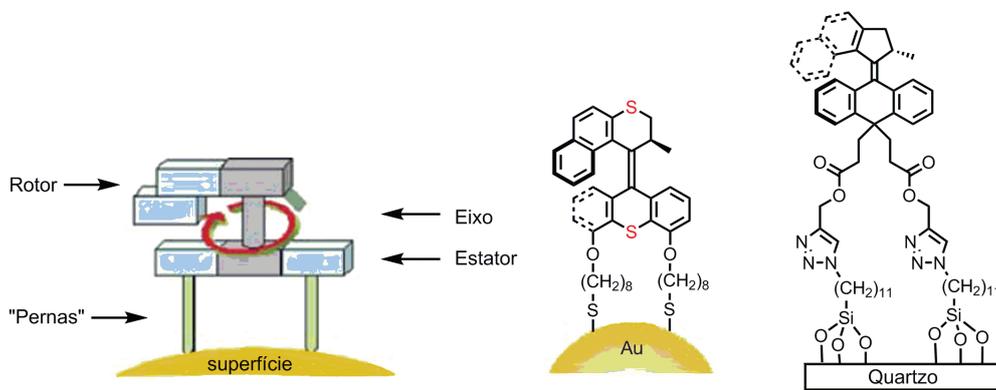


Figura 16 – Representação esquemática de um motor molecular de 2.^a geração fixado numa superfície. Motores moleculares fixados em nanopartículas de ouro [23] ou numa superfície de quartzo [24]. Parte desta figura foi adaptada da ref. [23].

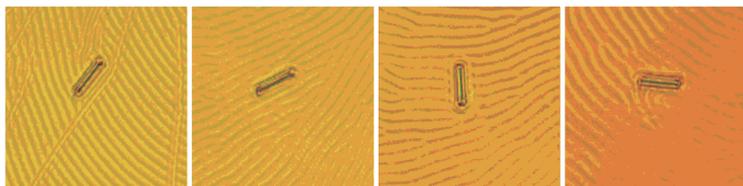
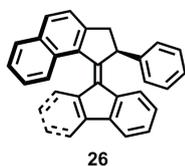


Figura 17 – Estrutura do motor molecular **26** e imagens da rotação de uma vareta de vidro (5 x 28 μm) colocada sobre um filme de um cristal líquido colestérico dopado com o aleno **26** (1% em massa) por irradiação com luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm). As imagens foram obtidas a intervalos de 15 segundos e mostram rotação no sentido dos ponteiros do relógio, respetivamente de 28° (imagem 2), 141° (imagem 3) e 226° (imagem 4). Imagem adaptada da ref. [25].

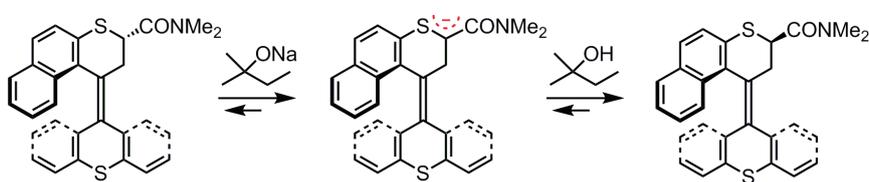


Figura 18 – Epimerização, catalisada por uma base, de um motor molecular unidirecional.

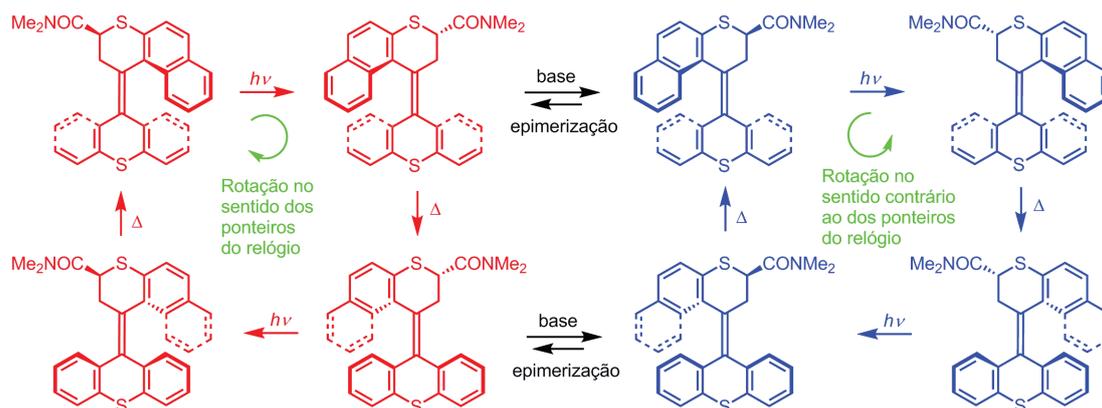


Figura 19 – Representação do ciclo de rotação de um motor molecular unidirecional e da inversão do sentido de rotação por epimerização catalisada por uma base.

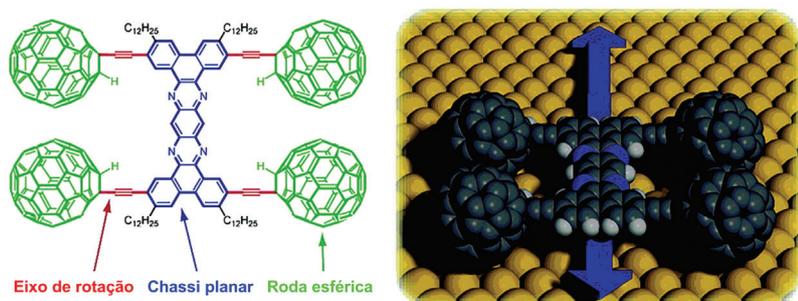


Figura 20 – Exemplo de molécula que pode rolar sobre uma superfície. Imagem reproduzida, com autorização, da ref. [28].

las, apesar de poderem rolar numa direção perpendicular aos eixos de rotação, não possuem movimento autónomo pois não têm “motor”, isto é, funcionam como “carrinhos de rolamentos”. Este “deficiência” estrutural foi rapidamente ultrapassada com o surgimento dos motores unidirecionais desenvolvidos por Feringa.

Um exemplo interessante da adaptação dos motores unidirecionais desenvolvidos por Feringa a “carros” moleculares foi descrito por Tour e colaboradores [29]. Estes cientistas conseguiram “montar” o nanocarro **27** (Figura 21) em 12 etapas reacionais com um rendimento global de 5%. Ao contrário da molécula da Figura 20, onde as rodas são unidades de fulereno C_{60} , no nanocarro **27** as rodas correspondem a unidades de *p*-carborano. Estudos de RMN de próton mostraram que o motor “funciona” como esperado, o que significa que o chassi e os eixos alcinilo são suficientemente longos para que as rodas volumosas de *p*-carborano não impeçam a rotação do motor. Os estudos de RMN também mostraram que o composto **27** mantém-se intacto após mais de 10 h de irradiação com luz ultravioleta (10 mW/cm^2). Posteriormente o mesmo grupo publicou a síntese de um carro idêntico a **27** mas com um novo motor mais eficiente (do tipo **25** ($Y = S$)) [30].

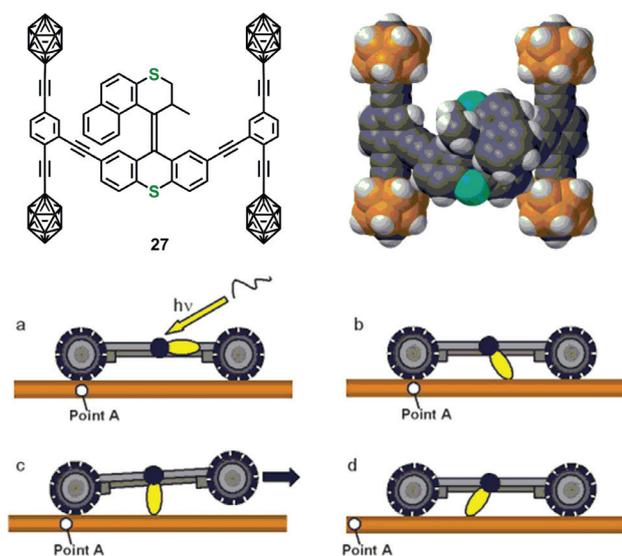


Figura 21 – Parte superior: estrutura do carro molecular **27**. Parte inferior: esquema de propulsão do nanocarro **27** por irradiação com luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$) e aquecimento ($65 \text{ }^\circ\text{C}$). Imagem reproduzida, com autorização, da ref. [29].

O topo de gama dos carros unimoleculares foi apresentado em 2011 por Feringa e colaboradores [31]. Trata-se de um nanocarro “elétrico” com “tração nas quatro rodas” e

que se desloca numa direção controlada. O carro, com a estrutura **28** (Figuras 22 e 23), é composto por um chassi semirrígido ao qual estão ligadas quatro unidades quirais semelhantes aos motores rotativos unidirecionais de Feringa. Por excitação eletrônica e vibracional (isto é, com luz e calor) desses motores a molécula é impulsionada sobre uma superfície numa determinada direção (Figura 24). Atendendo a que o sentido de rotação dos motores depende da sua estereoquímica, só no estereoisómero *meso*-(*R,S,S,S*) é os quatro motores rodam na mesma direção (Figura 22). Os isómeros (*R,R,R,R*) e (*S,S,S,S*) deslocam-se em círculos, em sentidos opostos.

Após sublimação do composto **28** numa superfície de cobre, os autores do estudo puderam visualizar moléculas individuais por STM (*scanning tunnelling microscope*) e verificar que elas, por ação dos elétrons emitidos pelo STM, se deslocavam numa trajetória quase linear. Foi possível determinar que uma rotação completa dos quatro motores correspondia a uma deslocação de $0,7 \text{ nm}$ e que o carro tinha percorrido cerca de 7 nm após 10 ciclos de excitação. Este estudo mostrou que moléculas individuais com motores incorporados são capazes de converter energia externa num movimento unidirecional sobre uma superfície, abrindo portas para o desenvolvimento de sistemas moleculares mais sofisticados com movimento controlado.

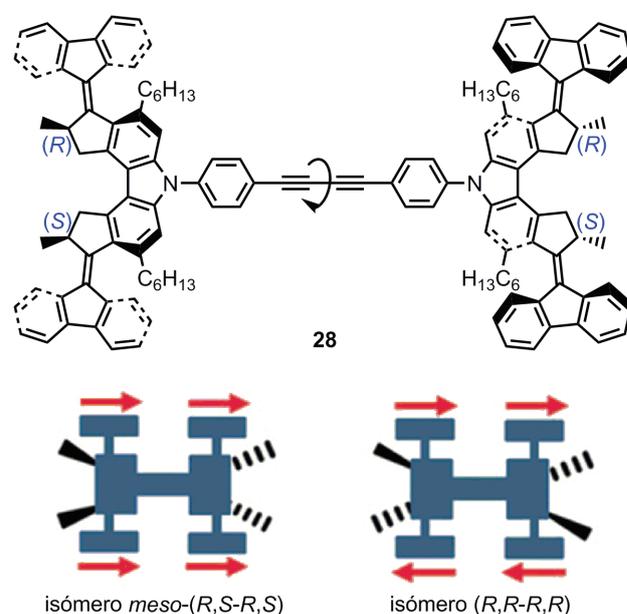


Figura 22 – Estrutura do nanocarro com “tração nas quatro rodas” e sentido de rotação das rodas nos estereoisómeros *meso*-(*R,S,S,S*) e (*R,R,R,R*). Parte da figura foi reproduzida, com autorização, da ref. [31].

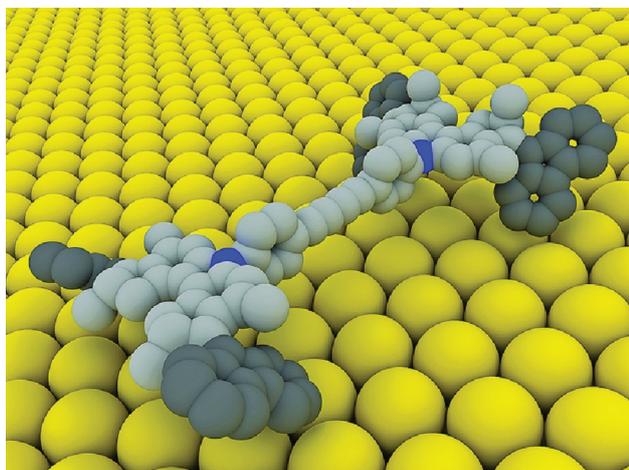


Figura 23 – Representação do carro molecular 28 numa superfície. Imagem retirada da ref. [32].

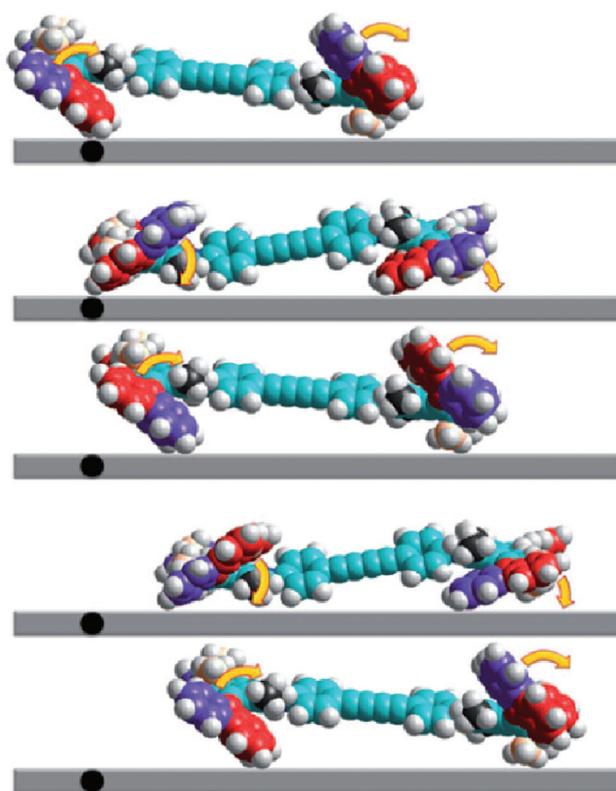


Figura 24 – Representação do modo de deslocação do carro molecular 28 numa superfície. Os quatro motores funcionam como rodas de pás que empurram a molécula para a frente. Imagem reproduzida, com autorização, da ref. [31].

COMENTÁRIO FINAL

Sauvage, Stoddart, Feringa e outros conseguiram avanços muito significativos na área das máquinas moleculares, quer nos métodos de síntese quer nas tarefas/funções que as máquinas podem ser “instruídas” a fazer. Embora ainda não seja conhecida nenhuma aplicação prática das máquinas moleculares, é expectável que elas venham a desempenhar um papel relevante nas nossas vidas num futuro próximo.

REFERÊNCIAS

- [1] E.R. Kay, D.A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 72–191.
- [2] G. Vives, J.M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 473–487.
- [3] K. Konstas, S.J. Langford, M.J. Latter, *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010) 2453–2472.
- [4] C. Joachim, G. Rapenne, *ACS Nano* **7** (2013) 11–14.
- [5] C. Cheng, J.F. Stoddart, *ChemPhysChem* **17** (2016) 1780–1793.
- [6] Os catenanos são sistemas moleculares constituídos por dois ou mais macrociclos interligados, mas não ligados covalentemente entre si, e que não se podem separar sem a rotura de ligações covalentes. São designados genericamente por [n]catenanos, onde n indica o número de anéis interligados.
- [7] C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, J.P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **46** (1983) 5095–5098.
- [8] C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3043–3045.
- [9] J.-P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6108–6110.
- [10] J.-F. Nierengarten, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 375–376.
- [11] A. Livoreil, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 9399–9400.
- [12] A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12114–12124.
- [13] Os rotaxanos são sistemas moleculares constituídos por um macrociclo (ou mais) enfiado e aprisionado numa molécula filiforme que possui grupos volumosos nas suas extremidades. Numa imagem gráfica, os dois componentes dum rotaxano são como uma argola enfiada num haltere. Os discos do haltere impedem que a argola se solte, mas ela pode rodar e deslocar-se entre os discos.
- [14] P.L. Anelli, N. Spencer, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 5131–5133.
- [15] R.A. Bissell, E. Córdova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature* **369** (1994) 133–137.
- [16] M.C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3284–3287.
- [17] M.C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A.D. Cian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 1295–1298.
- [18] J.D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J.F. Stoddart, *Science* **303** (2004) 1845–1849.
- [19] W.R. Browne, B.L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* **1** (2006) 25–35.
- [20] N. Koumura, R.W.J. Zijlstra, R.A. Delden, N. Harada, B.L. Feringa, *Nature* **401** (1999) 152–155.
- [21] N. Koumura, E.M. Geertsema, M.B. van Gelder, A. Meetsma, B.L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 5037–5051.

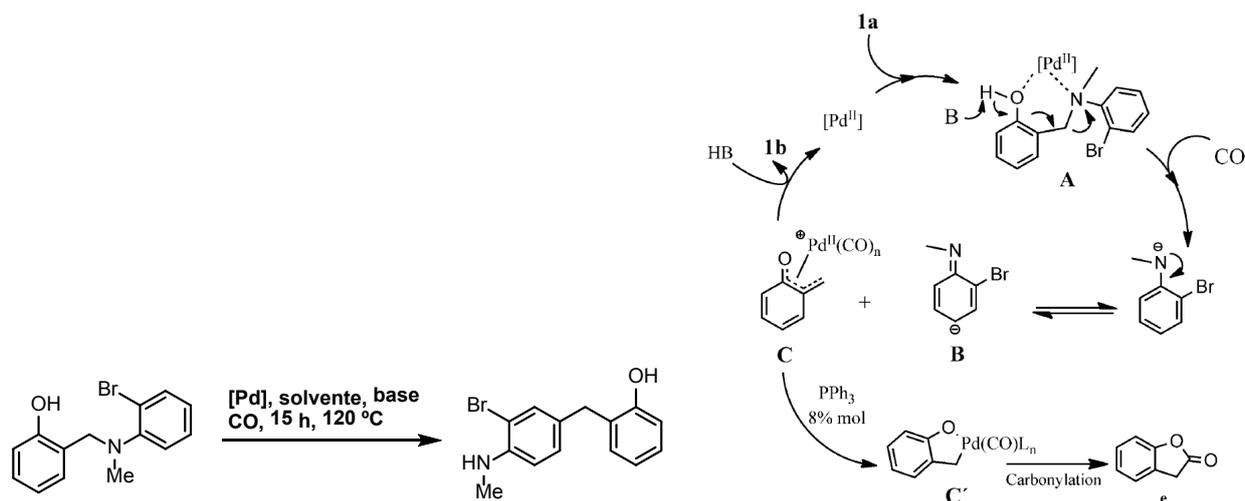
- [22] M. Klok, N. Boyle, M.T. Pryce, A. Meetsma, W.R. Browne, B.L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10484–10485.
- [23] R.A. Delden, M.K.J. Wiel, M.M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B.L. Feringa, *Nature* **437** (2005) 1337–1340.
- [24] J. Vachon, G.T. Carroll, M.M. Pollard, E.M. Mes, A.M. Brouwer, B.L. Feringa, *Photochem. Photobiol. Sci.* **13** (2014) 241–246.
- [25] J. Vicario, N. Katsonis, B.S. Ramon, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, B.L. Feringa, *Nature* **440** (2006) 163–163.
- [26] N. Ruangsapichat, M.M. Pollard, S.R. Harutyunyan, B.L. Feringa, *Nature Chem.* **3** (2011) 53–60.
- [27] Y. Shirai, A.J. Osgood, Y. Zhao, K.F. Kelly, J.M. Tour, *Nano Lett.* **5** (2005) 2330–2334.
- [28] Y. Shirai, A.J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L.B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J.M. Guerrero, K.F. Kelly, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 4854–4864.
- [29] J.-F. Morin, Y. Shirai, J.M. Tour, *Org. Lett.* **8** (2006) 1713–1716.
- [30] P.-T. Chiang, J. Mielke, J. Godoy, J.M. Guerrero, L.B. Alemany, C.J. Villagómez, A. Saywell, L. Grill, J.M. Tour, *ACS Nano* **6** (2012) 592–597.
- [31] T. Kudernac, N. Ruangsapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S.R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B.L. Feringa, *Nature* **479** (2011) 208–211.
- [32] B. Halford, *Chem. Eng. News* **89** (2011) 7.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

NOVA VIA PARA OBTENÇÃO DE ANILINAS SUBSTITUÍDAS COM BENZIOS

Anilinas substituídas com grupos benzilo são muito úteis em síntese orgânica, nomeadamente pela importância que têm na obtenção de compostos com potencial utilização como fármacos. Consequentemente, o desenvolvimento de métodos eficientes e seletivos para a obtenção destes diarilmetanos é um objetivo importante em síntese orgânica. Vários métodos têm sido usados com esse fim, nomeadamente através de hidroarilações e reações de acoplamento cruzado catalisadas por metais de transição ou fazendo uso da reação de Friedel-Crafts. No entanto, ainda há espaço para recorrer a métodos alternativos de síntese, tendo em conta, especialmente, a quimio- e a regioselectividade.

Recentemente, Manuel Amézquita-Valencia e Howard Alper, da Universidade de Otava, Canadá, reportaram a síntese de uma série de anilinas *orto*- e *para*-substituídas com grupos benzilo através de uma reação de transposição sem precedentes, catalisada por paládio, na presença de CO a uma pressão de cerca de 20 atm. Os compostos foram obtidos com uma elevada regioselectividade sem a necessidade de uso de um ligando no processo catalítico.



Fontes:

Putting on a Benzyl, http://www.chemistryviews.org/details/ezone/9991851/Putting_on_a_Benzyl.html?elq_mid=13071&elq_cid=3605105 (Acedido em 28/10/2016)

M. Amézquita-Valencia, H. Alper. **Palladium-Catalyzed Regioselective C-Benzylation via a Rearrangement Reaction: Access to Benzyl-Substituted Anilines.** *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 1-6.

DOI: 10.1002/chem.201603941

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

A IMPORTÂNCIA DA QUIRALIDADE NA INDÚSTRIA O EXEMPLO DA SAPEC AGRO

José F. Neves

Sapac Agro, Herdade das Praias, Setúbal
jfneves@agro.sapac.pt

The importance of chirality in the Industry – The example of SAPEC Agro – *In recent decades the synthesis of enantiomerically pure compounds has received particular attention in the pharmaceutical and agro-chemical industries since it enables the use of products with increased biological efficacy, reduced potential adverse effects and reduced costs.*

Metolachlor, 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(1-methoxypropan-2-yl) acetamide, is one of the most widely used herbicides in the world. In this molecule there is a chiral carbon and it was found that the herbicidal activity comes mainly from the S isomer. (S)-metolachlor is synthesized by a three step process, in which the key step is the asymmetric catalytic hydrogenation of N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-1-methoxypropan-2-imine to (S)-2-ethyl-N-(1-methoxypropan-2-yl)-6-methylaniline.

SAPEC Agro, in partnership with an international company specialized in the field of catalysis and a Portuguese university, developed a process for the synthesis of (S)-metolachlor which allowed a significant improvement of key process indicators, resulting in a conversion of 98%, with a 90% enantiomeric excess of the S isomer, a reaction time of less than 20 hours, and also in industrial safety aspects, since the hydrogenation is carried out at significantly lower hydrogen pressure when compared to the state of the art.

Nas últimas décadas, a síntese de compostos enantiomericamente puros tem merecido especial atenção das indústrias farmacêutica e fitofarmacêutica, uma vez que possibilita a utilização de produtos com eficácia biológica acrescida, redução de potenciais efeitos adversos e, também, de custos.

Um dos herbicidas mais utilizados no mundo é o metolaclo, 2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(1-metoxipropan-2-il) acetamida. Nesta molécula existe um carbono quiral, tendo-se verificado que a atividade herbicida se deve essencialmente ao isómero S. O (S)-metolaclo é sintetizado por um processo em três passos, em que o passo fundamental é a hidrogenação catalítica assimétrica de N-(2-etil-6-metilfenil)-1-metoxipropan-2-imina a (S)-2-etil-N-(1-metoxipropan-2-il)-6-metilnilina. A SAPEC Agro, em parceria com uma empresa internacional especialista na área da catálise e instituições universitárias nacionais, desenvolveu um processo de síntese de (S)-metolaclo que permitiu uma melhoria significativa dos principais indicadores de processo, que se traduzem numa conversão de 98%, com um excesso enantiomérico do isómero S de 90%, num tempo de reação inferior a 20 horas, e também, em aspetos de segurança industrial, uma vez que a hidrogenação é conduzida com uma pressão de hidrogénio significativamente inferior à referida na literatura.

1. INTRODUÇÃO

A quiralidade foi observada pela primeira vez por Louis Pasteur, reputado químico e biólogo francês, quando em 1848 separou os enantiómeros do tartarato de sódio e amónio. No entanto, somente um século mais tarde, é que se descobriu que a quiralidade desempenhava uma função chave na vida em geral e que muitas das moléculas quirais envolvidas nas funções biológicas influenciavam especificamente toda a arquitetura biológica associada [1]. Nas últimas décadas, muitas indústrias têm-se focado na tecnologia e controlo estereoquímico, destacando-se a manufatura de fármacos, fitofármacos, aromas, estimulantes, drogas, etc. Esta mudança de paradigma resultou numa maior procura na melhoria da produção, redução de custos, comercialização de substâncias mais puras e, por conseguinte, mais eficazes e que vão ao encontro de um melhor desempenho. Por outro lado, a atual indústria farmacêutica e fitofarmacêutica tem vindo a apostar na introdução de tecnologias emergentes para síntese assimétrica, reformulando processos de manufatura, no sentido da produção de substâncias oticamente puras com o intuito de melhorar a

resposta à atividade biológica pretendida. Refira-se que a introdução de tecnologias de síntese assimétrica na indústria química em geral, atende a diversos princípios da química verde, possibilita o controlo da ocorrência de substâncias provenientes de processos de contrafação e reduz de forma substancial potenciais efeitos adversos quer ao nível biológico quer ambiental.

2. MANUFATURA E CONTROLO DE COMPOSTOS QUIRAIS NA INDÚSTRIA

Nas últimas décadas, a questão da quiralidade tem-se tornado central na indústria química em geral, e na indústria farmacêutica e fitofarmacêutica em particular, uma vez existir uma procura crescente do aumento da eficácia das substâncias antropogénicas produzidas, na tentativa da redução de custos e minimização de potenciais efeitos adversos [2]. Esta última preocupação prende-se com a circunstância de diferentes formas enantioméricas de fármacos ou outras substâncias químicas poderem apresentar efeitos muito distintos na atividade biológica. De forma simplificada, a discriminação estereosseletiva de dois enantióme-

ros por receptores biológicos, deve-se à interação espacial específica do complexo “molécula-recetor”, explicada pela teoria dos três pontos proposta por Easson e Stedman [3]. Segundo estes cientistas, somente um dos enantiômeros é capaz de apresentar três pontos de interação complementares, dispostos espacialmente de tal maneira que se possam ligar especificamente ao recetor, promovendo o efeito máximo, como é exemplificado na figura 1. O metalaxil (figura 2), um fitofármaco muito usado no tratamento de sementes para o controlo de diversas doenças, é um exemplo interessante de enantiômeros com atividade biológica distinta: o (*R*)-metalaxil apresenta grande atividade fungicida, contrariamente ao (*S*)-metalaxil.

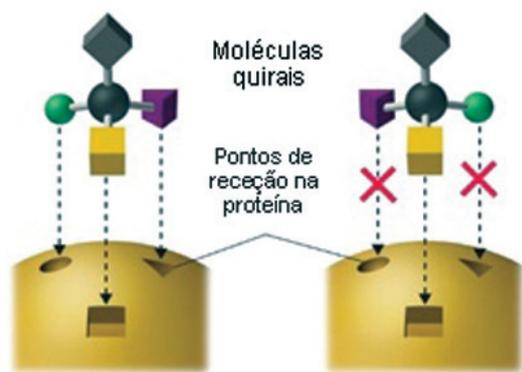


Figura 1 – Discriminação estereosseletiva de enantiômeros por receptores biológicos.

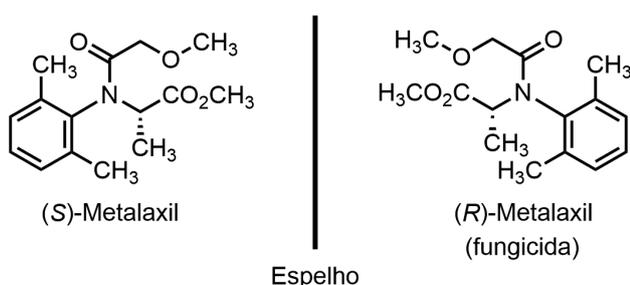


Figura 2 – Enantiômeros do metalaxil.

Na atualidade, estima-se que na indústria farmacêutica cerca de 60% dos medicamentos em uso apresentem quiralidade, sendo que 90% são, em média, comercializados na forma de racematos. Por outro lado, a indústria agroquímica tem vindo igualmente a alterar o paradigma dos processos de manufatura. Em 1995, os compostos quirais neste setor perfaziam já cerca de 25% de todos os agroquímicos em uso, embora um estudo recente tenha estimado que cerca de 30%, que inclui à volta de 500 fitofármacos orgânicos tanto em uso como legalmente aceites, sejam moléculas quirais, com tendência para aumentar [4]. No entanto, a síntese industrial de compostos enantiomericamente puros não é, por vezes, uma tarefa fácil de alcançar, dado as reações químicas envolvidas normalmente originarem racematos. Nos casos em que a proporção de um enantiômero se sobrepõe à de outro, é aconselhável a estimativa do excesso enantiomérico relativo. Para separação de enantiômeros, ou seja, “resolução racémica ou quiral”, recorre-se frequentemente a destilação ou recristalização fracionada, após reação química dos compostos alvo com

moléculas quirais no sentido da obtenção dos correspondentes diastereoisómeros (que apresentam propriedades físicas diferenciadas), a reações enzimáticas ou microbianas (que são capazes de consumir preferencialmente um dos enantiômeros), a cromatografia preparativa, bem como na síntese seletiva dos compostos quirais pretendidos [5]. Nos últimos anos têm sido propostos processos tecnológicos inovadores, embora complexos, recorrendo muitas vezes a catalisadores quirais ou estereosseletivos, ou seja, substâncias que permitem sintetizar seletivamente compostos enantiomericamente puros [6].

Por forma a determinar a ocorrência e pureza de estereoisómeros, ou no sentido de calcular o excesso enantiomérico, são necessárias metodologias analíticas aptas a separar e resolver os enantiômeros alvo e, até eventuais diastereoisómeros, de uma dada substância quiral. Atualmente encontra-se disponível instrumentação diversa que permite alcançar esses objetivos, dependendo essencialmente dos compostos em questão. As técnicas analíticas mais frequentemente usadas para a resolução de enantiômeros recorrem à designada cromatografia quiral [7]. Neste sentido, recorre-se frequentemente a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia em fase gasosa (GC), com colunas constituídas por fases estacionárias quirais, esta última usada quando em presença de compostos voláteis, semi-voláteis e simultaneamente não termolábeis. Para GC quiral, encontram-se atualmente disponíveis colunas capilares revestidas com fases estacionárias fundamentalmente à base de α -, β - e γ -ciclodextrinas e derivados [8]. Para HPLC quiral, estão disponíveis no mercado colunas ou capilares com diversos tipos de fases estacionárias, sobretudo à base de ciclodextrinas e derivados, derivados de polissacáridos (amilose e celulose), macrociclos, éteres-coroa, derivados de proteínas ou aminoácidos, entre outras [9]. As colunas usadas em HPLC quiral têm a vantagem de poder operar tanto em fase normal como em fase reversa, embora apresentem menor estabilidade e durabilidade que as colunas convencionais. Têm sido igualmente propostos diversos métodos que recorrem ao uso de eletroforese capilar (CE) usando, neste caso concreto, eletrólitos contendo aditivos quirais do mesmo tipo dos referidos anteriormente. Apesar das colunas quirais serem onerosas, estas técnicas analíticas têm-se mostrado muito eficazes, residindo o princípio subjacente à resolução quiral nas diferentes interações que os enantiômeros envolvidos apresentam com as fases estacionárias quirais, podendo genericamente ocorrer via ligações de hidrogénio, complexação e inclusão. Usando todo o tipo de instrumentação analítica disponível, a indústria química tem vindo a adaptar-se a esta nova realidade tecnológica, ajustando os processos de síntese e o controlo da qualidade dos compostos quirais manufaturados, com o objetivo de inequivocamente aumentar a respetiva eficácia, monitorizando igualmente o impacto adverso que as substâncias não ativas possam infligir no ecossistema em geral [10]. Está igualmente demonstrado que na presença de misturas racémicas, o enantiômero menos ativo ou não ativo se degrada muito mais rapidamente nos diversos campos de aplicação, tornando-se o uso de compostos puros ainda mais importante quer do ponto de vista do impacto ambiental quer biológico.

Refira-se que este novo paradigma de manufatura, para além do ponto de vista da eficácia na produção das substâncias quirais, atende justamente a pelo menos dois dos doze princípios da designada química verde [11], nomeadamente domínio quer da prevenção (“Evitar a formação de resíduos tóxicos é menos oneroso e desejável do que tratá-los ou limpá-los após serem produzidos”) quer do desenvolvimento de produtos seguros (“Os produtos químicos devem ser projetados de tal modo que realizem a função desejada e simultaneamente não sejam tóxicos”). Refira-se por último que a aplicação de catalisadores quirais com indução assimétrica, muito usada na indústria farmacêutica e agroquímica atual, atende igualmente a um dos princípios da química verde (“O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos”).

3. EXEMPLOS DE QUIRALIDADE NA INDÚSTRIA PORTUGUESA – O CASO DA SAPEC AGRO

O grupo SAPEC Agro foi fundado em 1926, tendo iniciado a sua atividade na produção de adubos fosfatados e, mais tarde em 1965, alargou as suas áreas de laboração industrial, nomeadamente na produção de agroquímicos. Em sintonia com as boas práticas de manufatura internacionais, tem vindo a desenvolver projetos inovadores para a produção de substâncias fitofarmacêuticas. Recentemente tem-se igualmente dedicado à investigação e desenvolvimento na produção e controlo da qualidade de compostos quirais, como é o caso da molécula do metolacloro. Este herbicida

desenvolvido pela Ciba-Geigy em 1976, atua na inibição das elongases e das ciclases de pirofosfato de geranylgeranilo e que são parte importante da biossíntese das giberelinas, ou seja, de fito-hormonas que induzem e estimulam o crescimento e desenvolvimento das plantas. O metolacloro é, desta forma, um fitofármaco usado intensamente a nível mundial no controlo de ervas daninhas em culturas como milho, soja, amendoim, sorgo, algodão entre outras, muitas vezes em combinação com outros herbicidas.

Nesta molécula existe um carbono ligado a quatro substituintes diferentes (carbono quiral) e, no início da década de 80, verificou-se que a eficácia biológica do produto era determinada pela configuração do carbono quiral, sendo o isómero mais eficaz aquele em que o carbono quiral tinha a configuração *S*.

A síntese de (*S*)-metolacloro pode ser descrita pela sequência de reações apresentada na figura 3. O passo fundamental desta síntese é a hidrogenação catalítica assimétrica de *N*-(2-etil-6-metilfenil)-1-metoxipropan-2-imina a (*S*)-2-etil-*N*-(1-metoxipropan-2-il)-6-metil-anilina, e o primeiro catalisador utilizado com sucesso nesta reação, divulgado em 1995 na patente EP0691949, tem a fórmula geral [XIrYZ], na qual Y é um ligando ferrocenil-difosfina (figura 4a), também conhecido por “*Xyliphos*”, em que X é cicloocta-1,5-dieno e Z é cloro. Utilizando uma proporção molar entre metal (irídio) e a imina de 1:76900, conseguiram-se valores de conversão da ordem de 97% e um excesso enantiomérico de 76% do isómero *S*.

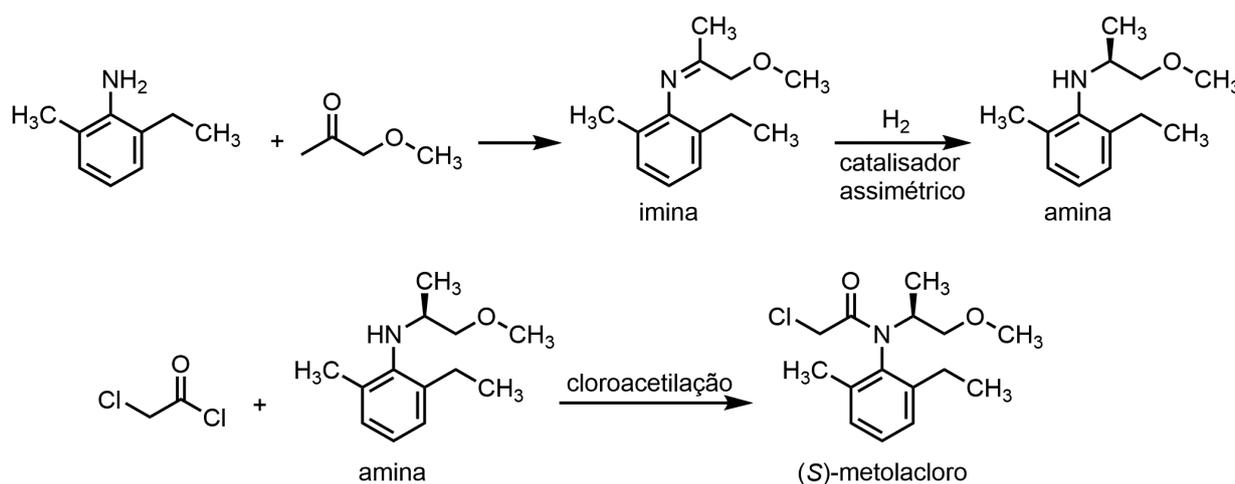


Figura 3 – Rota de síntese do (*S*)-metolacloro.

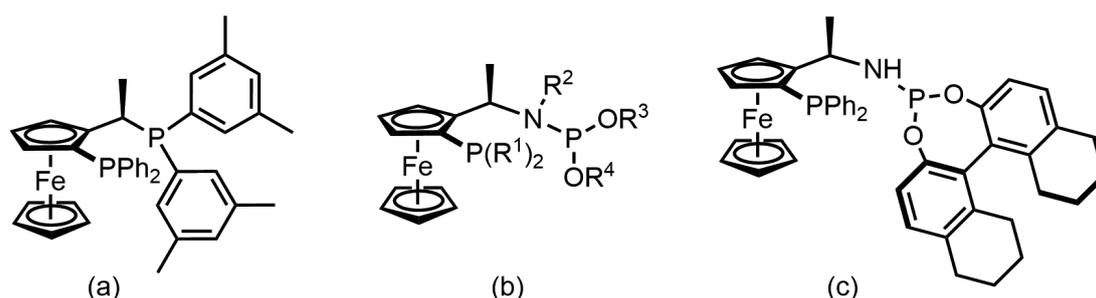


Figura 4 – Catalisadores usados na síntese do (*S*)-metolacloro.

Desde então têm sido divulgados vários catalisadores visando a redução da proporção entre o catalisador e a imina e o aumento da seletividade para o isómero S, mantendo um tempo de reação aceitável.

O projeto para produção de (S)-metolacloro desenvolvido pela SAPEC Agro, em parceria com uma empresa internacional especialista na área da catálise e instituições universitárias nacionais [12], resultou na seleção de um catalisador com a fórmula geral [XIrYZ], em que X e Z têm os significados acima e Y representa um ligando ferrocenil-fosfina-fosforamidite (figura 4b), em que R¹ é fenilo ou 3,5-dimetilfenilo, R² é hidrogénio ou metilo e R³ e R⁴ representam, conjuntamente, um radical divalente ligado aos dois átomos de oxigénio do grupo fosforamidite, sendo particularmente preferido o ligando da figura 4c, em que Ph significa fenilo.

A hidrogenação da imina foi realizada com uma proporção molar entre ligando e imina de 1:250.000, num meio reacional que contém ainda um solvente aprótico (tolueno, por exemplo) e um aditivo que pode ser iodo ou um seu sal de metal alcalino (numa proporção molar entre aditivo e imina de 0,005:1). A reação foi efetuada com uma pressão de hidrogénio de 20 a 30 bar e uma temperatura de 60 a 70°C, tendo-se obtido uma melhoria significativa dos principais indicadores de processo, que se traduzem numa conversão de 98%, com um excesso enantiomérico do isómero S de 90%, num tempo de reação inferior a 20 horas.

A SAPEC Agro apresentou no Instituto Nacional da Propriedade Industrial um pedido de patente visando proteger um processo de produção de (S)-metolacloro que inclui o passo de hidrogenação catalítica acima descrito [13].

Fica assim demonstrado, com o exemplo da SAPEC Agro, que a indústria portuguesa tem igualmente vindo a desenvolver esforços redobrados na tentativa de melhorar os processos tecnológicos, e que se encontra na vanguarda da síntese e produção de compostos quirais com uso diverso.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a colaboração de S.M. Ahmad e Prof. J.M.F. Nogueira (Faculdade de Ciências da Universidade

de Lisboa) na elaboração do texto e participação no projeto industrial (N.º 30281, IAPMEI, 2013), do Dr. Surendr Bhatia da SAPEC Agro e ainda de Damian Grainger e Dr. Antonio Zanotti Gerosa (Johnson Matthey UK). Agradece igualmente o financiamento do QREN.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.M. Amorim da Costa, *Química- Boletim da SPQ* **60** (1996) 33–40.
- [2] E.J. Barreiro, V.F. Ferreira, P.R.R. Costa, *Química Nova* **20** (1997) 647–656.
- [3] G. Solomons, C. Fryhle, “Organic Chemistry”, John Wiley & Sons, 7thed., NY, 2000, 184–210.
- [4] N. Kurihara, “Chirality and Chiral Pesticides” in *Encyclopedia of Agrochemicals*, John Wiley & Sons, 1st ed., NY, 2011, 1997.
- [5] H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 1218–1250.
- [6] H.U. Blaser, E. Schmidt, “Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, approaches and solutions”, Wiley-VCH, NY, 2007.
- [7] V.A. Davankov, *Pure Appl. Chem.* **69** (1997) 1469–1474.
- [8] V. Schurig, *J. Chromatogr. A* **906** (2001) 275–299.
- [9] K. Kalíková, M. Riesová, E. Tesařová, *Cent. Eur. J. Chem.* **10** (2012) 450–471.
- [10] A.W. Garrison, J. Gan, W. Liu, “Chiral Pesticides: Stereoselectivity and Its Consequences”, ACS, Washington, Vol. 1085, 2011.
- [11] <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/whatis-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html> (acedido em abril 2015).
- [12] Projeto de Investigação e Desenvolvimento de um Novo Processo para Síntese de Substâncias Ativas Quirais com uso Fitofarmacêutico, Sapec Agro, N.º 30281, IAPMEI, QREN, 2013.
- [13] J.F. Neves, S.M. Ahmad, J.M.F. Nogueira, S. Bathia, D. Grainger, A.Z. Gerosa, Processo de Produção de (S)-Metolacloro, Pedido de Patente PT108303, INPI, Portugal, 2015.



ONOMÁSTICA ORGANOMETÁLICA. 1. – LAURI VASKA: O HOMEM E O SEU COMPLEXO –

Carlos C. Romão

Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier, ITQB NOVA, Av. da República, 2780-157, Oeiras, Portugal

Organometallic Onomastics. 1. Lauri Vaska: the Man and his Complex – *The recent decease of Lauri Vaska leads us to evoke the memory of an outstanding pioneer of Organometallic Chemistry. His work, built around the chemistry of an iridium complex capable of activating an extraordinary number of chemical bonds, was crucial to the development of homogeneous catalysis, as well as Organometallic Chemistry and the revolution it brought to modern organic synthesis. This article briefly overviews the history and contents of this scientific endeavour hallmarked by a molecule that, in a rarely seen fashion, took the name of its creator thereby making him unforgettable: Vaska's complex, $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.*

O recente óbito de Lauri Vaska leva-nos a evocar a memória dum excecional pioneiro da Química Organometálica. A sua obra, construída em torno da química dum complexo de irídio capaz de ativar um extraordinário número de ligações químicas, foi crucial para o desenvolvimento da catálise homogénea, da Química Organometálica e da revolução que esta trouxe à moderna síntese orgânica. Neste artigo revê-se brevemente a história e o conteúdo deste percurso científico sinalizado por um molécula que, caso raro na Química Organometálica, se apropriou do nome do seu criador tornando-o inesquecível: o complexo de Vaska, $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Todos estamos habituados a identificar um largo conjunto de reações químicas pelo nome do seu descobridor. Esta característica é particularmente notória na Química Orgânica (QO) (Cannizzaro, Grignard, Claisen, Michael, Swern, etc...) onde nem sempre é do agrado dos estudantes... Pelo contrário, na Química Inorgânica, mesmo na sua variante Organometálica, este tipo de classificação das reações e/ou compostos é infrequente e consequentemente as exceções resultam de razões muito fortes ou especiais. Serve esta pequena introdução para abrir uma singela homenagem à figura de Lauri Vaska (Fig. 1), falecido em 15 de novembro de 2015, aos 90 anos de idade, em Basking Ridge, NJ, EUA.



Figura 1 – Lauri Vaska.

Nascido na Estónia, Vaska começou os seus estudos universitários na Baltic University of Exiles (posteriormente chamada Displaced Persons Study Centre, DPSC) criada em Hamburgo, Alemanha, para receber refugiados das atuais repúblicas bálticas. Completou a sua licenciatura na Universidade de Göttingen (1946–48) e tal como a maioria dos seus colegas e professores do DPSC (encerrado em 1949) emigrou para os EUA onde se doutorou em Química Inorgânica na Universidade do Texas (1952–56). Depois dum ano de pós-doutoramento na Northwestern Universi-

ty, ingressou no Mellon Institute, Pittsburgh (hoje parte da Carnegie Mellon University). Em 1964 mudou-se para a Clarkson University em Potsdam, NY, onde se tornou Professor Emérito a partir de 1990.

Tendo publicado cerca de 80 artigos ao longo desta extensa carreira académica (65 registados na *Web of Science*), Lauri Vaska não se pode considerar um cientista particularmente produtivo do ponto de vista quantitativo com que hoje é classificada a maioria dos grandes cientistas. No entanto, a sua contribuição foi de tal modo importante para o avanço da Química Organometálica (QOM) e da Catálise, que o seu nome ficou associado à sua mais importante descoberta científica: o complexo de Vaska (1) (Fig. 2).

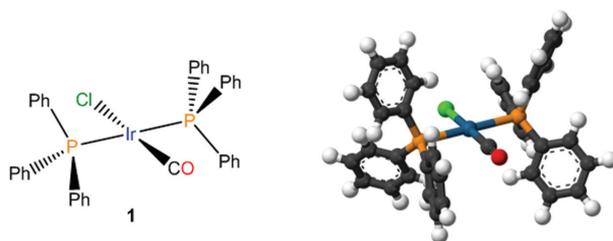
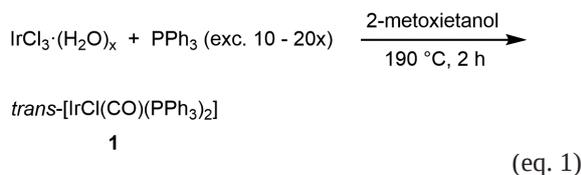


Figura 2 – Complexo de Vaska (1); Adaptado de Wikipedia, Vaska's complex. Azul, Ir; verde, Cl; vermelho, O; laranja, P; preto, C.

O complexo 1 foi isolado em 1961, ainda na primeira década de “vida” da QOM (formalmente iniciada com a descoberta do ferroceno em 1952). Nesse tempo de revelações maravilhosas e em que os livros de texto falavam de “exotic soups” a síntese organometálica era largamente imprevisível [1]. Ao contrário da QO onde já havia um corpo de doutrina e experiência que guiava a metodologia de síntese numa forma racional e fiável, na Química Inorgânica e particularmente na QOM, as coisas iam acontecendo ao sabor dum grande variedade de acasos. Foi dessa surpreendente

torrente de acasos em que surgiram novos tipos de ligação química, estruturas nunca vistas e novos tipos de reações, que também apareceu o complexo de Vaska. O primeiro desses acasos parece ter sido o facto de Vaska se ter esquecido de desligar o refluxo durante a noite, permitindo assim completar a formação de *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**1**) de acordo com a equação 1 [2].

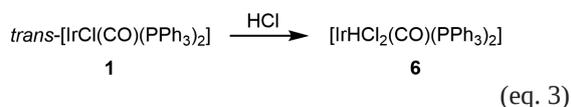


De modo também inesperado, o ligando CO proveio da decomposição do solvente catalisada pelo metal. Por esta decomposição não ser muito facilmente reproduzível, as condições reacionais usadas na primeira síntese de **1** (eq. 1) apenas se aplicam ao caso do ligando PPh₃. Para se obterem os primeiros análogos com outras fosfinas, *trans*-[IrCl(CO)(PR₃)₂], as condições reacionais tiveram de ser afinadas caso a caso. A reação geral inicia-se com a redução de IrCl₃ em álcoois de alto ponto de ebulição, sob atmosfera de CO. A mistura amarela resultante, contendo [IrCl(CO)₃]_n, reage rapidamente com dois equivalentes de PR₃ para dar os produtos requeridos. Segundo Labinger, que usou o complexo de Vaska e seus análogos no seu doutoramento, esta reação de redução apenas funcionava em uma de cada quatro tentativas e só se o IrCl₃ fosse da marca Johnson Matthey. Quando a origem do IrCl₃ era outra, a reação simplesmente não funcionava nas mãos deste autor! A importância do acaso em QOM está assim bem representada no complexo de Vaska [3]. Ironicamente, surgindo do meio de todas estas singularidades, o complexo de Vaska veio a revelar-se como um dos mais importantes e úteis instrumentos usados para racionalizar muitos aspetos da QOM e estabelecer padrões de reatividade e regras mecánicas que permitissem torná-la previsível e sinteticamente útil.

Que este esforço não foi inglório mostra-o o facto de que atribulada síntese de **1** e seus análogos acabou por ser racionalizada por Burk e Crabtree que, 25 anos depois, encontraram uma síntese geral de grande simplicidade, de acordo com a equação 2. A única exceção encontrada pelos autores a este método corresponde ao caso da PMe₃, para a qual também desenvolveram um método específico [4].

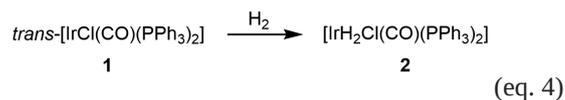


No seu artigo original, Vaska descreve a reação de **1** com HCl para dar o aducto [IrHCl₂(CO)(PPh₃)₂] (**6**, Fig. 3) (eq. 3) [2].



O facto desta reação ser rápida e quantitativa à temperatura ambiente, e de o produto final ser um complexo estável de Ir(III), d⁶ octaédrico, levou Vaska a suspeitar que ela pudesse ser extensível a outras ligações A–B. As primeiras respostas a essa interrogação apareceram logo no ano se-

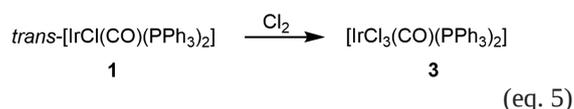
guinte: o complexo **1** reage com H₂ à temperatura ambiente para dar um di-hidreto estável (**2**) (eq. 4).



Esta ativação/cisão da ligação H–H teve um impacto espetacular numa época em que a catálise homogénea se estabelecia e a hidrogenação catalítica de olefinas era uma das reações mais estudadas, particularmente em catálise heterogénea. Não admira, portanto, que com as suas 270 citações ele seja o 4.º artigo mais citado da sua obra. A comparação entre os valores das frequências de vibração $\nu_{\text{Ir-H}}$ em **2** com os valores de $\nu_{\text{Pt-H}}$ adsorvido em superfícies de Pt metálica (Tabela 1) levou Vaska a mostrar pela primeira vez a analogia entre um hidreto organometálico e um hidreto formado numa superfície metálica, construindo uma das primeiras pontes entre as catálises homogénea e heterogénea, nomeadamente no que respeita às reações de hidrogenação [5].

Tabela 1 – Comparação de frequências de vibração M–H em catalisadores de hidrogenação homogénea e heterogénea.

Tipo de hidreto	ν Pt–H (cm ⁻¹)
Complexo 2	2190, 2100
Pt–H _{superfície}	2110, 2060



Completando o quadro das equações 3 e 4, o complexo **1** também reage com Cl₂, para dar o prosaico complexo [IrCl₃(CO)(PPh₃)₂] (**3**), claramente expectável em termos de Química Inorgânica clássica. Não sendo possível pôr em causa o carácter oxidativo da reação na eq. 5 (Cl₂ é um forte agente oxidante!), Vaska concluiu que o hidrogénio molecular, H₂, também é um oxidante na reação da eq. 4. Esta conclusão, totalmente contrária à percepção generalizada de que o H₂ é um agente redutor, foi uma das mais sonantes conclusões reveladoras do carácter inovador da QOM e dos conceitos de ligação química que lhe estão subjacentes. Hoje em dia sabemos que a QOM é muito rica em paradoxos deste tipo, devido ao carácter amplamente covalente e deslocalizado das suas interações metal-ligando. O carácter oxidante da adição de H₂, HCl e Cl₂ é confirmado pela variação do valor da frequência de vibração ν_{CO} que aumenta de 1967 cm⁻¹ em **1** para 2046 e 2075 em **2** e **3** respetivamente (Tabela 2).

Vaska teve de imediato a percepção não só da importância deste novo tipo de reação como também do facto do complexo **1** apresentar características particularmente adequadas para as estudar. Assim, nesse mesmo artigo, embora sem dados concretos, são brevemente mencionadas outras reações com uma série de moléculas do tipo A–B, para formar aductos de Ir(III) de fórmula geral [IrClAB(CO)(PPh₃)₂] (eq. 6) [5]. Para além de H₂, HCl e Cl₂, a lista ini-

cial de compostos A–B continha "...O₂, S₈, RX, RCOOH, hidretos do grupo 17 (HX), etc.)". Hoje sabe-se que a eq. 6 se aplica a praticamente todos os tipos de ligações A–B incluindo casos menos comuns como C₆₀ (Figura 3).

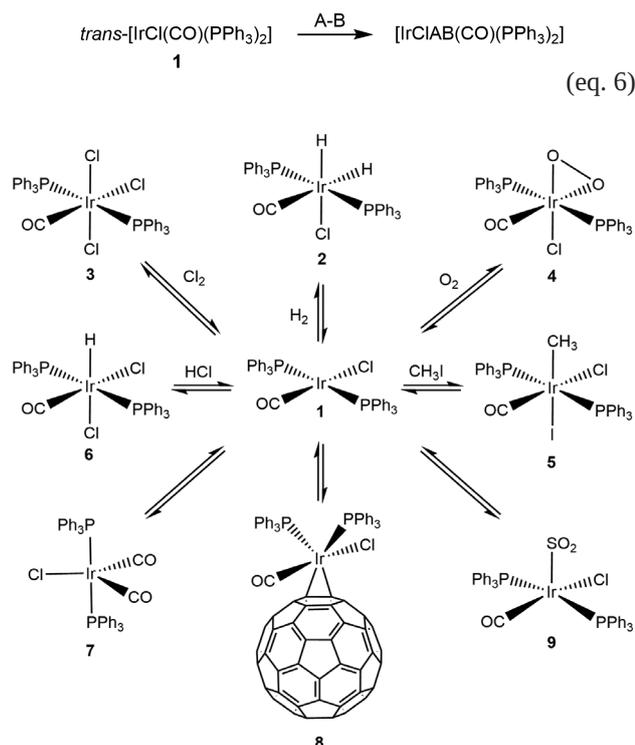


Figura 3 – Algumas reações chave do complexo de Vaska (1).

A eq. 6 representa a adição de A–B ao metal (o número de coordenação passa de 4 para 6) acompanhada da oxidação de Ir(I) para Ir(III). Esta reação, que foi posteriormente apelidada de adição oxidativa por Collman em 1965 [6], constitui um dos processos fundamentais da QOM e da Catálise Homogênea. O clássico artigo de Tolman de 1972, que faz uma memorável sistematização das regras de reatividade em catálise homogênea organometálica, mantém-se como uma leitura indispensável para quem se deseje iniciar no estudo destes tópicos [7].

As reações da Figura 3 são na maioria muito rápidas e tanto mais exotérmicas quanto mais fraca for a ligação A–B, como se mostra na Tabela 2 para uma série de iodetos [8]. O I₂ produz a reação mais exotérmica pois a ligação I–I é mais fraca do que todas as outras ligações I–A na tabela. A diferença registada entre CH₃CH₂CH₂I (PrI) e (CH₃)₂CHI (*i*-PrI) sugere uma contribuição estereoquímica na energética da reação. De facto, a Tabela 3 mostra claramente esse tipo de efeito. A adição de CH₃C(O)Cl a uma série de complexos tipo Vaska com fosfinas de diferente tamanhos é tanto menos exotérmica quanto maior for o ângulo cónico da fosfina [9]. Como se pode ver na Figura 3 a posição relativa das ligações Ir–A e Ir–B após a adição oxidativa a 1 pode ser *cis* ou *trans*. Para explicar esta observação é necessário compreender os mecanismos destas adições oxidativas, os quais são inesperadamente variados para uma reação aparentemente tão simples. No entanto, o seu estudo foi muito facilitado pelas propriedades do complexo 1 e seus análogos [IrX(CO)(PR₃)₂] como Vaska aliás previu logo no seu segundo artigo sobre este tema [5].

Tabela 2 – $-\Delta H_{rx}$ da adição oxidativa de iodetos A–I ao complexo *trans*-[IrCl(CO)(PMe₃)₂] em 1,2-dicloroetano [8].

Reagente A–I	$-\Delta H_{rx}$ (kcal mol ⁻¹)
I ₂	44.2 ± 1.7
HI	38.2 ± 0.7
CH ₃ C(O)I	30.1 ± 1.0
CH ₃ I	28.0 ± 1.7
EtI	26.3 ± 0.7
PrI	24.6 ± 1.0
PhCH ₂ I	22.7 ± 1.7
<i>i</i> -PrI	21.0 ± 2.4

Tabela 3 – $-\Delta H_{rx}$ da adição oxidativa de CH₃C(O)Cl ao complexo tipo Vaska em 1,2-dicloroetano a 25 °C para várias fosfinas [9].

L	$-\Delta H_{rx}$ (kcal mol ⁻¹)	ângulo cónico θ (°)
PMe ₃	29.2 ± 0.7	118
P(CH ₂ Ph) ₃	17.9 ± 1.0	165
PMePh ₂	27.0 ± 1.2	136
P(<i>t</i> Bu)Ph ₂	21.7 ± 0.5	157

De facto, o ligando CO comporta-se como um excelente repórter da densidade eletrónica no ião central e permite inclusivamente monitorizar o andamento das reações através de simples medições da frequência de vibração ν_{CO} por espectroscopia de IV. Para um dado estado de oxidação, Ir(I) ou Ir(III), os valores de ν_{CO} também são dependentes da natureza dos ligandos auxiliares, nomeadamente da sua riqueza eletrónica. Já mencionámos acima que a variação desses ligandos, quer no que respeita ao halogeneto ou pseudo-halogeneto (X), quer no que respeita às fosfinas, é possível. Desse modo, a variação dos substituintes nas diversas fosfinas pode, além da variação de parâmetros eletrónicos, permitir a variação de parâmetros estereoquímicos, possibilitando a comparação de dados termodinâmicos e cinéticos. Os estudos cinéticos também podem ser facilmente conduzidos por espectrofotometria de UV-vis pois em geral os complexos de [IrX(CO)(PR₃)₂] são amarelos e os aductos de Ir(III), [IrX(A–B)(CO)(PR₃)₂], são incolores. Aliando a esta versatilidade uma grande estabilidade térmica e uma grande estabilidade ao ar, o complexo de Vaska e seus análogos formaram ao longo dos anos uma notável plataforma para estudar a adição oxidativa a complexos d⁸ quadrangulares planos e a ativação de moléculas pequenas.

A adição de H₂ representada na eq. 2 origina o complexo 2 com os dois hidretos em posição *cis* (Fig. 3). Esta estrutura sugere que a reação ocorre por um processo concertado (reação de 3 centros) em que os eletrões d do metal coalescem

com as orbitais σ^* da molécula de H_2 . Simultaneamente, os elétrons da ligação σ H–H são doados ao metal, resultando estes dois processos no alongamento da distância H–H no estado de transição (Fig. 4) que conduz ao di-hidreto final.

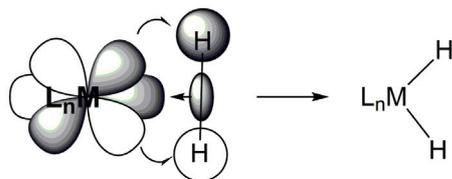


Figura 4 – Adição oxidativa concertada dum complexo d^8 , quadrangular plano a uma molécula de H_2 .

No caso da adição oxidativa de halogenetos de alquilo (RX) aos complexos tipo Vaska, a situação não é tão simples pois há diversos tipos de mecanismos possíveis dependendo da natureza do alquilo, das fosfinas e até das condições reacionais. No caso de $R = CH_3$, $PhCH_2$ ou $H_2C=CHCH_2$ o mecanismo é do tipo S_N2 clássico. Um par de elétrons não partilhado no metal ataca o átomo de C da ligação C–X. Forma-se uma ligação Ir–C num intermediário quadrangular plano. O anião X^- adiciona-se então à posição de coordenação vaga do intermediário dando origem a um produto com R e X em posição relativa *trans*. De facto, a adição de CH_3I a **1**, para dar **5** (Fig. 3 e Fig. 5) é de 2.ª ordem, com ΔS fortemente negativo e acelerada em solventes polares de acordo com um mecanismo S_N2 .

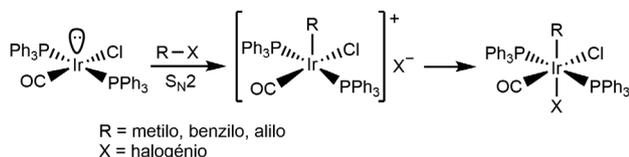
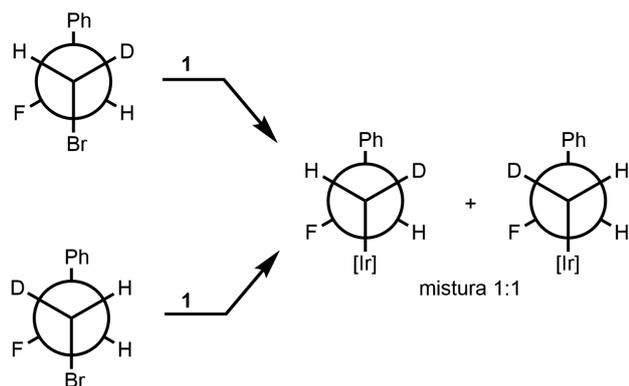


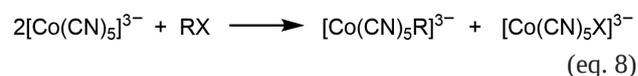
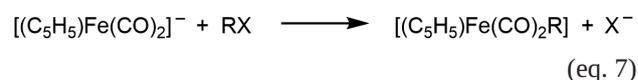
Figura 5 – Adição oxidativa de RX ao complexo de Vaska por mecanismo de substituição nucleófila S_N2 .

A presença destes mecanismos radiculares pode ser demonstrada por reações de competição dum dado R–X com CH_3I na presença de iniciadores ou inibidores radiculares. A adição de MeI é S_N2 pura e, portanto, indiferente à presença desses iniciadores ou inibidores. Por exemplo a reação dum mistura de MeI e EtI com $IrCl(CO)(PMe_3)_2$ na ausência dum inibidor radicalar forma *ca.* 60% de $[Ir(Me)ICl(CO)(PMe_3)_2]$ e 40% de $[Ir(Et)ICl(CO)(PMe_3)_2]$. Na presença dum inibidor radicalar esta reação produz exclusivamente $[Ir(Me)ICl(CO)(PMe_3)_2]$. Como a adição de EtI é inibida conclui-se que o seu mecanismo é radicalar. No

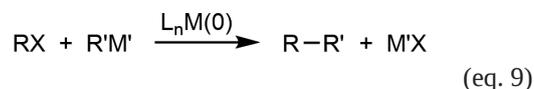


caso análogo dum mistura de MeI com $PhCH_2Br$ (BnBr), forma-se *ca.* 54% de $[Ir(Me)ICl(CO)(PMe_3)_2]$ independentemente da presença do inibidor radicalar, indicando que as adições oxidativa de MeI e de BnBr são do tipo S_N2 e não radiculares. O aprofundamento da discussão destes estudos mecanísticos de adição oxidativa ultrapassa o âmbito deste artigo, desde logo porque a adição oxidativa aos complexos do tipo Vaska é apenas um dos três tipos de adição oxidativa a substratos do tipo RX reconhecidos em QOM e depois porque a química envolvida é muito extensa, em particular no caso das adições oxidativas aos complexos do tipo M^0L_n ($M = Ni, Pd, Pt; n = 1-4$).

Por uma questão de clareza, as equações 7 e 8 exemplificam dois casos concretos dos outros tipos de adições oxidativas a substratos RX. No caso da eq. 7, a adição oxidativa ao complexo de Fe(0) é caracterizada por $\Delta NEV = 0$, $\Delta EO = +2$ e $\Delta NC = +1$. O mecanismo é S_N2 , com inversão de configuração mas, consoante a natureza de R pode passar a radicalar em cadeia. No caso da adição oxidativa ao complexo de Co(II), eq. 8, $\Delta NEV = +1$ (17 para 18 elétrons) $\Delta EO = +1$ e $\Delta NC = 0$. O mecanismo é bimolecular mas envolve radicais R^\bullet num processo de esfera interior (*inner sphere*).



As adições oxidativas aos complexos do tipo d^{10} , $L_nM(0)$ apresentam uma grande variedade de situações que originam uma enorme paleta de aplicações, nomeadamente nas chamadas reações de acoplamento cruzado, para formar ligações C–C (eq. 9) cujo mecanismo geral está representado na Figura 7.



Este tipo de reações revolucionou a metodologia sintética da Química Orgânica, mérito que já foi reconhecido pela atribuição do Prémio Nobel da Química a Richard Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki em 2010. Para uma excelente introdução a este tema recomenda-se vivamente o recente artigo de Labinger [3]. Para além do estudo das reações de adição oxidativa tipificadas na eq. 6, o aspeto da reatividade de **1** que mais curiosidade despertou em Vaska foi a reversibilidade de muitas dessas adições nomeadamente nos casos de H_2 (**2**) O_2 (**4**), CO (**7**), SO_2 (**9**), C_2H_4 . Vaska correlacionou a variação dos valores de ν_{CO} numa série de aductos $IrIAB(CO)(PR_3)_2$ com a irreversibilidade dessas adições (Tabela 4).

Figura 6 – A adição oxidativa de cada um dos isómeros óticos de PhFHC–CDHBr ao complexo de Vaska dá uma mistura de aductos com perda de configuração no C substituído, compatível com um mecanismo radicalar e não com um mecanismo S_N2 que exigiria retenção de configuração.

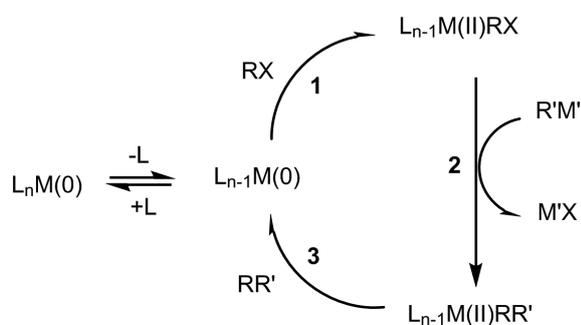


Figura 7 – Mecanismo geral dos acoplamentos para formar ligações C–C catalisados por complexos zerovalentes de metais d^{10} (Ni, Pd, Pt). O passo 1 é uma adição oxidativa; o passo 2 é uma transmetalacão onde M' é um metal eletropositivo como Zn ou Mg; o passo 3 é uma eliminação redutiva, o reverso formal duma adição oxidativa.

Tabela 4 – Frequências de vibração (ν_{CO}) para produtos da adição de moléculas A–B ao complexo de Vaska.

Estabilidade do aducto	Substrato A–B	ν_{CO} , (cm^{-1}) em CHCl_3
Não isolável	a)	1967
	C_2H_4	Não detetado
	CO_2	1949 ^b
Facilmente reversível	O_2	2015
	SO_2	2021
	D_2	2034
Estável e reversível	HCl	2046
	CH_3I	2047
	C_2F_4	2052
Estável e irreversível	I_2	2067
	Br_2	2072
	Cl_2	2075

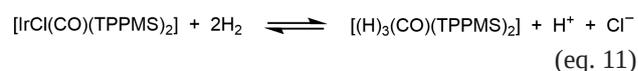
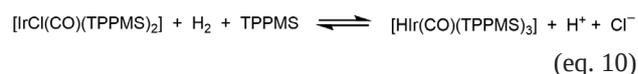
a) Complexo **1** puro em solução de CHCl_3 ; b) 7–65 atm em solução de CHCl_3 .

Segundo Vaska, a reversibilidade das adições oxidativas de A–B ao complexo **1** é tanto maior quanto menor for o acréscimo de ν_{CO} do aducto relativamente a ν_{CO} em **1**. De facto, o complexo com O_2 é muito reversível ($\Delta\nu_{CO} = +48 \text{ cm}^{-1}$) enquanto que o tricloreto **3** é totalmente irreversível ($\Delta\nu_{CO} = +108 \text{ cm}^{-1}$). O etileno tem uma fraca interação com **1**, pois embora catalise a sua hidrogenação, não se deteta nenhum aducto **1**: C_2H_4 à temperatura ambiente. Neste caso $\Delta\nu_{CO}$ é indetetável mas o análogo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ tem de facto um valor negativo de $\Delta\nu_{CO} = -21 \text{ cm}^{-1}$. Já o C_2F_4 forma o complexo estável e reversível $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, com $\Delta\nu_{CO} = +85 \text{ cm}^{-1}$. Por outro lado, o fulereno C_{60} liga-se reversivelmente a **1** por uma dupla ligação eletronicamente deficiente para formar o complexo **8** (Fig. 3), estável, isolável e caracterizado por difração de raios-X. Com o valor de $\nu_{CO} = 2014 \text{ cm}^{-1}$, a reversibilidade do aducto **8** poder ser considerada semelhante à do aducto com O_2 (**4**, $\nu_{CO} = 2015 \text{ cm}^{-1}$) [10]. O CO_2 também forma um aducto muito instável com **1**, o qual tem um valor de $\Delta\nu_{CO}$ inferior a 1967 cm^{-1} ou seja $\Delta\nu_{CO} < 0$, confirmando a correlação entre $\Delta\nu_{CO}$ e reversibilidade. Vaska correlacionou também o aumento do valor

de $\Delta\nu_{CO}$ com um aumento da “acidez” de A–B. O termo “acidez” significa apenas a capacidade de A–B para retirar eletrões ao Ir(I) diminuindo assim a retrodoação π para o CO e aumentando o valor de ν_{CO} . Neste sentido o fulereno é um “ácido π ” mais forte do que o etileno. Assim definida, e um pouco surpreendentemente, esta “acidez” não tem correlação direta com a eletronegatividade de A–B. Basta comparar os valores de $\Delta\nu_{CO}$ para os complexos de O_2 e D_2 para o confirmar: O_2 é bem mais eletronegativo que D_2 e, no entanto, é menos ácido neste contexto, o que significa que é um pior aceitador π . Apesar de ter sido publicado há 48 anos (1968) este artigo continua a ser citado com uma média de 10,84 citações/ano num total >530 citações.

Se em termos práticos a adição oxidativa de ligações C–X (X = halogénio) foi a que maiores repercussões teve, em termos bibliométricos a ativação de O_2 foi a de maior impacto entre todos os estudos com o complexo de Vaska, sendo a descoberta do aducto $[\text{Ir}(\text{O}_2)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) a sua 3.^a obra mais citada (370 citações). De facto, a adição reversível de O_2 ao complexo de Vaska, em solução de benzeno, representou o primeiro exemplo da adição reversível de oxigénio molecular a um complexo metálico, para além da hemoglobina e da mioglobina. Particularmente interessante é o facto de o O_2 ter uma ligação peroxo (tipo η^2 ; *side on*) no complexo **4** e uma ligação tipo η^1 (*end-on*) ao Fe da Hb, onde é considerado um superoxo ligado ao Fe(III). Em 1976, Vaska analisou comparativamente os dados então existentes sobre ativação de O_2 por complexos metálicos num artigo intitulado “Dioxygen-Metal Complexes: Toward a Unified View” [11]. Este estudo é o seu trabalho mais citado e apesar dos seus 40 anos de publicação ainda é ativamente citado à média anual de 13.12 citações/ano num total de *ca.* 540 citações. Como o complexo de Vaska é um transportador reversível de O_2 limitado ao meio orgânico, o seu estudo em meio biológico (aquoso) parece justificado. Para esse efeito prepararam-se análogos de **1** solúveis em água substituindo a PPh_3 por fosfinas sulfonadas ou pela fosfina azotada PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano). Estes ligandos são solúveis em água e promovem a dissolução de $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ em meio aquoso.

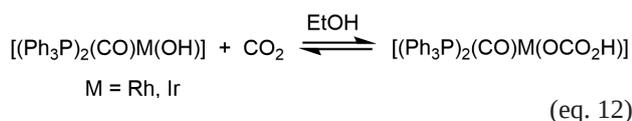
Em contraste com a reversibilidade observada na adição de O_2 a **1** em soluções de benzeno, a reação de O_2 com os análogos dissolvidos em meio aquoso é completamente irreversível [12]. De modo semelhante, a reação de adição de H_2 também só é parcialmente reversível em água. Neste caso as soluções baixam o pH com libertação de H^+ e Cl^- de acordo com as equações 10 e 11.



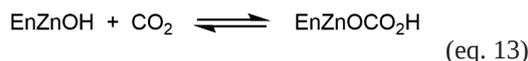
Parece claro que a formação de iões H^+ e Cl^- , fortemente hidratados, e de complexos catiónicos é responsável pela irreversibilidade verificada. Apesar de tudo, alguns destes complexos apresentam atividade catalítica em soluções aquosas, nomeadamente na isomerização de olefinas e até de cadeias lipídicas típicas de membranas celulares e lipossomas. De facto, em condições não aquosas, o comple-

xo de Vaska também não é um extraordinário catalisador embora catalise uma grande variedade de reações entre as quais hidrogenação e isomerização de olefinas e acetilenos, hidrogenação de cetonas, reação de H₂ com O₂, bem como processos de oxidação e desoxigenação (ver ref. [11] e trabalhos aí citados).

A capacidade de interação reversível de **1** com vários gases levou Vaska a debruçar-se sobre a ativação de CO₂, um tema fascinante e simultaneamente volátil, que tem tido um crescimento lentíssimo desde que o seu estudo se impôs como inevitável no seguimento da primeira grande crise petrolífera em meados da década de 1970. Em 1973 Vaska reportou a interação de CO₂ com os hidroxio-complexos [M(OH)(CO)(PPh₃)₂] (M = Rh, Ir) análogos do complexo **1** [13]. Expondo estes complexos sólidos a uma atmosfera de CO₂ a 25 °C forma-se um aducto que Vaska identificou como sendo [(CO₂)M(OH)(CO)(PPh₃)₂] [14]. No caso de M = Rh, a reação é instantânea. Sob vácuo o CO₂ liberta-se tornando-se a formar o hidroxio-complexo inicial. Segundo Vaska, tratando o aducto de CO₂ com EtOH forma-se de imediato um complexo com bicarbonato de acordo com a equação 12.

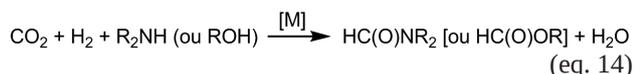


Tal como a adição reversível de O₂ ao complexo de Vaska imita a ligação do O₂ à hemoglobina, também esta reação imita a atividade da anidrase carbónica, fixando o CO₂ sob a forma de hidrogenocarbonato (eq. 13):



Estes resultados foram posteriormente reinterpretados por outros autores. O aducto de CO₂ formado no estado sólido é, de facto, o complexo com hidrogenocarbonato [(Ph₃P)₂(CO)M(OCO₂H)] cuja síntese foi posteriormente obtida por outros métodos e estruturalmente validado por cristalografia de raios-X. Adicionando EtOH a este complexo forma-se [(Ph₃P)₂(CO)M(OCO₂Et)] que é então o verdadeiro produto da equação 12 [15,16].

Vaska só voltou a abordar este tema na fase final da sua carreira científica. Salientando a dificuldade associada à ativação química de CO₂, Vaska nota que, em 1988, o número de reações catalíticas de CO₂ era muito pequeno e mesmo as que efetuavam a hidrogenação do CO₂ na presença de aminas ou álcoois para produzir amidas ou formatos eram realizadas a temperaturas e pressões elevadas (eq. 14) [17]. No entanto, o complexo **1** é capaz de adicionar CO₂ reversivelmente a pressões entre 7 e 65 atm. Tal como o etileno, o CO₂ coordenado comporta-se como um doador eletrónico pois o valor de νCO do aducto [IrCl(CO)(CO₂)(PPh₃)₂] é mais baixo do que o registado para o complexo **1** [17]. Partindo daqui, Vaska desenvolveu sistemas catalíticos de hidrogenação de CO₂ tendo em mente o enorme potencial que o seu aproveitamento teria como fonte de carbono para síntese orgânica.



Desta breve investigação resultou a descoberta de que o complexo [Pt₂-μ-dppm]₃ [dppm = Ph₂PCH₂PPh₂ =

1,1-bis(difenilfosfina)metano] catalisa a reação da eq. 14 com Me₂NH produzindo dimetilformamida a 25 °C e a pressões ≤1 atm, de forma inteiramente reversível. Esta reversibilidade implica que é possível produzir H₂ a partir de misturas de DMF/H₂O usando [Pt₂-μ-dppm]₃ como catalisador. A demonstração desta possibilidade em 1990, ano da sua jubilação, constitui o tema da sua última publicação citada na *Web of Science* [18]. Por outro lado, [Pt₂-μ-dppm]₃ também catalisa a redução de DMF a trimetilamina, o que corresponde a reduzir o carbono do CO₂ abaixo do estado de oxidação +2 que existe na DMF. Esta capacidade de conseguir reduzir o CO₂ constituiu um importante objetivo para Vaska dado que, à época, apenas tinha sido realizada por muito poucos sistemas. Mais uma vez o complexo que tomou o seu nome provou ser capaz de catalisar a redução hidrogenativa de formamida até à formação de CH₄ e C elementar, num processo muito complexo que Vaska já não teve tempo de continuar a estudar [19].

É muito provável que com a sua habitual intuição e criatividade, Vaska tivesse vindo a contribuir de forma indelével para a ativação e fixação de CO₂, um tema que ainda está largamente em aberto apesar da sua urgência e conveniência. No entanto, a importância do seu contributo para a Química Organometálica e para o estudo da ativação de moléculas pequenas, de que aqui se fez uma sumariíssima resenha, já lhe mereceu a rara distinção de ver o seu nome atribuído a uma molécula que tem tanto de simples e elegante como de versátil.

REFERÊNCIAS

- [1] G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell, and K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry* Methuen & Co Ltd, London, 1968.
- [2] L. Vaska, J.W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2784–2785.
- [3] J.A. Labinger, *Organometallics* **34** (2015) 4784–4795.
- [4] M.J. Burk, R.H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 931–932.
- [5] L. Vaska, J.W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 679–680.
- [6] J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4008–4009.
- [7] C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 337–353.
- [8] G. Yoneda, D.M. Blake, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 67–71.
- [9] G. Yoneda, S.M. Lin, L.P. Wang, D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5768–5771.
- [10] A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3980–3981.
- [11] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 175–183.
- [12] J. Kovács, T.D. Todd, J.H. Reibenspies, D.J. Darensbourg, *Organometallics* **19** (2000) 3963–3969.
- [13] B.R. Flynn, L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5081–5083.
- [14] B.R. Flynn, L. Vaska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 703–704.
- [15] S.F. Hossain, K.M. Nicholas, C.L. Teas, R.E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 268–269.
- [16] T. Yoshida, D.L. Thorn, T. Okano, J.A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4212–4221.
- [17] L. Vaska, *J. Mol. Cat.* **47** (1988) 381–388.
- [18] J.Y. Yu, S. Schreiner, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **170** (1990) 145–147.
- [19] L. Vaska, S. Schreiner, R.A. Felty, J.Y. Yu, *J. Mol. Cat.* **52** (1989) L11–L16.

JOHN DESMOND BERNAL

– CIÊNCIA NA HISTÓRIA –

Raquel Gonçalves Maia¹

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
rmcgonc@gmail.com

John Desmond Bernal – Science in History – *John Desmond Bernal, the “Sage”, was an intellectual giant. He initiated his scientific life by decoding the structure of graphite and of solid and liquid water, in order to understand their peculiar properties. This was followed by the first three-dimensional resolution of a protein, of steroids, of sex hormones, of vitamin D; later, the structure of TMV, the tobacco mosaic virus, which is composed not only of protein, but also of nucleic acid, RNA. We owe to Bernal the design of modern structural biology. He founded and directed the Biomolecular Research Laboratory at Birkbeck College, University of London.*

But Bernal did not belong only to this world. He questioned himself about the social function of science, its role in history, its universality. His “Science in History” was truly the first sociological treatise of science. He lived in obsession. He defended “free love”, supported socialism and strove for peace. In wartime, he developed a crucial job in connection with the Allies. The D-Day success has a huge debt to Bernal.

Desmond Bernal was the most original and erudite scientist of his time and one of the great influences in science of the twentieth century.

John Desmond Bernal, o “Sage”, foi um gigante intelectual. Na sua vida científica começou por decifrar a estrutura da grafite e da água, sólida e líquida, a fim de compreender as suas peculiares propriedades. Seguiu-se a primeira resolução tridimensional de uma proteína, de esteróis, de hormonas sexuais, da vitamina D; mais tarde, a estrutura do TMV, o vírus do mosaico do tabaco, composto não só de proteína, mas também de ácido nucleico, RNA. A Bernal se deve a conceção da moderna biologia estrutural. Fundou e dirigiu o *Biomolecular Research Laboratory* no *Birkbeck College* da Universidade de Londres.

Mas Bernal não era só deste mundo. Interrogou-se sobre a função social da ciência, o seu papel na História, a sua universalidade. O seu “*Science in History*” foi, verdadeiramente, o primeiro tratado sociológico da ciência. Viveu em obsessão. Defendeu o “amor livre”, apoiou o socialismo, pugnou pela Paz. Em tempo de guerra, desenvolveu junto dos Aliados um trabalho crucial. O êxito do Dia D tem uma enorme dívida para com Bernal.

Desmond Bernal foi o cientista mais original e erudito do seu tempo e um dos maiores influenciadores do progresso na Ciência do século XX.

1. MICROCOSMOS

Foi na Irlanda, na rural Brookwatson, que nasceu John Desmond Bernal em 10 de maio de 1901. Foi o mais velho de cinco irmãos, filhos do rebelde Samuel (Sam) George Bernal e da educada norte-americana Elizabeth (Bessie) Miller. “Os limites do Mundo são as colinas... as colinas estão muito longe, roxas ou castanhas ou azuis ou pretas, eivadas de neve, não verdes como os nossos próprios campos. Casa e quintal, jardim, campos e rio, era este o meu mundo”. Bernal tinha 25 anos, quando iniciou a escrita do livro “*Microcosmos*”, que nunca terminou, onde relata factos e sentimentos da sua infância. E mais escreve: “Através dela (Mamã) eu imaginei o mundo exterior de beleza na forma e na língua” [1-4]. Bernal foi desde sempre um pequeno fenómeno, altamente acarinhado pela mãe. Com dois anos, se interpelado em inglês, em inglês respondia, se em francês, em francês retorquia. A sua precocidade evidenciavam-no na escola e a originalidade também. Os números ímpares fascinavam-no e, entre eles, havia os prediletos: o 3 era o máximo, mas também gostava do nove; os pares eram para as meninas...

A química cedo lhe correu no sangue; experimentou produzir hidrogénio gotejando ácido sulfúrico diluído sobre zinco usando uma garrafa na bancada no jardim. Era já noite e ainda nada acontecera. Acendeu um fósforo para ver melhor, bem de perto. Então aconteceu... aconteceu uma magnífica explosão e tudo ficou em chamas. Perfeito! Mais tarde, comprou um microscópio e foi em delírio que examinou diariamente a vida da água suja que a sua irmã Gigi se afadigou a coletar.

Des tem agora 10 anos. Segue como aluno interno, juntamente com o irmão Kevin, para *Hodder Place*, a escola jesuíta de *Stonyhurst College*; depois, para a *Bedford School*, uma escola protestante pública situada na *English Midlands* – uma abertura de horizontes desejada pelo pai. A trigonometria “*c’est assez facile*”, escreverá ele à mãe, e a Física também o será, uma vez que logo no primeiro ano ganha uma bolsa de estudos nesta área.

A Grande Guerra afetou profundamente a Irlanda, tanto mais que em simultâneo decorria um período revolucionário independentista. Em 1918 os pais decidem que os filhos deveriam permanecer na Irlanda. Desmond continuou os seus estudos em Dublin entregue a si próprio. Vivía num quarto de hotel, com a visita diária de um tutor por uma hora, a fim de o encaminhar na preparação em matemática

¹ Professora Catedrática aposentada.

e ciências para uma entrada na Universidade de Cambridge. Só uma profunda motivação pessoal garantiu o êxito de tal empreendimento. Os resultados falam por si: uma bolsa de estudos para o *Emmanuel College* da Universidade de Cambridge, com merecida tradição de bem gerida sapiência.

2. TURNING POINT

Cambridge foi a libertação. É o próprio Bernal que afirma o seu restrito universo feito em pedaços, o “*turning point*”, uma nova luz e uma nova vida. Bernal faz amigos: ativistas políticos, economistas, historiadores, artistas... alguns cientistas. Enriquece o pensamento, os sentimentos e as sensações. Ganha o cognome de “*Sage*”.

Bernal leu muito, estudou muito. Ficou a saber que, após a descoberta dos raios X, Max von Laue (1879-1960; Prêmio Nobel da Física em 1914), sugestionado por uma conversa havida com o então jovem cristalógrafo Paul Peter Ewald (1888-1985), assumira que um arranjo tridimensional das partículas num cristal poderia ser detetado se estes fossem “fotografados” por raios X; tinha razão. Mais investigação levou-o ao conhecimento do trabalho de William Bragg (1862-1942) e de seu filho Lawrence Bragg (1890-1971), ambos galardoados com o Prêmio Nobel da Física em 1915.

Bernal ficou fascinado com a possibilidade de poder resolver matematicamente os diferentes tipos de arranjos dos átomos no espaço – “*crystal work*”, chamou-lhe ele. Uma boa parte deste projeto já tinha sido desenvolvida para os 230 grupos espaciais em cristalografia nos finais do século XIX, mas Bernal usou métodos por ele concebidos; tudo à margem do trabalho oficialmente requerido. Em consequência, Arthur Hutchinson (1866-1937), professor de mineralogia na Universidade de Cambridge e grande entusiasta das potencialidades da cristalografia de raios X, reconheceu em Bernal “*something of a genius*”! Hutchinson decide escrever uma carta de recomendação a William Bragg, acabara este de se instalar na *Royal Institution* e na direção do Laboratório Davy-Faraday.

3. GRAFITE E GELO

Em 1921, os átomos no espaço, a geometria assumida pelas moléculas, tomou conta da mente de Bernal. E, um estudo que começara por ser eminentemente mineralógico, expandiu-se, invadiu física, química, biologia, bioquímica, medicina... tecnologia. Nunca mais o abandonou; tal como a semente de genialidade com que nascera.

No Laboratório Davy-Faraday, William Bragg foi explícito: Bernal iria começar por tentar decifrar a controversa estrutura da grafite. A grafite, as pontas macias dos nossos lápis, átomos de carbono ligados entre si tal como acontece com o diamante e, no entanto, tão diferente! Pelo menos desde 1917 que se amontoavam hipóteses estruturais sobre ela. Um “bom” cristal devia ser “fotografado” com raios X segundo diferentes ângulos de exposição... Bernal tudo montou, usando desde um relógio de alarme de cozinha, a clip de bicicleta e, evidentemente, uma fonte emissora de raios X e um goniómetro. Experimentalmente muito

difícil e envolvendo um sem número de cálculos. Porém, deduziu a célula unitária correta, a estrutura tridimensional simplificada e a sua relação com as propriedades metálicas, térmicas, elétricas e de absorção de luz que apresenta. Não satisfeito, comparou a estrutura da grafite com a do benzeno, obra da investigação da sua colega irlandesa Kathleen Lonsdale (1903-1971).

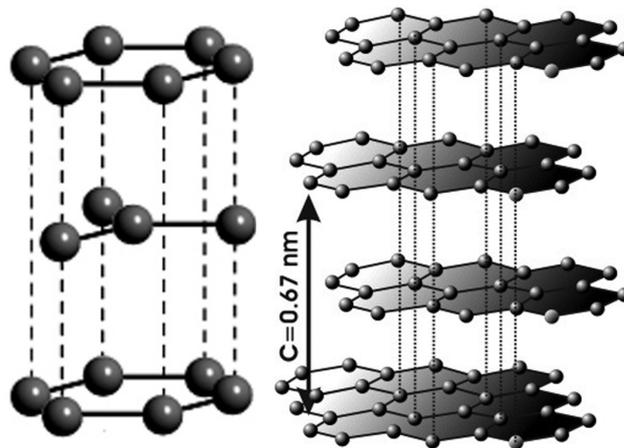


Figura 1 – Estrutura tridimensional da grafite.

Num extenso artigo, publicado em 1926, Bernal refere a grafite e demonstra como é possível construir um esquema estrutural de uma molécula a partir da dissecação das rotações e das manchas presentes nos diagramas de difração – um marco histórico na compreensão estrutural das moléculas por utilização de cristalografia de raios X [5].

Construiu ainda as chamadas “*Bernal charts*”, uma forma expedita de nomear a posição das manchas de difração de raios X através de duas coordenadas, e concebeu um instrumento apropriado para gerar diagramas de difração, com cristal simples ou em pó, com rotação ou sem ela. Descreveu o seu fabrico e modo de utilização [6]. O fotogoniómetro foi comercializado e obteve um êxito estrondoso. Tais realizações confirmaram o “*Sage*” no mundo da ciência.

A partir de 1929, Desmond Bernal vai dedicar grande parte da sua investigação às moléculas da vida, mas sem abandono de interesses anteriores. A estrutura dos líquidos-sólidos e, particularmente da água-gelo, acompanham-no [3,7].

Desmond Bernal está de novo em Cambridge, agora como “*first lecturer*” em cristalografia estrutural instalado no velho edifício do *Cavendish Laboratory*, o seu espaço transfigurado num local de convívio fascinante. Um almoço de queijo e pão fresco, fruta e café destilado num canto da bancada era sempre acompanhado de uma estimulante conversa sobre a origem da vida, a arquitetura medieval, a obra de Leonardo da Vinci, as potencialidades de resolução estrutural da difração de raios X ou a peculiar estrutura do gelo...

Foi numa longa espera no aeroporto em Moscovo, devida a intenso nevoeiro, que Bernal e Ralph Fowler (1889–1944), reputado físico especialista em termodinâmica do estado líquido, sem nada para comer nem lugar para sentar, dialogaram sobre a estrutura da molécula da água e dos cristais de gelo, as forças de atração que existiriam entre as moléculas... e, num *flash*, Bernal “viu” a disposição atômico-

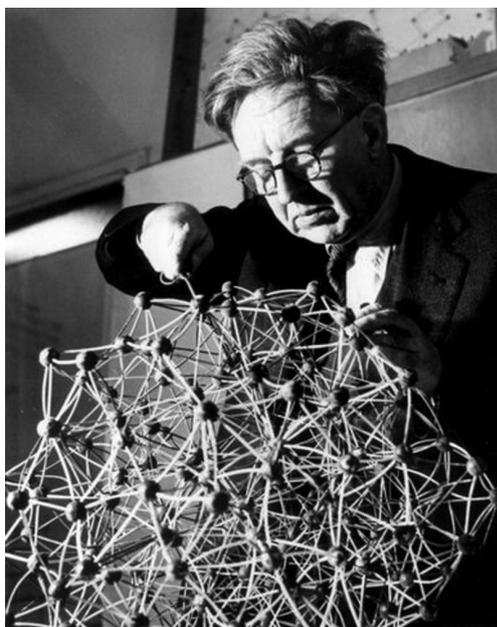


Figura 2 – Desmond Bernal construindo a estrutura “aleatória” de um líquido. Cortesia de Jane Bernal.

-molecular no gelo que justificava as suas propriedades anômalas. Em 1933, o *Journal of Chemical Physics* publicava um “extremamente interessante artigo” (palavras de Lawrence Bragg), que ficou conhecido por “regras Bernal-Fowler” ou “regras do gelo” [8].

Depois da Segunda Guerra Mundial, Bernal ainda continuou a investigar a estrutura de líquidos – e a construir modelos com as suas próprias mãos. Considerava o “acaso” uma variável fundamental na estruturação do estado líquido. Pensava e agia em conformidade: colocava uma vareta (uma ligação) e uma bola (um átomo), só um par, de cada vez que era interrompido no seu gabinete, mais ou menos de 5 em 5 minutos... Facto é que os modelos assim obtidos apresentavam densidade e características termodinâmicas muito semelhantes às observadas por via experimental. “Ordem e desordem”, assim ele veio a descrever a geometria do estado líquido nos anos 60.

4. ESTERÓIS, VITAMINAS E HORMONAS SEXUAIS

Em 1931 Bernal foi abordado, independentemente, pelo bioquímico John Haldane (1892-1964) e pelo zoólogo/anatomista Solly Zuckerman (1904-1993). Tinham sido isolados alguns cristais da hormona sexual feminina estradiol, por um lado, e da vitamina D₂, o ergocalciferol, por outro.

O desconhecimento destas moléculas era quase total. Como seria a sua constituição, átomos de carbono, de hidrogénio, de oxigénio? Como se dispunham no espaço para formarem a molécula? Que relação haveria entre estrutura, função, atividade biológica? Seria o estudo cristalográfico apropriado para responder a estas questões?

Bernal ficou entusiasmado com a dimensão do desafio. Inúmeras horas de trabalho, obtenção de cristais com dimensão adequada, diagramas de difração de raios X, um passo atrás dois à frente...

Bernal e colaboradores deduziram que o ergocalciferol era “parente” do ergosterol, um derivado do esteroide existente nas membranas de fungos e de organismos unicelulares com funções semelhantes às do colesterol nas células animais – um modelo de 4 anéis (3 hexagonais, com um aberto, e um pentagonal) e uma longa cauda. Em relação à hormona concluíram que a molécula de estradiol era constituída por 4 anéis de átomos de carbono condensados, 3 hexagonais e um pentagonal... Sob o seu olhar, desenhava-se uma semelhança estrutural clara entre a vitamina e a hormona – ausência de cauda no estradiol, sim, mas o mesmo conjunto básico de anéis. Mas Bernal não viu! Talvez fosse “impensável” relacionar a estrutura de dois compostos com funções tão distintas.

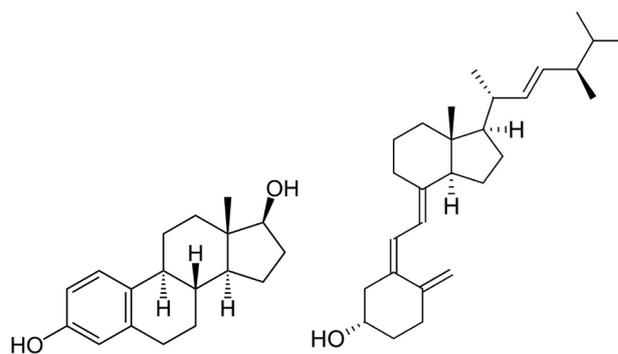


Figura 3 – Estruturas do Estradiol e da Vitamina D₂ (ergocalciferol).

Para Bernal, estruturas de hormonas e de vitaminas eram peças de um *puzzle* que, em crescendo, descortinaria a solução dos problemas químico-biológicos fundamentais: o conteúdo das células, a atividade das células, a reprodução celular...

5. PEPSINA E TMV

Proteínas há muitas, com as mais variadas funções e, ao tempo, todas por compreender. Um excelente exemplo é a pepsina, produzida pelas paredes do estômago, com a sua ação enzimática de digerir as proteínas cortando-as em peptídeos simples ou mesmo em aminoácidos. Cristais da enzima vieram literalmente parar às mãos de Bernal para que os estudasse – “*I know a man in Cambridge who would give his eyes for those crystals...*”; o portador dos cristais era o sueco Glenn Millikan [9] e o seu criador o bioquímico britânico John St Leger Philpot, então a trabalhar em Estocolmo.

Os resultados de difração de raios X foram espetaculares e, com um pouco de sorte, foi mesmo possível a Bernal propor a sua estrutura 3D, esferoide achatada nos polos, embora sem elucidação mais detalhada. Corria o ano de 1934 [10]. Neste trabalho gigantesco Bernal não estava só. A sua mais diletta colaboradora era a jovem Dorothy Crowfoot (1910-1994), depois Hodgkin por casamento, possuidora de uma capacidade de visionamento tridimensional extraordinário. Veio a ser uma das grandes senhoras, senão a maior, da decifração estrutural por cristalografia de raios X das moléculas da vida; foi galardoada com o Prémio Nobel da Química em 1964.

A especulação sobre a estrutura das proteínas, para além da simples sucessão dos seus aminoácidos, ocorreu naturalmente. Foram várias as hipóteses estruturais avançadas, mas neste desafio foi Linus Pauling (1901-1994; Prémio Nobel da Química em 1954 e Prémio Nobel da Paz em 1962) quem levou a melhor. A “hélice alfa” e a “folha beta” são as formas dominantes da estruturação secundária das proteínas [11].

Depois das estruturas dos esteróis e da pepsina terem sido exploradas até ao limite do possível nas condições tecnológicas da época, eis que surge um novo desafio – o TMV, sigla universalmente usada para designar o *Tobacco Mosaic Virus*. Minúsculas agulhas de cristais de TMV foram-lhe entregues pelos bioquímicos de Cambridge Frederick Bawden (1908-1972) e Norman Pirie (1907-1997) – não era ele o melhor cristalógrafo de raios X da Europa, o mais sábio? O TMV é o agente infeccioso responsável por grandes prejuízos nas colheitas da planta. As folhas ganham descolorações características e a planta perde o seu vigor.

Desmond Bernal, e o seu colaborador Isidor Fankuchen (1904-1964) foram infatigáveis no planeamento e conceção do equipamento ideal para o estudo em causa. Sem entrar em pormenores, diremos que os diagramas de difração de raios X permitiram postular a existência de dois constituintes: proteína e um “ácido nucléico do tipo ribose”, por outras palavras, RNA – ácido ribonucleico. A substância ativa do vírus do mosaico do tabaco não era só proteína!

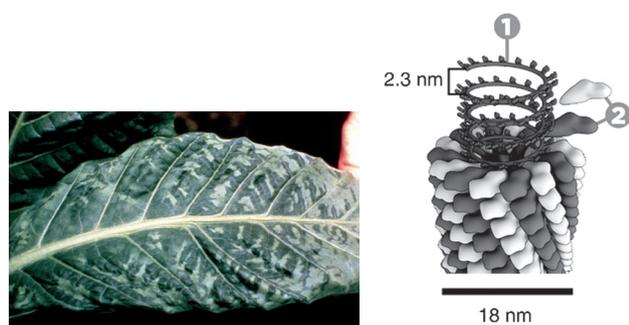


Figura 4 – Folha da planta do tabaco infetada com o TMV; Estrutura do TMV (1- RNA; 2- Proteína protetora).

Bernal e Fankuchen sugeriram um arranjo espiralado constituído por pequenas unidades – um empacotamento caracteristicamente proteico. No interior, formar-se-ia uma espécie de tubo oco central, em cuja borda serpenteava o ácido nucleico. Impressionante como praticamente toda a explicação está correta, atendendo à exiguidade de cálculos que, ao tempo, era possível efetuar.

O TMV, muito estável, surge como um modelo em relação a todos os vírus, mas também como um modelo para a própria vida, abrindo caminho a vários desenvolvimentos na biologia do século XX.

Em 1937 é oferecida a Desmond Bernal a cátedra de física no *Birkbeck College* da Universidade de Londres. Bernal aceitou. A mudança de Cambridge para Londres implicou uma acomodação apropriada da sofisticada aparelhagem. Um escasso ano de adaptação e eis que começa a Segunda Guerra Mundial. Londres foi fortemente atacada e o

Birkbeck College muito sofreu. O equipamento de Bernal e dois dos seus colaboradores foram transferidos para Oxford e integraram durante a guerra o grupo de investigação de Dorothy Hodgkin. Bernal, por seu turno, integrou “o esforço de guerra”.

6. IMPULSO VITAL

Quando, em 1934, C. P. Snow publicou a novela “*The Search*”, ninguém duvidou que a personagem *Constantine* fora construída à imagem de Desmond Bernal. *Constantine* pesquisa em cristalografia de raios X em Cambridge e é “o mais original, a mente mais indomável (“*wildest*”) de Inglaterra”. A energia de Bernal era incontrolável. À sua personalidade cativante e ao seu discurso intenso e variado aliava-se um saber enciclopédico. A teoria psicanalítica de Sigmund Freud e o socialismo marxista de Karl Marx exerceram uma enorme atração sobre Bernal.

O “*Sage*” casou-se com Eileen Sprague, tinha ele 21 anos. Foi um casamento aberto que permitiu diversas aventuras sentimentais. Nos anos 30, para além de um secreto romance com Dorothy Hodgkin, houve outra mulher importante na vida do “*Sage*”: Margaret Gardiner (1904-2005), nome bem conhecido nas Artes e na Política. Deste encontro nasceu o polémico historiador Martin Bernal (1937-2013). Mais tarde, outra mulher terá na sua vida uma posição relevante: Margot Heinemann (1913-1992), inteligente e radical, crítica literária, professora de literatura inglesa. Tiveram uma filha, Jane, em 1953, médica psiquiatra.



Figura 5 – Desmond Bernal e o filho Martin (ca. de 1955). Cortesia de Jane Bernal.

Bernal não foi um espectador da guerra. Em 1939, ele e o seu colega Zuckerman realizaram as primeiras análises sobre os efeitos do bombardeamento inimigo sobre cidades, edifícios, pessoas e animais. Birmingham e Hull foram os exemplos. Estes aspetos estavam em acordo com a ideia da ciência ser posta ao serviço do “esforço de guerra”, em termos de minimização de estragos e riscos de vida. A partir de 1942, ambos serviram como conselheiros científicos de Lord Mountbatten, o Chefe de Operações Combinadas dos Aliados [12].

Na Conferência de Quebec, “*Quadrant*”, realizada em 1943, onde se encontraram os principais líderes ocidentais,



Figura 6 – Desmond Bernal, Margot Heinemann e a filha Jane (≈1955). Cortesia de Jane Bernal.

Bernal foi o único cientista britânico presente. Perante uma demonstração que envolveu uma banheira, uma máquina de produção de ondas e uma mini frota de vinte barquinhos de papel que transformaram, perante olhares políticos, teoria em prática, foi-lhe conferida a tarefa de examinar e coletar informação sobre as possibilidades de desembarque de tropas aliadas em França. Em 1944, a Operação *Overlord*, nome de código de onde resultará a Batalha da Normandia, estava em marcha. A escolha do local de desembarque, do dia e da hora do Dia D – o seu êxito! – muito devem às informações fornecidas por Bernal. E muito mais terá feito, confidencialmente, pelo “esforço de guerra”.

7. BIOMOLECULAR RESEARCH LABORATORY

Desmond Bernal, após o seu desempenho em guerra, entrou em “estado de graça”. A *Royal Society* reconhece o seu contributo para a decifração estrutural de proteínas e outras substâncias e oferta-lhe a *Royal Medal* (1945). Logo em fevereiro de 1945, Bernal apresenta, no *Birkbeck College*, a proposta de formação de um centro de investigação em biomoléculas, multidisciplinar. O seu objetivo primordial seria o estudo estrutural e funcional de proteínas e vírus, em particular os que apresentassem interesse médico ou agrícola. Para o estudo em causa, Bernal pensa em novos microscópios, potentes tubos de raios X e programas computacionais adequados. Em 1 de julho de 1948 foi finalmente inaugurado o *Biomolecular Research Laboratory*, com o apoio da *Nuffield Foundation* e da *Royal Institution*, tendo agora Lawrence Bragg na direção.

Bernal regia a investigação e os investigadores, sem imposições; transmitia otimismo. Foi a personalidade do “*Sage*” que atraiu para o Laboratório figuras como David Bohm (1917-1992), Rosalind Franklin (1920-1958) e Aaron Klug (n. 1926; Prémio Nobel da Química em 1982).

Por mais diversificadas e ambíguas que tenham sido as atividades de Bernal “fora da instituição”, o seu trabalho no âmbito da química, da bioquímica e da emergente biologia

estrutural, como presidente de departamento e diretor de investigação, sempre prestigiou o *Biomolecular Research Laboratory* e o *Birkbeck College* – Bernal era o seu mais ilustre membro, internacionalmente reconhecido.



Figura 7 – Desmond Bernal, Irène Joliot-Curie, Chandrasekhara Raman e Frédéric Joliot-Curie na Índia (1950). Cortesia de Jane Bernal.

8. SCIENCE IN HISTORY

O objetivo da ciência, afirmou Bernal, é ter uma função eminentemente social. A sua própria vivência científica terá sido, porventura, a maior demonstração deste seu pensamento: começava a pesquisa de um problema fascinante, obtinha os primeiros resultados, intuía as suas potencialidades... e sugeria-o a outro investigador para que o explorasse e terminasse. Serão algumas centenas os artigos científicos publicados que não ostentam o seu nome, mas cuja gênese esteve em Desmond Bernal.

Dorothy Hodgkin foi muito clara a este respeito quando recebeu o Prémio Nobel da Química; afirmou, sem rodeios, que o prémio deveria ter sido partilhado com Bernal [13]. Max Perutz [14] e Aaron Klug, entre outros, sempre reconheceram a importância de Bernal, em termos de conceções fundamentais, incentivo, acompanhamento e condições de trabalho que lhes proporcionou.

Bernal gostava de escrever e fê-lo com mestria. Em 1939, publica um dos seus livros mais famosos, “*The Social Function of Science*” [15] e, em 1954, o monumental “*Science in History*” em quatro volumes: “*The Emergence of Science*”, “*The Scientific and Industrial Revolution*”, “*The Natural Sciences in Our Time*” e “*The Social Sciences: Conclusion*”.

“*Science in History*” foi a primeira tentativa abrangente para analisar as relações recíprocas entre a ciência e a sociedade ao longo da História, desde a invenção do primeiro machado de sílex até à construção da bomba de hidrogénio. Trata-se de um estudo notável, onde se exemplificam as limitações que a ciência sofreu com os regimes feudais e, inversamente, como a ciência tem vindo a alterar aspetos económicos, sociais e políticos. Particularmente nas ciências sociais, o autor deriva para uma atitude claramente marxista da História. Nos capítulos finais, discute o papel da ciência na sociedade do futuro. Um livro cativante.

9. EPÍLOGO

Em 1963 Bernal sofreu um acidente vascular cerebral (AVC). Teve boa recuperação. Continuou ativo e seguiu-se um período de dedicação ao tema da origem da vida. Escreveu um livro, que detém esse título, cuja primeira edição data de 1967. Depois, foram vários os AVCs que o atingiram. Veio a falecer em setembro de 1971.

Bernal era surpreendentemente rápido na formulação de uma ideia inovadora e na extraordinária capacidade de ver interligações entre áreas aparentemente distantes da ciência, e para além da ciência. “O cientista mais brilhante que alguma vez conheci”, escreveu Linus Pauling sobre o “Sage”.

AGRADECIMENTO

A Jane Bernal, psiquiatra em função no *Cornwall Partnership NHS Foundation Trust*, filha de Desmond Bernal e de Margot Heinemann, pela generosa cedência de algumas fotografias que ilustram este artigo.

REFERÊNCIAS

- [1] No original: “*The limits of the World are the hills... the hills are very far away, purple or brown or blue or black, veined with snow, not green like our own fields. House and yard, garden, fields and river, that was my world*”; “*Through her (Mammy) I realized the outside world of beauty in form and language*”.
- [2] A. Brown, “J. D. Bernal – The Sage of Science”, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [3] R. Gonçalves-Maia, “Bernal”, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 3, LF Editorial, São Paulo, 2016.
- [4] D.M.C. Hodgkin, *Biogr. Mem. Fell. R. Soc.*, **26** (1980) 16–84.
- [5] J.D. Bernal, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **113** (1926) 117–160.
- [6] J.D. Bernal, *J. Sci. Instrum.*, **6** (1929) 343–353.
- [7] P. Trent, “The Scientist”, em “J. D. Bernal – A Life in Science and Politics”, ed. B. Swann e F. Aprahamian, Verso, Londres, 1999.
- [8] J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 515–548.
- [9] Glenn Millikan (1906–1947), fisiologista, era filho de Robert Millikan (1868–1953; Prémio Nobel da Física em 1923).
- [10] J.D. Bernal, D. Crowfoot, *Nature* **133** (1934) 794–795.
- [11] R. Gonçalves-Maia, “Pauling”, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 2, LF Editorial, São Paulo, 2016.
- [12] Louis Francis Albert Victor Nicholas Mountbatten (1900–1979), homem de estado e oficial da marinha graduado, tio do Príncipe Filipe, Duque de Edimburgo, foi durante a Segunda Guerra Mundial *Supreme Allied Commander*, título usado pelo comandante-chefe duma aliança militar plurinacional, neste caso, do corpo dos Aliados. Foi o último Vice-Rei da Índia (1947) e teve papel importante na sua independência (1950). Foi morto pelo IRA, movimento republicano da Irlanda.
- [13] R. Gonçalves-Maia, “Hodgkin”, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 4, LF Editorial, São Paulo, em publicação.
- [14] R. Gonçalves-Maia, “Perutz”, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 5, LF Editorial, São Paulo, em publicação.
- [15] J.D. Bernal, “The Social Function of Science”, George Routledge, Londres, 1939.
- [16] J.D. Bernal, “Science in History”, Watts & Co., Londres, 1954; “Ciência na História”, vol. 1–3, Livros Horizonte, Lisboa, 1975–1976.

Passado



A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi fundada em Dezembro de 1911

Publica desde 1977 um boletim trimestral - **Química**.



Presentemente está envolvida na publicação de treze revistas europeias de grande prestígio no âmbito da sociedade internacional ChemPubSoc Europe.

Presente e Futuro



UMA ATUALIZAÇÃO DA HISTÓRIA ABREVIADA¹ DO CONGRESSO EUROPEU DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR (*EUROPEAN CONGRESS ON MOLECULAR SPECTROSCOPY - EUCMOS*)

Austin J. Barnes² e Rui Fausto³

² School of Sciences - Chemistry, University of Salford, Salford, Lancashire M5 4WT, UK
austin.barnes@beliano.com

³ Departamento de Química, Universidade de Coimbra, P-3004-535 Coimbra, Portugal
rfausto@ci.uc.pt

A Brief History of EUCMOS (European Congress on Molecular Spectroscopy) Updated – The European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS) is one of the most prestigious meetings on spectroscopy all over the world. For 70 years, EUCMOS has been at the service of spectroscopy in Europe and in the world. The flourishing EUCMOS history is also, probably, one of the best examples of how an independent association of scientists can result in a long-term successful series of events characterised by the excellence of its scientific contents, sustained support to developments in spectroscopy, and stimulus to young researchers. This note updates the original “A Brief History of EUCMOS”, published in the Journal of Molecular Structure in 2001 [A. J. Barnes, *J. Mol. Struct.*, 563–564 (2001); Editorial].

O Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular (EUCMOS) é, a nível mundial, uma das mais prestigiadas reuniões científicas dedicadas à espectroscopia molecular. Ao longo de 70 anos, o Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular tem servido a espectroscopia na Europa e no Mundo. A história distinta da série de congressos EUCMOS é também, seguramente, um dos melhores exemplos de como uma associação independente de cientistas pode resultar numa série extraordinariamente bem sucedida de eventos caracterizados pela excelência do seu conteúdo científico, apoio sistemático e sustentado ao desenvolvimento da espectroscopia e da ciência em geral, e estímulo aos jovens investigadores. Esta nota histórica atualiza a original, publicada em 2001 na revista científica *Journal of Molecular Structure* [A.J. Barnes, "A Brief History of EUCMOS", *J. Mol. Struct.*, 563–564 (2001); Editorial].

O “*European Molecular Spectroscopy Group*”, constituído informalmente logo após a Segunda Guerra Mundial para promover o contacto entre os espectroscopistas europeus, reuniu pela primeira vez em Constança (Alemanha), em 1947 [1]. O Professor Reinhard Mecke encontrava-se nessa altura a trabalhar temporariamente em Wallhausen, uma pequena cidade nas margens do Lago de Constança, e a reunião (iniciada por convite dos Professores Jean Lecomte e Alfred Kastler, de Paris) juntou um número apreciável de espectroscopistas franceses, alemães e austríacos [2].

No entanto, a reunião que é atualmente considerada como a primeira da série EUCMOS foi organizada somente em 1951, em Basileia, sob os auspícios do Professor Ernst Miescher. A essa reunião foram-se sucedendo, a cada dois anos, conferências em Paris (1953), Oxford (1955), Freiburg (1957), Bolonha (1959), Amsterdão (1961), Budapeste (1963), Compenhaga (1965) e Madri (1967). Como sucede frequentemente, os títulos e a numeração das reuniões mais antigas da série EUCMOS não são consistentes com os que mais tarde se vieram a generalizar. Por exemplo, o congresso de 1955, realizado em Oxford, foi descrito numa comunicação do Professor Sir Harold Thompson [1] como a IV Reunião do “*European Molecular Spectroscopy Group*”, e no livro de atas do congresso de Bolonha (1959) [3], esta última conferência é designada como o IV

Congresso de Espectroscopia Molecular do “*European Committee on Molecular Spectroscopy*”. As lições plenárias do congresso de Amsterdão, em 1961, foram publicadas na revista *Pure and Applied Chemistry* já sob o nome atualmente utilizado para designar esta série de reuniões científicas: (*Vth*) ***European Congress on Molecular Spectroscopy*** [4], e o congresso seguinte, realizado em Budapeste (1963), foi designado à altura como “EUCMOS VI”. Contudo, as publicações na *Pure and Applied Chemistry* resultantes dos congressos de Compenhaga (1965) e Madri (1967) [5,6] intitulavam-nos como EUCMOS VIII e IX. Em 1965 estabeleceu-se uma numeração retrospectiva das reuniões da série EUCMOS, que se apresenta na Tabela 1.

Em 1969 realizou-se em Liège [7] um congresso mais especializado da série EUCMOS, dedicado à espectroscopia ótica de estado sólido. No prefácio ao livro de atas dessa reunião, o Professor B. Rosen (Presidente do Congresso) descreveu da seguinte forma o processo de escolha dos organizadores dos congressos da série EUCMOS:

“*No decurso de um congresso, grupos ad hoc de colegas propõem locais para realização do próximo congresso, e, de acordo com uma tradição já antiga e venerável, a decisão final é tomada por uma comissão presidida pelos Professores Alfred Kastler, Jean Lecomte e Sir Harold Thompson*” (o outro pioneiro dos congressos EUCMOS, Reinhard Mecke, falecera nesse mesmo ano).

O congresso seguinte só se realizou em 1973, em Talin, e centrou-se também na espectroscopia do estado sólido. As

¹ A história abreviada original do Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular foi escrita por A. J. Barnes, em 2001, e publicada como Editorial do Vol. 363-364 do *Journal of Molecular Structure*: “A brief history of EUCMOS”, A. J. Barnes, *J. Mol. Struct.* 563-564 (2001).

lições plenárias proferidas nesse congresso foram de novo publicadas na revista “*Pure and Applied Chemistry*” [8].

O congresso de Estrasburgo, realizado em 1975, foi dedicado à espectroscopia molecular de fases densas [9] e pode ser considerado como o último organizado pelos fundadores da série EUCMOS da forma descrita por Rosen (Le-comte faleceu em 1979 e Sir Harold Thompson em 1983).

A Comissão Internacional foi aumentada consideravelmente em 1977, no congresso de Breslávia, onde foi eleito Presidente o Professor Orville-Thomas que, auxiliado pelos Professores Achin Müller e Henrik Ratjczak, continuaram a assegurar a tradição de uma organização independente dos congressos da série EUCMOS. Uma inovação surgida no congresso de 1979 (Francoforte) foi a inclusão de representantes de fora da Europa na Comissão Internacional, em reconhecimento do elevado número de cientistas não-europeus que usualmente participam no congresso (Tabela 2). Foi ainda a partir de 1977 (EUCMOS XIII, Breslávia) que os livros de atas de cada conferência EUCMOS passaram a ser publicados na revista *Journal of Molecular Structure* [10-30].

O padrão de organização bianual dos congressos EUCMOS foi perturbado uma segunda vez em 1991 quando o EUCMOS XX, que se deveria ter realizado em Zagrebe, teve de ser cancelado devido à guerra civil jugoslava. O congresso seguinte, que teve lugar em Viena, foi assim antecipado um ano, pelo que os congressos EUCMOS se têm vindo a realizar, desde então, nos anos pares.

No EUCMOS XXII realizado em Essen (1994), o Professor Orville-Thomas abandonou o cargo de Presidente da Comissão Internacional e o Professor Austin Barnes foi eleito para esse lugar. Durante o seu mandato, foram realizados 11 congressos da série EUCMOS, incluindo o organizado em Coimbra no ano 2000 (EUCMOS XXV). Nesse congresso, onde a Lição Plenária de abertura foi proferida pelo Professor Sir Harold Kroto, vencedor do Prémio Nobel da Química em 1996 [22], estiveram presentes mais de 370 participantes, representando 48 países. Durante este período, a Comissão Internacional passou a incluir os organizadores dos vários congressos por um período de 4 anos subsequentes à data da correspondente reunião de forma automática e rotativa. Os livros de atas continuaram a ser publicados em números especiais da revista *Journal of Molecular Structure* [23-30].

No EUCMOS XXXIII (Szeged, 2016), o Professor Austin Barnes abandonou a presidência da Comissão Internacional e o Professor Rui Fausto (Vice-Presidente da Comissão desde o congresso de Cracóvia - EUCMOS XXVII - conjuntamente com o Professor Henrik Ratajczak) foi eleito para este cargo. Foi uma coincidência que o novo Presidente tivesse já sido escolhido como organizador do próximo congresso EUCMOS, que terá lugar em Coimbra de 19 a 24 de agosto de 2018 (EUCMOS XXXIV). Os Professores Henrik Ratajczak e Michael Schmitt são os atuais Vice-Presidentes da Comissão Internacional.



Foto de Grupo - EUCMOS IX (Madri, 1967)



O Professor Gerhard Herzberg proferindo uma Lição Plenária em celebração do seu 85.º aniversário, durante o EUCMOS XIX (Dresden, 1989)

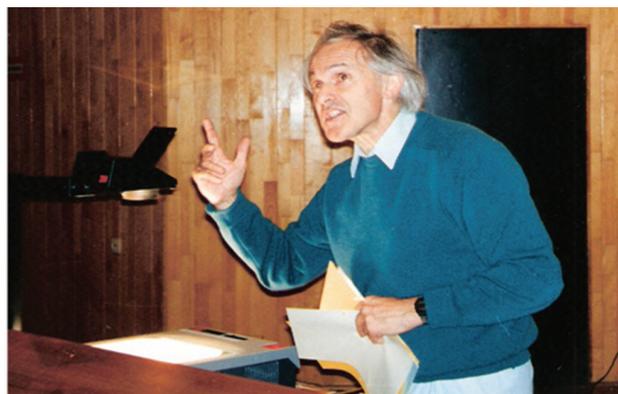
Ao longo de 70 anos, o Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular tem servido a espectroscopia na Europa e no Mundo. A história notável da série de congressos EUCMOS é, seguramente, um dos melhores exemplos de como uma associação independente de cientistas pode resultar numa série extraordinariamente bem sucedida de eventos caracterizados pela excelência do seu conteúdo científico, apoio sistemático e sustentado ao desenvolvimento da espectroscopia e da ciência em geral, e estímulo aos jovens investigadores... tudo isto, sabendo manter, ao longo dos tempos, um ambiente capaz de estimular o pensamento científico de excelência, a criatividade e a originalidade, e que é, simultaneamente, também um ambiente de grande informalidade e companheirismo, um dos símbolos que ajudam a definir os congressos EUCMOS!...

Tabela 1 – Calendário dos congressos EUCMOS

Número	Ano	País	Cidade	Organizador
0	1947	Alemanha	Constança	Mecke
I	1951	Suiça	Basileia	Miescher
II	1953	França	Paris	Lecomte/Kastler
III	1955	Reino Unido	Oxford	Thompson
IV	1957	Alemanha	Freiburgo	Mecke
V	1959	Itália	Bolonha	Mangini
VI	1961	Holanda	Amsterdão	Ketelaar
VII	1963	Hungria	Budapeste	Kovacs
VIII	1965	Dinamarca	Compenhaga	Bak
IX	1967	Espanha	Madri	Morcillo
X	1969	Bélgica	Liège	Rosen
XI	1973	União Soviética	Talin	El'yashevich
XII	1975	França	Estrasburgo	Lecomte
XIII	1977	Polónia	Breslávia	Ratajczak
XIV	1979	Alemanha (RFA)	Francoforte	Müller/Comes
XV	1981	Reino Unido	Norwich	Orville-Thomas
XVI	1983	Bulgária	Sófia	Jordanov
XVII	1985	Espanha	Madri	Hidalgo
XVIII	1987	Holanda	Amsterdão	Oskam
XIX	1989	Alemanha (RDA)	Dresden	Steger
XX ^a	1991	Croácia	Zagrebe	Meic
XXI	1992	Áustria	Viena	Kellner
XXII	1994	Alemanha	Essen	Schrader
XXIII	1996	Hungria	Balatonfüred	Mink
XXIV	1998	República Checa	Praga	Volka
XXV	2000	Portugal	Coimbra	Fausto
XXVI	2002	França	Lille	Turrel
XXVII	2004	Polónia	Cracóvia	Handke/Ratajczak
XXVIII	2006	Turquia	Istambul	Akiüz
XXIX	2008	Croácia	Opatia	Musić /Furić
XXX	2010	Itália	Florença	Schettino
XXXI	2012	Roménia	Cluj-Napoca	Aştilean/Chiş/Cozar
XXXII	2014	Alemanha	Düsseldorf	Schmitt
XXXIII	2016	Hungria	Szeged	Palinko
XXXIV	2018	Portugal	Coimbra	Fausto

^a Não se realizou devido à guerra civil na Jugoslávia.

Sir Harold Kroto proferindo a sua lição plenária no EUCMOS XXI (Viena, 1992). Proferiu também a lição plenária inaugural do EUCMOS XXV (Coimbra, 2000)





Os membros da Comissão Internacional, EUCMOS XXXI (Cluj-Napoca, 2012). Da esquerda para a direita: Ratajczak, Barnes, Fausto, Zerbi, Mantsch, Laane, Schmitt, Durig, Aştilean, Ford, Bellanato, Cozar, Turrel, Heise

Tabela 2 – Comparação das Comissões Internacionais de 1975, 1981, 2000, 2008 e 2018

1975	1981	2000	2008	2018
H.W. Thompson (RU)	W.J. Orville-Thomas (RU)	A.J. Barnes (RU)	A.J. Barnes (RU)	R. Fausto (Portugal)
J. Lecomte (França)	A. Müller (Alemanha)	A. Müller (Alemanha)	H. Ratajczak (Polónia)	H. Ratajczak (Polónia)
F.J. Comes (Alemanha)	H. Ratajczak (Polónia)	H. Ratajczak (Polónia)	R. Fausto (Portugal)	M. Schmitt (Alemanha)
M.A. El'yashevich (URSS)	A.J. Barnes (RU)	J. Bellanato (Espanha)	S. Akiüz (Turquia)	A.J. Barnes (RU)
A. Hadni (França)	A.R.H. Cole (Austrália)	J.R. Durig (EUA)	J. Bellanato (Espanha)	J. Bellanato (Espanha)
B. Jezowska (Polónia)	S.J. Cyvin (Noruega)	T.A. Ford (África do Sul)	J.R. Durig (EUA)	J.R. Durig (EUA)
I. Kovacs (Hungria)	J.R. Durig (EUA)	B. Jordanov (Bulgária)	T.A. Ford (África do Sul)	T.A. Ford (África do Sul)
A. Mangini (Itália)	T.A. Ford (África do Sul)	J. Laane (EUA)	K Furić (Croácia)	H. Hamaguchi (Japão)
S. Nikitine (França)	H.H. Günthard (Suíça)	H.H. Mantsch (Canadá)	M. Handke (Polónia)	H.M. Heise (Alemanha)
K.K. Rebane (URSS)	B. Jordanov (Bulgária)	J. Mink (Hungria)	J. Laane (EUA)	J. Laane (EUA)
	I. Kovacs (Hungria)	C.N.R. Rao (Índia)	H.H. Mantsch (Canadá)	H.H. Mantsch (Canadá)
	J. Lascombe (França)	M. Tasumi (Japão)	S. Musić (Croácia)	I. Palinko (Hungria)
	H.H. Mantsch (Canadá)	E.V. Titov (Ucrânia)	M. Tasumi (Japão)	S. Turrell (França)
	J. Morcillo (Espanha)	S. Turrell (França)	S. Turrell (França)	G. Zerbi (Itália)
	C.N.R. Rao (Índia)	K. Volka (República Checa)	G. Zerbi (Itália)	
	M. Tasumi (Japão)	G. Zerbi (Itália)		
	E.V. Titov (URSS)			
	G. Zerbi (Itália)			

REFERÊNCIAS

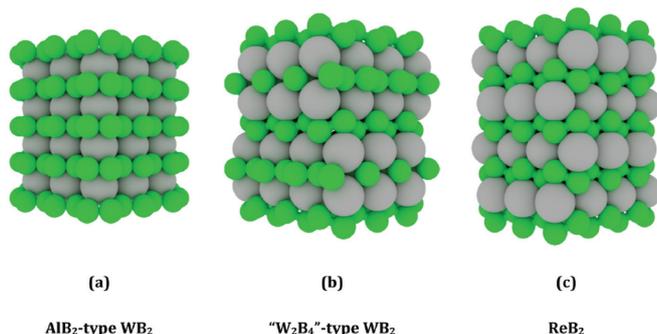
- [1] H.W. Thompson, *Nature* **176** (1955) 680–683.
- [2] W. Lüttke, G.A.A. Nonnenmacher, *Journal of Molecular Structure* **347** (1995) 1–18.
- [3] A. Mangini (Ed.), *Advances in Molecular Spectroscopy*, vols. 1–3, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- [4] *Pure and Applied Chemistry* **4** (1962) 1–189.
- [5] *Pure and Applied Chemistry* **11** (1965) 261–582.
- [6] *Pure and Applied Chemistry* **18** (1969) 275–403.
- [7] Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège **20** (1970).
- [8] *Pure and Applied Chemistry* **37** (1974) 1–281.
- [9] M. Grossmann, S.G. Elkmoss, J. Ringeissen (Eds.), *Molecular Spectroscopy of Dense Phases* Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [10] EUCMOS XIII, *Journal of Molecular Structure* 45–47 (1978).
- [11] EUCMOS XIV, *Journal of Molecular Structure* 59–61 (1980).
- [12] EUMOS XV, *Journal of Molecular Structure* 79–80 (1982).
- [13] EUCMOS XVI, *Journal of Molecular Structure* 113–115 (1984).
- [14] EUCMOS XVII, *Journal of Molecular Structure* 141–143 (1986).
- [15] EUCMOS XVIII, *Journal of Molecular Structure* 173–175 (1988).
- [16] EUCMOS XIX, *Journal of Molecular Structure* 217–219 (1990).
- [17] EUCMOS XX, *Journal of Molecular Structure* 266–267 (1992).
- [18] EUCMOS XXI, *Journal of Molecular Structure* 292–294 (1993).
- [19] EUCMOS XXII, *Journal of Molecular Structure* 347–349 (1995).
- [20] EUCMOS XXIII, *Journal of Molecular Structure* 408–411 (1997).
- [21] EUCMOS XXIV, *Journal of Molecular Structure* 480–483 (1999).
- [22] EUCMOS XXV, *Journal of Molecular Structure* 563–566 (2001).
- [23] EUCMOS XXVI, *Journal of Molecular Structure* 651–653 (2003).
- [24] EUCMOS XXVII, *Journal of Molecular Structure* 744–747 (2005).
- [25] EUCMOS XXVIII, *Journal of Molecular Structure* 834–836 (2007).
- [26] EUCMOS XXIX, *Journal of Molecular Structure* 924–926 (2009).
- [27] EUCMOS XXX, *Journal of Molecular Structure* **993** (2011).
- [28] EUCMOS XXXI, *Journal of Molecular Structure* **1044** (2013).
- [29] EUCMOS XXXII, *Journal of Molecular Structure* **1090** (2015).
- [30] EUCMOS XXXIII, *Journal of Molecular Structure* (2017) in the press.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

DIBORETOS COM DUREZA EXCECIONALMENTE ELEVADA

Os diboretos de metais de transição têm atraído muita atenção na área dos materiais em virtude das suas excelentes propriedades físicas, nomeadamente boa condutividade elétrica, elevada incompressibilidade, grande capacidade de corte e dureza excepcionalmente elevada. Materiais com elevada dureza possuem importantes aplicações industriais, em particular na produção de instrumentos de corte. Um dos diboretos com dureza muito elevada é o ReB_2 , com uma dureza de 40,5 GPa, o que o coloca na categoria dos chamados materiais *superduros* (acima de 40 GPa).

Recentemente, uma equipa de investigadores liderada por Richard B. Kaner, da Universidade da Califórnia, EUA, estudou um conjunto de soluções sólidas de tungsténio em ReB_2 com várias composições variando o teor em tungsténio. Uma das amostras obtidas revelou possuir um valor de dureza superior a 40 GPa podendo, por isso, ser considerada como superdura. A equipa espera realizar estudos adicionais com sistemas ternários tendo por base o ReB_2 .



Fontes:

Superhard Diborides, http://www.chemistryviews.org/details/news/10005811/Superhard_Diborides.html?elq_mid=13071&elq_cid=3605105 (Acedido em 28/10/2016)

A. T. Lech, C. L. Turner, J. Lei, R. Mohammadi, S. H. Tolbert, R. B. Kaner. **Superhard Rhenium/Tungsten Diboride Solid Solutions**. *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 14398–14408. DOI: 10.1021/jacs.6b08616

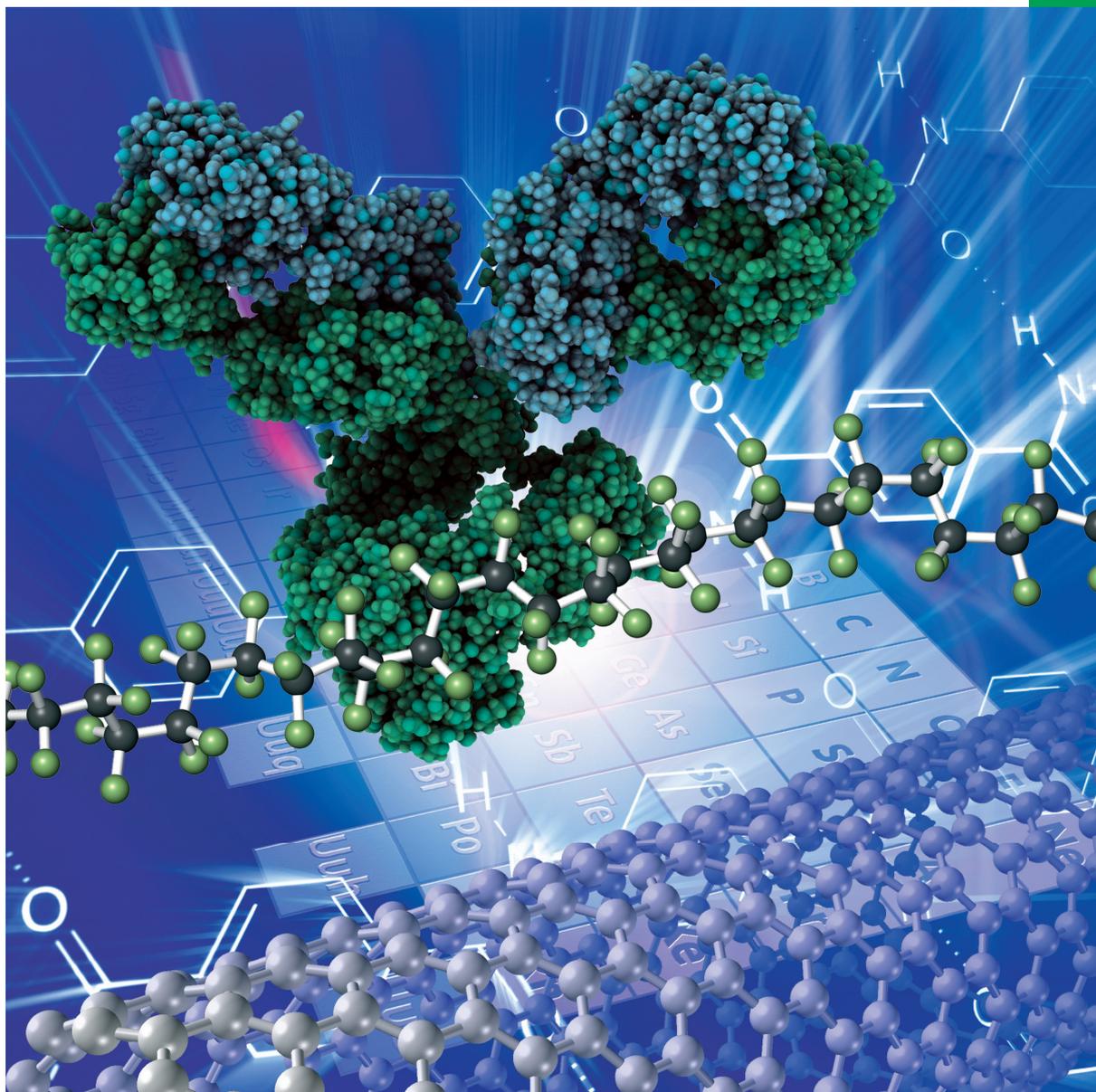
Paulo Mendes
(pjm@uevora.pt)

Chemistry **SELECT**



www.chemistryselect.org

A journal of



2016-01/01

O "MENU QUÍMICO" DAS PLANTAS: UMA ABORDAGEM AO ENSINO DA QUÍMICA NO ENSINO SECUNDÁRIO

Carolina M.A. Rio e M. Conceição Mateus*

Departamento de Química e Farmácia da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve, Faro
mcmateus@ualg.pt

Plant's "Chemical Menu": An Approach to Chemistry Teaching in Secondary School – The role of interdisciplinarity in the consolidation of fundamental and essential concepts to the improvement of chemistry learning can be implemented through small projects that involve repetitive laboratory procedures, leading to the development of long-term memory, as well as creative and interconnection concepts. The project presented here is a work proposal that may be implemented in secondary schools, in parallel to the class activities. Having the biological systems as the object of study, it is proposed to follow a set of chemical parameters needed for the development of selected vegetable species, in order to improve the learning of several chemical concepts incorporated in the curricula of the 10th, 11th and 12th years of secondary school.

O papel da interdisciplinaridade na sedimentação de conceitos básicos e estruturantes para o desenvolvimento da aprendizagem em química pode ser implementado através de pequenos projetos que implicam a realização de procedimentos laboratoriais repetitivos conducentes ao desenvolvimento da memória de longo prazo, bem como criativos e de interligação de conceitos. O projeto aqui apresentado é uma proposta de trabalho para implementação nas escolas de ensino secundário, em atividades paralelas à sala de aula. Tendo como objeto de estudo os sistemas biológicos, é proposta a monitorização de diversos parâmetros químicos, necessários ao desenvolvimento de espécies hortícolas selecionadas, com o objetivo de dinamizar a aprendizagem de um conjunto significativo de conceitos químicos incorporados nos programas curriculares dos 10.º, 11.º e 12.º anos do ensino secundário.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da área disciplinar das Ciências Físico-Químicas, e da Química em particular, tem sido alvo de evidente falta de adesão dos alunos no ensino secundário, frequentemente em resultado da dificuldade em compreender e aplicar os conteúdos programáticos curriculares a novas situações. Tem vindo a crescer o número de alunos que chegam ao 1.º ano do ensino superior, em áreas relacionadas com as Ciências Biológicas, que optaram por não frequentar a disciplina de Química no 12.º ano. Este facto tem repercussões na aprendizagem das disciplinas estruturantes dos cursos onde se integram, dando origem aos baixos aproveitamentos escolares em disciplinas básicas como Química Geral, Química Orgânica e até mesmo Bioquímica. Esta situação não é exclusiva do contexto português, tendo sido largamente documentada na literatura da especialidade onde se defende a importância da interdisciplinaridade na sedimentação de conceitos básicos e estruturantes para o desenvolvimento da aprendizagem em química [1–8]. Esta interdisciplinaridade pode ser implementada através de pequenos projetos que implicam a realização de procedimentos laboratoriais repetitivos conducentes ao desenvolvimento da memória de longo prazo, bem como criativos e de interligação de conceitos [1,2]. Esta perspetiva tem sido defendida e expandida por diversos autores para o ensino da Química no primeiro ano do ensino superior, designadamente nas disciplinas de Química Geral integradas em cursos da área das Ciências Biológicas [3–8].

No projeto aqui apresentado propõe-se a implementação de algumas experiências laboratoriais, a serem realizadas em regime extracurricular, que tendo como objeto de estudo sistemas biológicos, permitem a aprendizagem de um

conjunto significativo de conceitos químicos incorporados nos programas curriculares dos 10.º, 11.º e 12.º anos do ensino secundário [9,10]. Alguns desses conceitos têm-se revelado de difícil apreensão por parte dos alunos, nomeadamente as relações mássicas, o conceito de mole e a conversão de unidades de concentração.

A implementação do projeto implica a seleção de espécies hortícolas, cujo crescimento se pretende estudar em função da concentração de nutrientes disponíveis no meio de cultivo, tendo como base a monitorização de um conjunto de parâmetros químicos.

No estudo aqui apresentado foram selecionadas as espécies *Raphanus sativus* (rabanete) e *Beta vulgaris* (beteraba). Os parâmetros químicos de monitorização do meio de cultivo selecionados foram os seguintes: análise de pH; análise de iões cálcio e magnésio, análise de catiões totais; análise de iões nitrato e análise de fósforo total.

A implementação do projeto de estudo sobre o “menu químico” das plantas, e o seu enquadramento nas metas curriculares dos programas da componente de Química dos 10.º e 11.º anos do ensino secundário, permite estabelecer três conjuntos de objetivos fundamentais, do ponto de vista químico, apresentados nos diagramas das Figuras 1–4.

Estabelecidos os objetivos globais para cada atividade experimental, serão identificadas e analisadas as ligações específicas dos conteúdos programáticos e metas curriculares definidos nos programas de Física e Química com as competências teórica e experimental a desenvolver no projeto.

Como objetivo final do projeto será também apresentada uma avaliação comportamental das plantas em resposta às

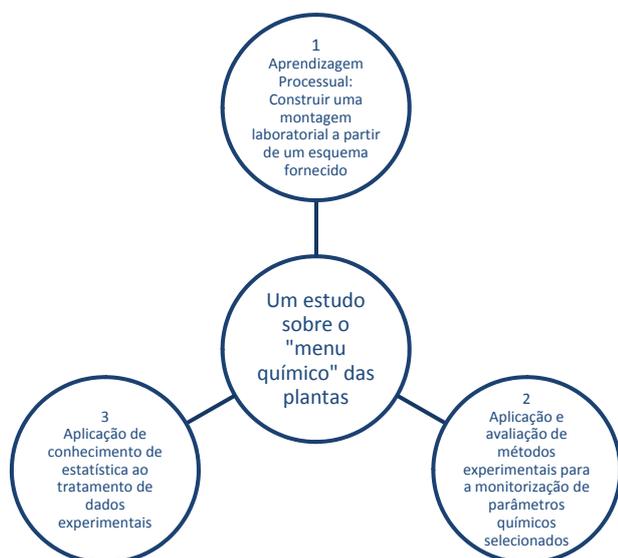


Figura 1 – Diagrama relativo às três metas transversais de aprendizagem identificadas no âmbito de aplicação do projeto.

condições impostas, com base nos resultados experimentais obtidos. No entanto, o alcance dessa análise dependerá da relação interdisciplinar com outras áreas do conhecimento, designadamente a Biologia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO E GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE PLANTAS SELECIONADAS

Utilizando fertilizantes comerciais [11] foi preparada uma solução nutritiva stock (5 L), com $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ de di-hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), $0,050 \text{ g dm}^{-3}$ de nitrato de amónio (NH_4NO_3), $9,0 \text{ g dm}^{-3}$ de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ de nitrato de potássio (KNO_3), $4,0 \text{ g dm}^{-3}$ de sulfato de magnésio (MgSO_4) e $0,30 \text{ g dm}^{-3}$ de uma mistura comercial de microelementos [12]. A partir desta solução (designada por solução 10) foram preparados 2 L de duas soluções com concentrações 10 vezes menor (solução 1) e 100 vezes menor (solução 01).



Figura 2 – Diagrama relativo à aprendizagem processual associada à montagem laboratorial proposta no âmbito de aplicação do projeto.

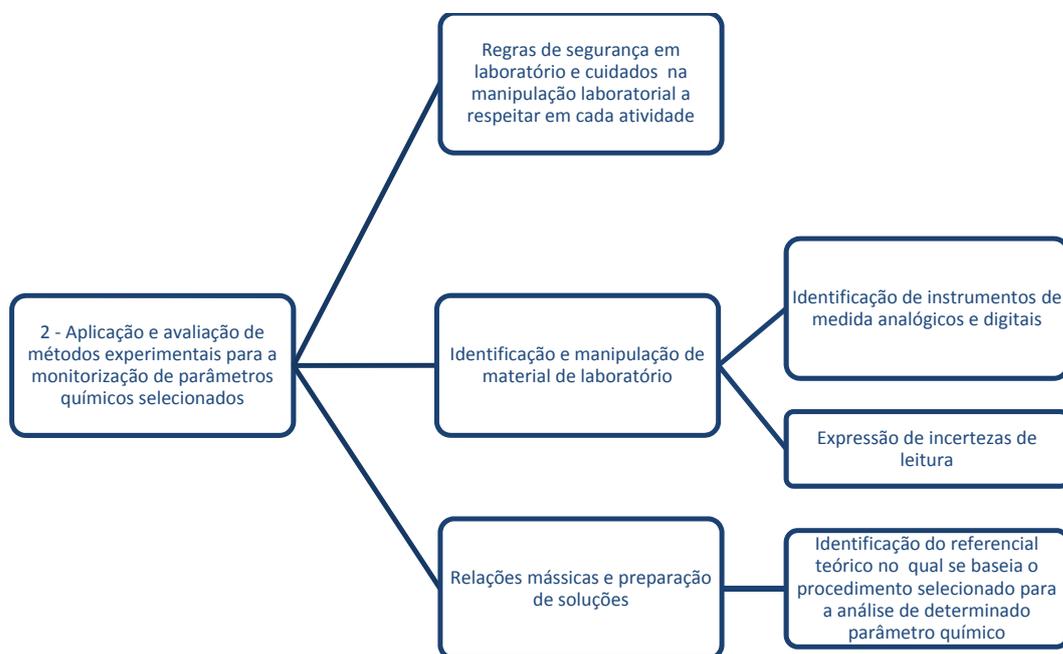


Figura 3 – Diagrama relativo à aplicação e avaliação de metodologias experimentais para a monitorização de parâmetros químicos selecionados no âmbito de aplicação do projeto.



Figura 4 – Diagrama relativo à aplicação de conhecimentos de estatística ao tratamento de dados experimentais obtidos no projeto.

A solução de concentração intermédia (solução 1) apresenta teores de nutrientes dentro da gama de valores estabelecidos pelas tabelas de referência de Hoagland [13] e de Jensen [14], para soluções nutritivas de uso geral no cultivo hidropónico de plantas e passará a ser considerada como solução nutritiva recomendada.

Esta solução nutritiva foi distribuída por um número de tubos de ensaio (50 mL e 24 mm de diâmetro) superior aos 18 necessários à experiência, uma vez que algumas germinações poderiam não ocorrer. Seguidamente, em cada tubo, foi imersa na solução (a aproximadamente 1 cm da superfície da solução) uma semente de rabanete ou beterraba suspensa num suporte de tecido de rede fina (Figura 5). Todos os tubos de ensaio foram revestidos com folha de alumínio para proteger a solução da radiação solar e assim evitar o desenvolvimento de algas. O período de germinação e crescimento das plantas (até estas atingirem uma dimensão mínima de 10 cm) foi de cerca de 30 dias.

2.2. MONTAGEM LABORATORIAL

Para estudar o efeito da concentração de nutrientes no crescimento das plantas em função da espécie, cada uma das três soluções nutritivas foi distribuída por 7 provetas (120 mL por proveta). Por cada espécie de planta foi usada uma proveta como controlo e três como replicados. As plantas foram suportadas por um disco de esponja de forma a permitir que a raiz ficasse imersa na solução. As provetas foram colocadas em conjuntos de 3 ou 4 em pastas de arquivo morto, de modo a proteger a solução nutritiva da ação da luz solar, mas permitindo a exposição das folhas das plantas à luz, de acordo com o esquema de montagem apresentado na Figura 6. Em cada proveta foi introduzido um tubo de 2 mm de diâmetro externo para produzir o arejamento da solução nu-

tritiva por ação de uma bomba de ar para aquário. O caudal de arejamento foi controlado usando válvulas para regulação de fluxo. A montagem laboratorial foi construída em espaço interior junto a janela exposta à radiação solar.

2.3. MONITORIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE CONSUMO E CRESCIMENTO

O volume de solução nas provetas foi diariamente vigiado para garantir que a raiz da planta permanecia em contacto com a solução. Ao fim de 6 dias foi registado o volume de solução consumido em cada proveta e as plantas foram retiradas e medidas (raiz e folhas). As soluções foram recolhidas para monitorização dos parâmetros químicos selecionados, designadamente: pH, iões cálcio e magnésio, catiões totais, iões nitrato e fósforo total consumidos, de acordo com métodos analíticos descritos, ou adaptados, na literatura [15] (ver caixas com informação suplementar). As mesmas plantas foram imersas novamente em nova solução nutritiva e alvo de igual procedimento até nova recolha ao fim de um novo período de 6 dias.

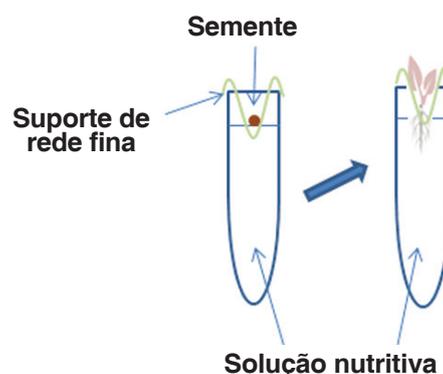


Figura 5 – Esquema para germinação de sementes das plantas.

Determinação dos cátions totais**Material:**

- Resina Dowex 50wx8-200
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 6 mol dm⁻³
- Água desionizada
- Fenolftaleína
- Solução hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol dm⁻³
- Fita indicadora de pH
- Copo de precipitação de 150 mL
- Coluna (ou bureta de 25 mL)
- Provetas de 25 mL e 50 mL
- Pipetas de 5 mL e 10 mL
- Balão erlenmeyer de 250 mL
- Pompete
- Placa de agitação magnética e magnete

Procedimento:

1. Medir, com a ajuda de uma proveta, 15 mL de resina Dowex 50wx8-200, transferir para um copo de 150 mL e adicionar 50 mL de solução HCl 6 mol dm⁻³. Colocar em agitação durante 5 minutos.
2. Decantar e lavar a resina com 100 mL de água desionizada, agitar e decantar, repetir o processo até a água de lavagem apresentar pH próximo de 4 (poderão ser necessárias 3 lavagens).
3. Transferir a resina para a coluna (poderá ser uma bureta de 25 mL onde previamente se colocou na parte inferior lâ de vidro). Depois de transferir a totalidade da resina para a coluna, lave a coluna com 30 mL de água desionizada, deixe sair a água até permanecer um pouco acima da superfície da resina. Agora o pH deverá ser 4 ou superior.
4. Pipetar 5 mL de amostra de solução 1 (ou 10 mL de amostra de solução 01) e transferir cuidadosamente para a coluna de forma a não perturbar a superfície da resina. Abrir a coluna e recolher a solução numa proveta de 50 mL. Pare a recolha logo que o líquido esteja perto de atingir a superfície da resina. Lave as paredes da coluna com 2 mL de água, continue a recolha até que o líquido esteja perto de atingir a superfície da resina. Adicione água à coluna e recolha até o pH apresentar valor próximo de 6, nessa altura a proveta de recolha da amostra deverá apresentar um volume de 25 mL. Transferir os 25 mL recolhidos para um balão erlenmeyer de 250 mL, lave as paredes da proveta duas vezes e transfira para o balão. Coloque 3 gotas de fenolftaleína.
5. Prepare e afira uma solução de NaOH (~0,01 mol dm⁻³).
6. Encha a bureta de 25 mL com solução de NaOH anteriormente aferida e proceda à titulação ácido-base da amostra em análise.
7. Com o volume gasto de NaOH determine a concentração de cargas positivas na amostra de solução nutritiva doseada.

Determinação de Ca²⁺ e Mg²⁺**Material:**

- Sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético p.a. (Na₂EDTA)
- Cloreto de magnésio hexa-hidratado (MgCl₂·6H₂O)
- Carbonato de cálcio p.a. (CaCO₃)
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 1:3
- Solução de amónia/cloreto de amónio (NH₃/NH₄Cl)
- Solução etanólica de negro de Eriocromo T a 0,5 % (m/v).
- Água desionizada
- Bureta de 25 mL
- Balões erlenmeyer de 250 mL
- Provetas de 50 e 5 mL
- Balões volumétricos
- Vidro de relógio
- Frasco conta gotas

Procedimento:

1. Padronização de uma solução de Na₂EDTA 0,01 mol dm⁻³
 - 1.1. Dissolva 4 g de sal dissódico de EDTA juntamente com 0,1 g de MgCl₂·6H₂O em 1 L de água destilada, transfira para um frasco, rolhe e rotule.
 - 1.2. Pese rigorosamente cerca de 0,250 g de CaCO₃ (p.a.), previamente seco durante 2 horas a 110 °C e junte num copo com 50 mL de água desionizada.
 - 1.3. Adicione HCl 1:3 gota a gota até cessar a efervescência e a solução ficar límpida. Transferir para um balão de 250 mL, ajustar à marca e agitar.
 - 1.4. Pipetar 20 mL da solução anterior para um balão erlenmeyer e adicionar 5 mL de tampão de NH₃/NH₄Cl (dissolver 7,5 g de NH₄Cl em 57 mL de NH₃ concentrado e diluir até 100 cm³) e 3 gotas de negro de Eriocromo T (0,25 g de negro de Eriocromo T em 50 mL de etanol).
 - 1.5. Titular com a solução de EDTA dissódico até viragem total de vermelho vinoso a azul.
 - 1.6. Tome nota do volume consumido e repita o ensaio por mais duas vezes.
2. Determinação de Ca²⁺ e Mg²⁺
 - 2.1. Pipetar 10 mL de amostra de solução 1 (ou 25 mL de amostra de solução 01) cuja concentração de Ca²⁺ e de Mg²⁺ se pretende determinar. Junte 25 mL de água desionizada. Adicione 5 mL de tampão NH₃/NH₄Cl e 2 gotas de solução de negro de Eriocromo T.
 - 2.2. Titule com solução de EDTA dissódico até viragem vermelho vinoso a azul. Tome nota do volume consumido e calcule a concentração de Ca²⁺ e Mg²⁺.

Determinação do pH**Material:**

- Solução tampão de calibração pH = 4
- Solução tampão de calibração pH = 7
- Solução de cloreto de potássio (KCl) 3 mol dm⁻³
- Água desionizada
- Aparelho medidor de pH com eletrodo combinado de vidro
- Copo de precipitação de 50 mL

Procedimento:

1. Lavar bem o eletrodo de vidro com água desionizada e remover o excesso de água.
2. Seguir as instruções de calibração do equipamento medidor de pH ajustando aos valores de pH das soluções de calibração (exemplo: solução tampão pH = 4,00 ± 0,02 a 20 °C e solução tampão pH = 7,00 ± 0,02 a 20 °C).
3. Lavar muito bem o eletrodo combinado de vidro sempre que mudar de solução, tendo o cuidado de remover o excesso de água.
4. Agitar durante 5 minutos com velocidade constante. Fazer o registo da leitura após estabilização do valor do pH.
5. Terminado o registo de leituras, desligar o equipamento e lavar o eletrodo combinado de vidro armazenando-o imerso em solução de KCl 3 mol dm⁻³.

Determinação de nitratos**Material:**

- Nitrato de potássio p.a. (KNO_3 : solução padrão com 620 mg dm^{-3} em nitrato)
- Nitrito de potássio p.a. (KNO_2 : solução padrão com 460 mg dm^{-3} em nitrito)
- Solução de sulfanilamida p.a. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) 6 g dm^{-3} , armazenar a 4°C .
- Solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1:4
- Reagente de *N*-(1-naftil)etilenodiamina (NEDD) 1 g dm^{-3}
- Zinco metálico finamente dividido (Zn: granulometria)
- Cloreto de sódio p.a. (NaCl)
- Água desionizada
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Pipetas graduadas
- Balões erlenmeyer de 100 mL
- Placas de agitação magnética e magnetes
- Balões kitasato de 100 mL
- Funil de buckner
- Papel de filtro
- Espectrofotômetro UV/Vis

Procedimento:

Análise de nitritos obtidos por redução de nitratos:

1. Partindo de uma solução padrão inicial contendo 620 mg dm^{-3} em nitrato, preparar, em balões de 50 cm^3 , soluções padrão de trabalho com as concentrações 3,1; 6,2; 12,4; 24,8 e $49,6 \text{ mg dm}^{-3}$ em iões NO_3^- .
2. Pipetar 25 mL de cada solução padrão de trabalho para balões erlenmeyer de 100 mL.
3. Pesas 100 mg de Zn e 2 g de NaCl e adicionar a cada balão (de forma a garantir que todas as soluções contêm a mesma quantidade de mistura redutora).
4. Adicionar a cada balão 1 mL de solução aquosa de HCl 1:4.
5. Adicionar por fim a cada balão 1 mL de solução aquosa de sulfanilamida com a concentração de 6 g dm^{-3} .
6. Todos os padrões foram preparados em triplicado.
7. Repetir o mesmo procedimento para as amostras de solução nutritiva intermédia (solução 1) diluídas 50 vezes e para as amostras de solução nutritiva menos concentrada (solução 01) diluídas 5 vezes.
8. As misturas reacionais são sujeitas a agitação constante durante 10 minutos.
9. Seguidamente, cada mistura reacional é filtrada com recurso a trompa de vácuo, balão kitasato e funil de buckner.
10. Cada solução filtrada é transferida para balão volumétrico de 50 mL, e é adicionado seguidamente 1 mL de solução de NEDD com a concentração de 1 g dm^{-3} e o volume de cada balão é ajustado a 50 mL com água desionizada.
11. Como solução de referência é preparado um branco com 1 mL de HCl (1:4), 1 mL de sulfanilamida, 1 mL de NEDD, e ajustado a 50 mL com água desionizada.
12. As leituras de absorvência são feitas a 540 nm dentro do período de 10 minutos até 2 horas seguintes.
13. A quantificação é obtida por cálculo de regressão linear usando o método dos mínimos quadrados aplicado à relação Absorvência/concentração de cada solução de nitratos expressa em mg dm^{-3} .

Doseamento do fósforo total**Material:**

- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$
- Solução de molibdato de amónio 4 g/100 mL
- Solução de ácido ascórbico $17,6 \text{ g dm}^{-3}$
- Solução emética (tartarato de Sb e K) $0,274 \text{ g dm}^{-3}$
- Solução padrão de di-hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) $0,011 \text{ g dm}^{-3}$ em P
- Água desionizada
- Balança
- Vidro de relógio
- Espátula
- Balões volumétricos
- Pipetas
- Espectrofotômetro UV/Vis

Procedimento:

1. Preparar a solução reagente, misturando 40 mL de H_2SO_4 $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, 12 mL de solução de molibdato de amónio 4 g dm^{-3} , 24 mL solução de ácido ascórbico $17,6 \text{ g dm}^{-3}$ e 4 mL solução emética (tartarato de Sb e K) $0,274 \text{ g dm}^{-3}$.
2. Preparar uma solução padrão de KH_2PO_4 $0,011 \text{ g dm}^{-3}$ em P.
3. Preparar em balões volumétricos de 50 mL o conjunto de padrões (P_1 a P_5) e amostras (A_x) de solução nutritiva a analisar, de acordo com o quadro:

Volume/mL	T	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	A_x
Solução padrão $0,011 \text{ g dm}^{-3}$ em P	0	2	4	6	8	10	-
Solução nutritiva 01	-	-	-	-	-	-	10
Solução nutritiva 1	-	-	-	-	-	-	1
Solução reagente	4	4	4	4	4	4	4
H_2O desionizada	----- Até perfazer 50 mL -----						
mg dm^{-3} de P	-	0,44	0,88	1,32	1,76	2,2	?

4. As leituras de absorvência são feitas a 690 nm após 20 minutos de repouso.
5. A quantificação é obtida por cálculo de regressão linear usando o método dos mínimos quadrados aplicado à relação absorvência/concentração de cada solução de fósforo total expressa em mg dm^{-3} .

Nota: Ajuste da relação Zn/NaCl:

- Se o Zn utilizado não apresentar a granulometria recomendada será necessário otimizar a quantidade de Zn/NaCl. Preparar diversas misturas de Zn/NaCl entre 20 mg e 100 mg de Zn por cada 2 g de NaCl e avaliar a eficiência de redução.
- Partindo-se da solução nutritiva com concentração de nitratos próxima de 834 mg dm^{-3} , preparar uma solução 50 vezes menos concentrada de forma a obter valores de sinal instrumental ajustados à curva de calibração.
- Comparar os parâmetros das retas de calibração obtidas ($y = mx + b$) com a resposta de soluções padrão de nitritos (NO_2^-) na mesma gama de concentrações. Calcular a eficiência de redução de nitratos a nitritos, nas condições experimentais aplicadas.

Exemplo:

Zn (mg)	NaCl (g)
20	Ajustado a uma massa total de 2 g
40	
100	
500	
1000	
50	Ajustado a 1 g

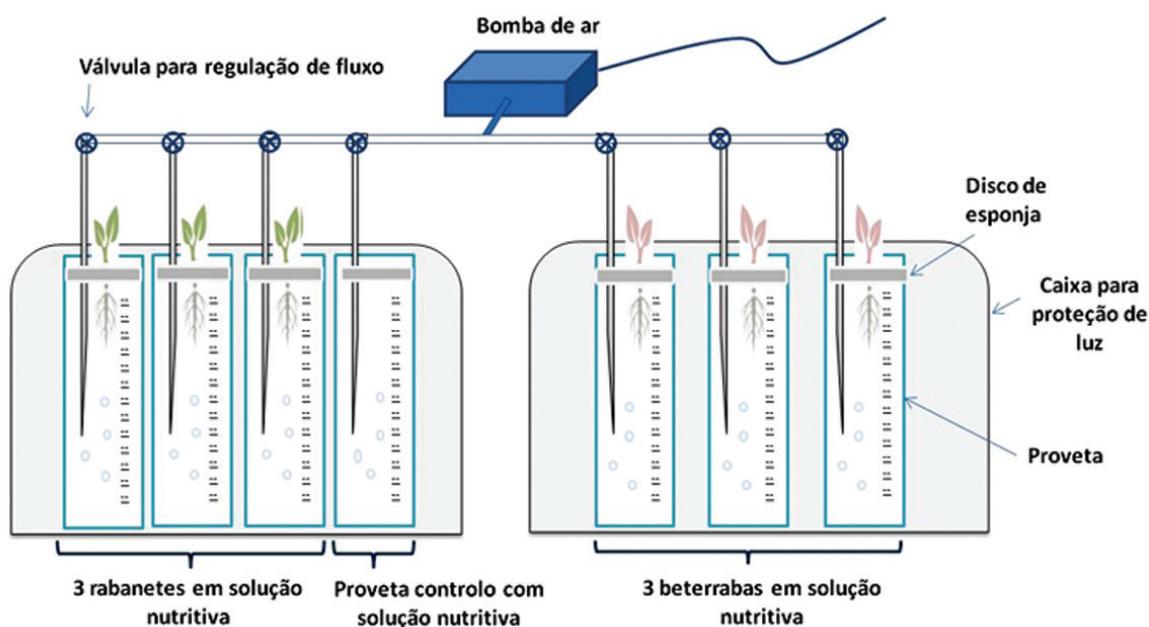


Figura 6 – Esquema de montagem laboratorial para cada solução nutritiva.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. REFERENCIAIS TEÓRICOS E METAS CURRICULARES A ATINGIR

Para desenvolvimento do projeto é proposta a realização de diversas técnicas/métodos analíticos, designadamente: preparação de soluções; medição de pH utilizando medidor de pH calibrado; determinação de íons cálcio e magnésio por titulação complexométrica com EDTA, de catiões totais por cromatografia de troca iônica, de íons nitrato por redução a nitritos e respetiva análise espectrofotométrica e de fósforo total também por análise espectrofotométrica.

Na tabela 1, e na sequência dos objetivos identificados nos diagramas apresentados nas Figuras 3 e 4, são discriminados por técnica/método analítico os referenciais teóricos e as diversas competências laboratoriais que cada atividade pode proporcionar, bem como identificada a integração destas competências nos conteúdos curriculares dos 10.º, 11.º e 12.º anos de escolaridade.

No sentido de sensibilizar os alunos para as questões de segurança relacionadas com a manipulação de substâncias químicas aconselha-se a consulta das fichas de dados de segurança de produtos químicos (SDS) da Merck [16] de todas as substâncias químicas utilizadas nas atividades laboratoriais propostas.

3.2. RELAÇÃO GRÁFICA DOS PARÂMETROS DE CONSUMO E CRESCIMENTO

Para tornar mais clara a representação gráfica dos resultados obtidos, para cada experiência foram definidos códigos de representação por espécie de planta e por concentração de solução nutritiva estudada, designadamente:

C10/B10/R10 - Controle/Beterraba/Rabanete em solução nutritiva com concentração 10 vezes superior à concentração de nutrientes recomendada (solução 10, ver seção 2.1).

C1/B1/R1 - Controle/Beterraba/Rabanete em solução nutritiva com concentração de nutrientes recomendada (solução 1, ver seção 2.1).

C01/B01/R01 - Controle/Beterraba/Rabanete em solução nutritiva com concentração 10 vezes inferior à concentração de nutrientes recomendada (solução 01, ver seção 2.1).

Para cada espécie e cada concentração foram tratados os resultados obtidos para três replicados e representados graficamente por a, b e c.

Relativamente à solução nutritiva com concentração 10 vezes superior à concentração de nutrientes recomendada (código: C10/B10/R10) verificou-se logo no primeiro conjunto de amostragens que as plantas ou tinham morrido ou apresentavam elevado grau de definhamento, com maior impacto nas beterrabas. Esta observação resulta do facto de a concentração de macronutrientes em solução ser superior à concentração dos mesmos na planta provocando uma difusão por osmose de água da planta para o meio, com conseqüente definhamento seguido de morte da planta por secura. Por esta razão considerou-se irrelevante a sua análise, tendo em atenção o acréscimo de tempo e o consumo de reagentes necessários ao processo analítico associado, tendo sido efetuadas apenas medições de valores de pH para as amostras recolhidas com esta concentração de solução nutritiva. A experiência é, no entanto, determinante para observar e compreender a importância da concentração dos macronutrientes no meio para o estado de saúde e desenvolvimento das plantas. Para as outras concentrações estudadas foram observados diferentes graus de desenvolvimento dependente das espécies em estudo e que serão graficamente reportados e confrontados com os parâmetros químicos analisados.

3.2.1 MEDIÇÃO DE pH

Na Figura 7 são apresentados os valores de pH médios de seis amostras por espécie e por concentração de solução

Tabela 1 – Atividades laboratoriais e competências a adquirir.

Retorno da aprendizagem	
Atividade laboratorial	Competências conceituais
<p>Preparação de soluções:</p> <ul style="list-style-type: none"> - a partir de sólidos; - a partir de líquidos; <p>diluição de soluções.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Caracterização dos elementos das substâncias em análise na tabela periódica (H, N, O, Na, Mg, P, S, K, Ca, Cl, Microelementos). Identificação do número de massa e número atômico. Nomenclatura dos compostos iônicos KNO_3, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3, MgSO_4, KH_2PO_4. Massa atômica, massa molecular, massa molar. Cálculo de massa molar de substâncias compostas (g mol^{-1}). Conceito de concentração. Unidades de concentração (mol dm^{-3}; mmol dm^{-3}; g dm^{-3}; mg dm^{-3}; $\% \text{ m v}^{-1}$; $\% \text{ m m}^{-1}$; densidade (ρ); conversão de unidades).
<p>Medição de pH.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Conceito de equilíbrio químico ácido-base. Conceitos de ácido e base forte e ácido e base fraca. pH de uma solução. Solução tampão. Potencial de oxidação-redução e potencial de eletrodo.
<p>Padronização de soluções.</p> <ul style="list-style-type: none"> NaOH 0, 1 mol/dm³ EDTA 0,01 mol/dm³ 	<ul style="list-style-type: none"> Conceitos de Titulação, Titulante (T) e Titulado (t). Escrita e acerto de equações químicas. Conceito de ponto de equivalência e estequiometria de reação ($t.n_t = T.n_t$). Teoria e aplicação de indicadores (ácido-base e complexometria). Relação entre quantidade química (n) e concentração (C_t): $C_t = n/v$
	<p>Competências laboratoriais</p> <ul style="list-style-type: none"> Medição de volumes, distinção de material volumétrico (pipeta volumétrica, pipeta graduada, bureta, balão volumétrico, proveta). Pesagens, distinção de equipamento de pesagem (balança técnica e balança analítica). Cuidados de execução laboratorial na preparação de soluções.
	<p>Integração nos conteúdos curriculares</p> <ul style="list-style-type: none"> Química 10.º ano: Elementos Químicos e sua organização. Gases e dispersões. Atividades laboratoriais AL 2.2 e 2.3.
	<ul style="list-style-type: none"> Química 11.º ano: Reações em sistemas aquosos: reações ácido-base.
	<ul style="list-style-type: none"> Química 11.º ano: Titulação ácido-base. Atividade laboratorial AL 2.2. Química 12.º ano: Metais, complexos e cor. Os metais no organismo humano. Atividade laboratorial AL 1.6.

(continua)

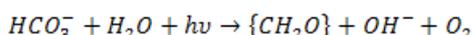
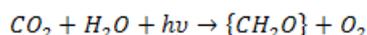
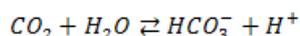
(continuação)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Doseamento de cátions totais 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identificar a partir de informação selecionada, alguns metais essenciais à vida (Fe, Mg, Ca, K, Na, etc) e identificar a sua função. ▪ Conceito de cromatografia enquanto técnica separativa. ▪ Princípio básico de cromatografia de troca iónica (fase estacionária/fase móvel/equilíbrio de distribuição, K_D). ▪ Conceito de equilíbrio químico ácido-base. Conceitos de ácido e base forte e ácido e base fraca, pH de uma solução. ▪ Titulação ácido forte-base forte. ▪ Indicadores ácido-base. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identificação e cuidados no manuseamento de material de medição volumétrica (ex: bureta). ▪ Identificação e cuidados no manuseamento de material de medição mássica (ex: balança analítica). ▪ Procedimento de titulação/homogeneização de mistura reacional. ▪ Identificação e cuidados na manipulação de ácidos e bases concentrados. ▪ Preparação/montagem de coluna cromatográfica. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Química 11.º ano: ▪ Titulação ácido-base. ▪ Atividade laboratorial AL 2.2. ▪ Química 12.º ano: ▪ Metais, complexos e cor. ▪ Os metais no organismo humano. ▪ Atividade laboratorial AL 1.6. ▪ Aprendizagem adicional: <ul style="list-style-type: none"> - Preparação/montagem de coluna cromatográfica.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Doseamento do $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Distinguir iões simples/iões complexos. (exemplo: Ca^{2+}, Mg^{2+}/ [EDTA-M]$^{2-}$) ▪ Agentes complexantes/quelantes (exemplo: [EDTA-2H]$^{2-}$). ▪ Identificar e caracterizar reações de complexação. ▪ Soluções tampão, preparação e funcionamento de uma solução tampão. ▪ Identificar os pares de espécies químicas responsáveis pelo efeito tampão (exemplo: NH_3/NH_4Cl). ▪ Equilíbrio de complexação. <ul style="list-style-type: none"> - Titulação complexométrica. ▪ Interpretar a influência do pH do meio na titulação complexométrica do Ca^{2+} e do Mg^{2+}. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identificação e cuidados no manuseamento de material de medição volumétrica (ex: bureta). ▪ Identificação e cuidados no manuseamento de material de medição mássica (ex: balança analítica). ▪ Procedimento de titulação/homogeneização de mistura reacional. ▪ Identificação e cuidados na manipulação de ácidos e bases concentrados. ▪ Preparação de uma solução tampão. ▪ Distinção de iões complexos por formação de cor. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Química 11.º ano: ▪ Titulação ácido-base. ▪ Atividade laboratorial AL 2.2. ▪ Química 12.º ano: ▪ Metais, complexos e cor. ▪ Os metais no organismo humano. ▪ Atividade laboratorial AL 1.6. ▪ Aprendizagem adicional: <ul style="list-style-type: none"> - Preparação de uma solução tampão. 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Doseamento de Nitratos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Caracterização dos iões NO_3^-/NO_2^-. <ul style="list-style-type: none"> - Ligação química, escrita de Lewis e teoria de RPEV, ligação molecular covalente, ligação iónica, híbridos de ressonância e geometria molecular. ▪ Identificação de reações de oxidação-redução e sua caracterização (Identificação da espécie oxidada e espécie reduzida). <ul style="list-style-type: none"> - A cor como expressão de interação radiação-matéria. - Espectros de absorção molecular UV-Vis. ▪ A lei de Lambert-Beer, sua aplicação para determinar a concentração de uma substância em solução. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Preparação de soluções padrão a partir de solutos sólidos e por diluição. ▪ Preparação e avaliação de rendimento de misturas oxidantes. ▪ Preparação de soluções reacionais (função: reagente de derivatização química). ▪ Reconhecimento e cuidados na manipulação do espectrofotómetro. ▪ Controle de tempo reacional. ▪ Técnicas de filtração a pressão reduzida. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Química 10.º ano: ▪ Gases e dispersões. ▪ Atividades laboratoriais AL 2.2 e 2.3. ▪ Química 11.º ano: ▪ Aspectos quantitativos das reações químicas. ▪ Equilíbrio químico extensão das reações químicas. ▪ Reações de oxidação-redução. 	

(continua)

(continuação)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ A lei de Lambert-Beer, sua aplicação para determinar a concentração de uma substância em solução. ▪ Traçar curva de calibração (absorvência vs. concentração). ▪ Determinar a concentração da solução problema a partir da curva de calibração. ▪ Identificar reação de derivatização colorimétrica. ▪ Determinação da extensão ou rendimento da reação por comparação com método de referência ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Medições e registro de leituras espectrofotométricas. ▪ Construção de curva de calibração Absorvência/concentração utilizando ferramentas digitais. ▪ Análise comparativa de resultados usando como base soluções de referência. ▪ Identificar e avaliar erros associados a determinações colorimétricas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Química 12.º ano: ▪ A cor e a composição quantitativa de soluções com íons metálicos: Atividade de laboratorial AL 1.5.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Doseamento de Fósforo Total 	<ul style="list-style-type: none"> • Ortofosfatos: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$. - Ligação química, escrita de Lewis e teoria de RPEV, ligação molecular covalente, ligação iônica e geometria molecular. • Identificação de reações de oxidação-redução e sua caracterização (Identificação da espécie oxidada e espécie reduzida). • A cor como expressão de interação radiação-matéria. - Espectros de absorção molecular UV-Vis. • A lei de Lambert-Beer, sua aplicação para determinar a concentração de uma substância em solução. • Traçar curva de calibração (absorvência vs. concentração). • Determinar a concentração da solução problema a partir da curva de calibração. • Identificar reação de derivatização colorimétrica. • Os metais como catalisadores (ex: Sb). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Preparação de soluções padrão a partir de solutos sólidos e por diluição. ▪ Preparação de soluções reacionais (função: reagente de derivatização química). ▪ Reconhecimento e cuidados na manipulação do espectrofotômetro. ▪ Controle de tempo reacional. ▪ Medições e registro de leituras espectrofotométricas. ▪ Construção de curva de calibração Absorvência/concentração utilizando ferramentas digitais. ▪ Identificar e avaliar erros associados a determinações colorimétricas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Química 10.º ano: ▪ Gases e dispersões. ▪ Atividades laboratoriais AL 2.2 e 2.3. ▪ Química 11.º ano: ▪ Aspectos quantitativos das reações químicas. ▪ Equilíbrio químico extensão das reações químicas. ▪ Reações de oxidação-redução. ▪ Química 12.º ano: ▪ A cor e a composição quantitativa de soluções com íons metálicos: Atividade de laboratorial AL 1.5.

nutritiva utilizada. Os valores obtidos são comparados com o valor de pH para a solução controle a cada uma das concentrações. A observação dos resultados obtidos permite verificar que os valores tanto para beterrabas como rabanetes são tendencialmente superiores aos valores das respectivas soluções controle. No entanto, com os rabanetes observa-se um aumento do pH mais acentuado nas soluções estudadas. De acordo com a literatura [17,18], o crescimento das plantas em solução nutritiva não tamponada pode apresentar alteração do valor do pH da solução, uma vez que as raízes podem provocar uma diminuição do pH por exodação de íons H^+ , ou provocar um aumento de pH por liberação de íons hidroxilo ou de íons hidrogenocarbonato.

Adicionalmente, uma justificação possível para o conjunto de dados obtidos, relativa ao ligeiro aumento de pH (de 5,6 para 6,5), poder-se-á dever a um efeito secundário resultante do arejamento contínuo da solução, paralelamente com a exposição das soluções à luz solar nos processos de manipulação. Esta situação pode conduzir a um aumento de pH do meio de acordo com o conjunto de reações químicas abaixo apresentado [19], onde $\{CH_2O\}$ representa alguma biomassa possivelmente produzida em solução sob a forma de microalgas, com a correspondente liberação de íons hidroxilo. Por esta razão a preservação das soluções nutritivas da ação da luz solar é fundamental.



3.2.2 CONSUMO DE MACRONUTRIENTES

O doseamento de catiões foi realizado em experiências complementares onde se determinou o consumo de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} por titulação complexométrica e o consumo de catiões totais por cromatografia de troca catiónica seguida de titulação ácido-base do eluato. Os resultados obtidos, expressos em μmol de íons consumidos foram relacionados com o crescimento médio por dia (em centímetros), para cada planta e concentração de solução nutritiva. O resultado do estudo comparativo é apresentado na Figura 8, onde podemos observar que o consumo de catiões totais é superior nos rabanetes relativamente às beterrabas para ambas as soluções nutritivas, acompanhando de perto a mesma tendência no crescimento. No que diz respeito ao consumo de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} observa-se a mesma tendência, em ambas as espécies, para a solução menos concentrada, mas uma inversão de tendência no que diz respeito ao comportamento dos rabanetes em solução mais concen-

trada. Podemos ainda observar, que para a mesma espécie, o consumo de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} e de catiões totais é maior quando a solução nutritiva é mais concentrada, à exceção dos rabanetes, onde esta tendência é contrária, para o consumo de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

O consumo de íons nitrato foi determinado por análise espectrofotométrica a 540 nm após redução a nitritos por ação da mistura de Zn/NaCl, em meio ácido, seguida de reação de derivatização com sulfanilamida e reagente NEDD. Os resultados obtidos após aplicação do método de cálculo estatístico dos mínimos quadrados são apresentados na Figura 9, onde se pode observar que o consumo de íons nitrato por dia, para cada planta e concentração de solução nutritiva, expresso em mmol , segue a tendência anteriormente referida para o consumo de catiões totais.

O rendimento da reação de redução das soluções e amostras de nitratos a nitritos foi quantificado por confronto com curva de calibração de padrões de nitritos, tendo sido calculado um fator de eficiência sistemático próximo de 4%, o que implicou a utilização de soluções padrão de nitrato com concentrações aproximadamente 10 vezes superiores às que seriam utilizadas se o rendimento de redução fosse 100%, de forma a obter valores de absorvência próximos do intervalo entre 0,1 e 1. O fator de eficiência de redução deve ser otimizado através de um estudo da relação quantidade de Zn vs. NaCl em cada porção de mistura redutora tendo em consideração a dimensão média de partícula de zinco pulverizado. Na tabela 2 são apresentados os parâmetros de quantificação para as gama de trabalho (GT) selecionadas, tendo como referência os valores de concentração iónica de nitratos na solução nutritiva 10 vezes menos concentrada. Todos os valores dos coeficientes de determinação estão claramente acima do valor de referência de 0,990 [20], indicativo de uma boa relação linear dentro da gama de trabalho selecionada.

O doseamento de fósforo total foi realizado por análise espectrofotométrica a 690 nm após reação de derivatização a complexo fosfomolibdico na presença de meio redutor de ácido ascórbico e H_2SO_4 . Na tabela 3 são apresentados os parâmetros de quantificação para a gama de trabalho (GT) selecionada, tendo como referência os valores de concentração de fósforo total na solução nutritiva recomendada (solução 1). O valor do coeficiente de determinação está acima do valor de referência 0,990 [20], o que indica uma relação linear aceitável dentro da gama de trabalho selecionada.

Os resultados de concentração obtidos para as amostras são apresentados na Figura 10, expressos em μmol de fósforo consumido, e relacionados com o crescimento médio por

Tabela 2 – Parâmetros de quantificação para análise de íons nitrato e nitrito.

	GT mg dm^{-3}	Equação da reta de regressão linear	R^2	LD mg dm^{-3}	LQ mg dm^{-3}
Nitratos	3,1 - 49,6	$y = (0,013 \pm 0,001)x + (0,02 \pm 0,03)$	0,9970	2,9	9,7
Nitritos	0,23 - 3,68	$y = (0,523 \pm 0,007)x + (-0,01 \pm 0,02)$	0,9995	0,095	0,32

GT - Gama de trabalho; LD - Limite de deteção; LQ - Limite de quantificação.

Tabela 3 – Parâmetros de quantificação para a análise de fósforo total.

	GT mg dm ⁻³	Equação da reta de regressão linear	R ²	LD mg dm ⁻³	LQ mg dm ⁻³
Fósforo total	0,44 - 2,2	$y = (0,14 \pm 0,02)x + (0,01 \pm 0,02)$	0,9943	0,2	0,7

GT - Gama de trabalho; LD - Limite de detecção; LQ - Limite de quantificação.

dia, para cada planta e concentração de solução nutritiva. Relativamente às beterrabas verifica-se a tendência anteriormente relatada para os outros parâmetros químicos analisados, observando-se um maior consumo quando a concentração de nutrientes no meio é superior, acompanhado pelo correspondente aumento no crescimento. No que diz respeito aos rabanetes observaram-se comportamentos discrepantes, designadamente o aumento da concentração de fósforo no meio para a solução nutritiva diluída 10 vezes (solução 1). Esta observação discrepante foi confirmada como não sendo resultante de contaminação de material por interferência de detergentes de lavagem. Este fenómeno é observado na solução em que o valor de pH apresentou um maior aumento e poderá estar associado à formação de

espécies fosfatadas, que apresentam menor biodisponibilidade (em resultado de precipitação com metais presentes em solução: ex. Ca²⁺), reforçado com o aumento do teor de fósforo total em solução devido a eventual mineralização por decomposição de alguma biomassa em solução (raízes, vestígios de microalgas) [18,21,22]. Este comportamento tendencial para a mesma solução foi também observado, de forma menos acentuada, relativamente aos consumos medidos para o cálcio e magnésio.

4. CONCLUSÃO

O projeto proposto permite, através do conjunto de experiências laboratoriais selecionadas, reconhecer, explorar e sedimentar um conjunto lato de conceitos químicos, desde a Tabela Periódica e Ligação Química até Reações em Solução e Equilíbrio Químico, passando por conceitos de Relação Mássica, Preparação de Soluções e Tratamento de Resultados, que integram os programas curriculares do 10.º ao 12.º anos. Por não pretender ser exaustivo em termos de abarcar todos os conteúdos programáticos curriculares, deverá desempenhar um papel paralelo à sala de

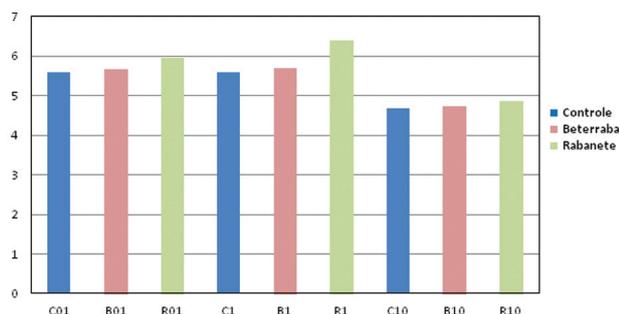


Figura 7 – Representação dos valores médios de pH por espécie e por concentração.

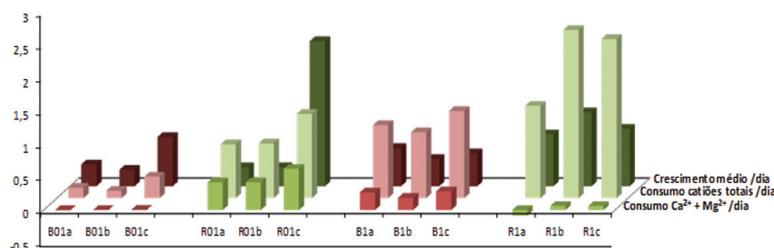


Figura 8 – Representação do crescimento (cm) e dos valores médios de µmol consumidos de iões (Ca²⁺ + Mg²⁺), e cationes totais, por dia e por planta.

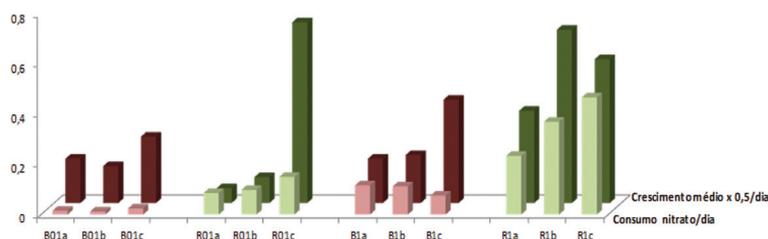


Figura 9 – Representação do crescimento (cm) e dos valores médios de mmol consumidos de iões NO₃⁻ por dia e por planta.

Nota: os valores de crescimento foram ajustados por um fator de 0,5 para melhor visualização gráfica.

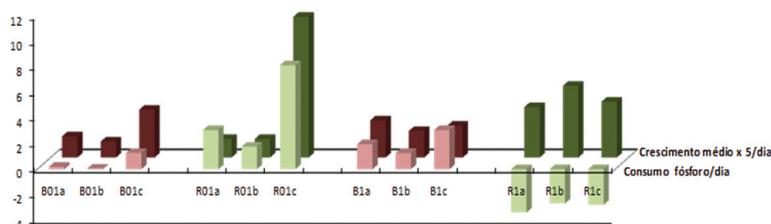


Figura 10 – Representação do crescimento (cm) e dos valores médios de µmol consumidos de fósforo total por dia e por planta.

Nota: os valores de crescimento foram ajustados por um fator de 5 para melhor visualização gráfica.

aula, abrindo um campo para a amplificação dos conhecimentos lecionados num espaço interdisciplinar.

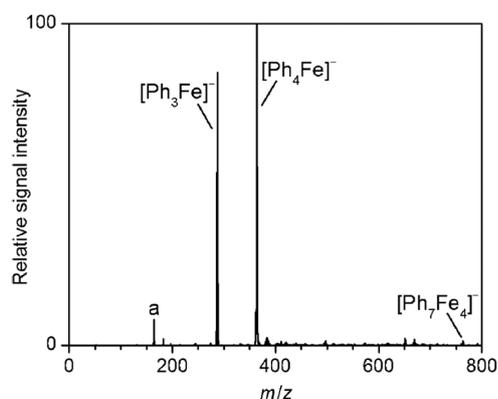
REFERÊNCIAS

- [1] N. Reid, *Chem. Educ. Res. Pract.* **9** (2008) 51–59.
- [2] R.D. Schwartz-Bloom, M.J. Halpin, J.P. Reiter, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 744–750.
- [3] M.M. Baum, E.S. Krider, J.A. Moss, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 1784–1787.
- [4] S.G. Cessna, T.L.S. Kishbaugh, D.G. Neufeld, *J. Chem. Educ.* **86** (2009) 726–729.
- [5] B.R.J. Abdella, M.M. Walczak, K.A. Kandl, J.J. Schwinefus, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 1257–1263.
- [6] S.D. Cummings, *J. Chem. Educ.* **90** (2013) 523–524.
- [7] M.C. Wesollowski, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 1224–1227.
- [8] A. Hakim, Lilisari, A. Kadarohman, Y.M.Syah, *J. Chem. Educ.* **93** (2016) 193–196.
- [9] DGIDC Web: http://www.dge.mec.pt/sites/default/files/Secundario/Documentos/Documentos_Disciplinas_novo/Curso_Ciencias_Tecnologias/Fisica_Quimica_A/progrma_fqa_10_11.pdf (Direção Geral de Inovação e Desenvolvimento Curricular, acessado em 24-10-2015).
- [10] DGIDC Web: http://www.dge.mec.pt/sites/default/files/Secundario/Documentos/Documentos_Disciplinas_novo/Curso_Ciencias_Tecnologias/Quimica/metast_curriculares_quimica_12.pdf (Direção Geral de Inovação e Desenvolvimento Curricular, acessado em 24-10-2015).
- [11] http://www.adubosdeiba.com/produtos_genericos-deiba.php produtos (accedido em 12-11-2015).
- [12] <http://www.nutrisapec.pt/doc/tecnicas/Activfer%20-%20Ficha%20T%C3%A9cnica%20-%20Layout%20Nutri%20-%20v3.pdf> (accedido em 12-11-2015).
- [13] D.R. Hoagland, D.I. Arnon, The water culture method for growing plants without soil, *Calif. Agric. Expt. Stn. Circ.* 347 (1938) 1–39.
- [14] M.H. Jensen, W.L. Collins, *Hydroponic Vegetable Production*, in J. Janick (ed.), "Horticultural Reviews", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA., Vol. 7, cap. 10 (1985) 483–558.
- [15] S.E. Kegley, J. Andrews, *The Chemistry of Water*, University Science Books, USA, 1998.
- [16] <http://www.merckmillipore.com/PT/pt?RedirectedFrom=http://www.merck-chemicals.com/pt/>
- [17] D.R. Hershey, *J. Biol. Educ.* **26** (1992) 107–111.
- [18] S. Tu, L.Q. Ma, *Environmental and Experimental Botany*, **50** (2003) 243–251.
- [19] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, 9th Ed. CRC Press, cap. 3 (2010) 59–61.
- [20] RELACRE, 2013. Guia RELACRE 13 - Validação de métodos internos de ensaio em análise química, fevereiro 2000 ed.
- [21] D.P. Schachtman, R.J. Reid, S.M. Ayling, *Plant Physiol.* **116** (1998) 447–453.
- [22] J. Shen, L. Yuan, J. Zhang, H. Li, Z. Bai, X. Chen, W. Zhang, F. Zhang, *Plant Physiol.* **156** (2011) 997–1005.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

NOVA LUZ SOBRE REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO CATALISADAS POR FERRO

As reações de acoplamento cruzado catalisadas por ferro podem ser uma alternativa às mais convencionais catalisadas por paládio, por exemplo, se se tiver em conta uma maior preocupação do ponto de vista da síntese orgânica sustentável, devido à maior disponibilidade, custo favorável e menores problemas ambientais causados pelo ferro. No entanto, o mecanismo destas reações ainda não está completamente elucidado devido à incerteza quanto à estrutura dos intermediários envolvidos.



Recentemente, Tobias Parchomyk e Konrad Koszinowski, da Universidade de Göttingen, Alemanha, realizaram um estudo mais aprofundado do mecanismo deste tipo de reações usando a espectrometria de massa acoplada a ionização por *electrospray* (ESI-MS) para identificar espécies químicas de ferro em solução. A reação-modelo usada, transmetalização de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acac = acetilacetato) com PhMgCl em THF, na presença e na ausência de diferentes ligandos e outras espécies químicas em solução, produziu complexos aniônicos de ferro (com estados de oxidação formal +1 a +3) que puderam ser identificados e a sua reatividade estudada.

Os resultados obtidos permitem uma melhor compreensão do mecanismo das reações de acoplamento cruzado catalisadas por ferro e mostram que os aniões organoferrato gerados *in situ* podem agir como intermediários catalíticos.

Fontes:

Iron Catalysts Up Close, http://www.chemistryviews.org/details/ezone/9975581/Iron_Catalysts_Up_Close.html?elq_mid=13071&elq_cid=3605105 (Acedido em 28/10/2016)

T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Ate Complexes in Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 15609–15613. DOI: 10.1002/chem.201603574

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
marta.corvo@fct.unl.pt



Introdução

A atividade desta edição pretende demonstrar como podemos fazer um motor, combinando a Química com outras ciências. No nosso quotidiano utilizamos baterias constantemente, em telemóveis, relógios, computadores ou carros. As baterias estão de facto por todo o lado. Nesta atividade iremos construir um simples motor com a ajuda de baterias e de ímanes – o motor homopolar.

Um motor a pilhas

Atenção: Os ímanes de neodímio são bastante fortes e como tal deverão ser manuseados com bastante cuidado. Esta experiência deverá ser feita com a supervisão de um adulto.

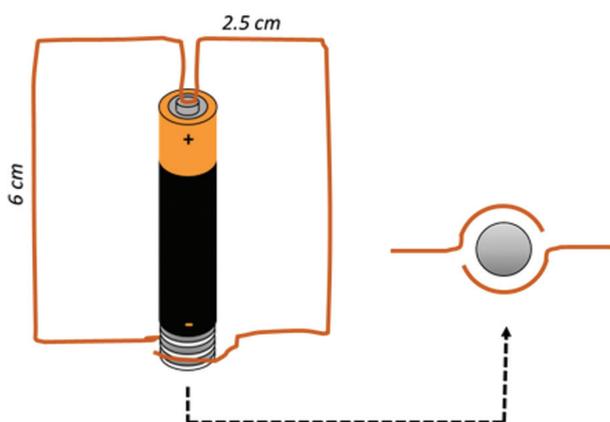
Material:

- Fio de cobre
- 3 ímanes de neodímio em discos (13x 3mm)
por cada motor
- Baterias AA
- Alicates de pontas redondas

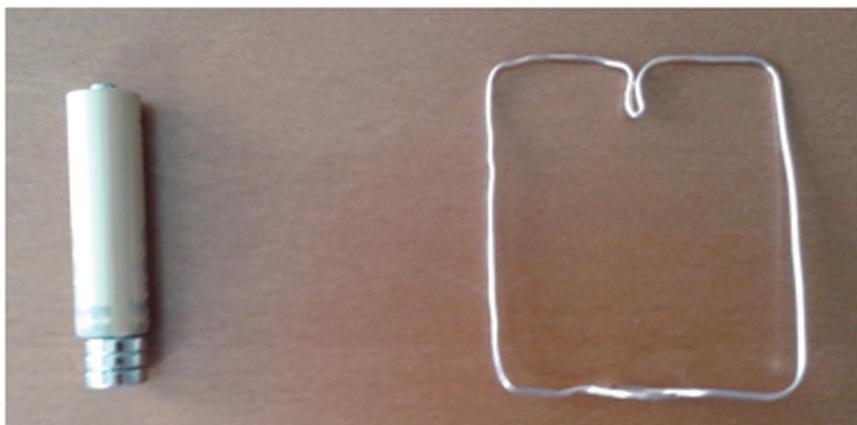


Procedimento:

1. Cortar um pedaço de fio de cobre com 25 cm. Dobrar o fio conforme o plano abaixo representado, com o auxílio do alicate. Tentar manter uma forma o mais simétrica possível. Experimentar inicialmente com uma forma básica como a indicada na figura.



2. Para criar a curva no final, aproveitar a forma da bateria e enrolar o fio em torno desta. Retirar a bateria e alargar ligeiramente a volta do fio de cobre com os dedos para que fique próximo, mas sem tocar.
3. Colocar 3 ímanes de neodímio no polo **negativo** da bateria.



4. Colocar a forma de cobre na bateria de modo a que esteja a tocar no polo **positivo**. A secção redonda no final deve estar suficientemente baixa de modo a estar ao nível dos ímanes.
5. Largar... e observar atentamente!
6. Experimentar com formas mais elaboradas, mantendo sempre a simetria.



Motores em funcionamento:



ATENÇÃO

- Se o motor não funcionar, verificar se a forma do fio de cobre está suficientemente simétrica e se na zona dos ímanes está suficientemente larga para permitir a rotação.
- Se o motor não funcionar, experimentar virar os ímanes ao contrário.
- As baterias irão ficar sem energia rapidamente. Se a última sugestão não resultar, experimentar substituir a bateria.
- Se houver sobreaquecimento, desmontar o motor e não reutilizar a respetiva bateria.
- Após o funcionamento, remover os ímanes imediatamente para que não esgote a energia das baterias.

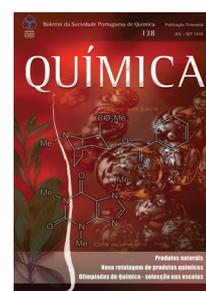
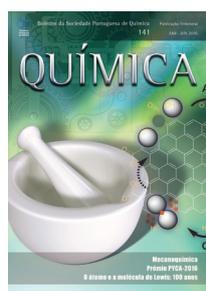
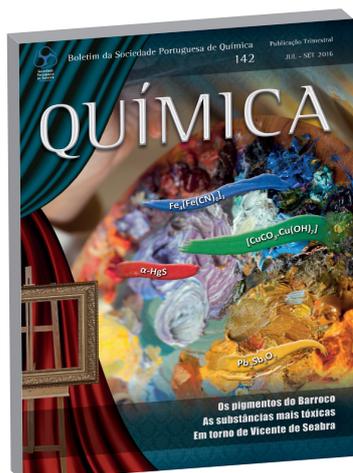
Explicação:

Nesta experiência utilizámos ímanes, que são objetos que provocam um campo magnético à sua volta, o fio de cobre que é um condutor, ou seja, que conduz a corrente elétrica e a bateria - a fonte da energia que percorre o fio de cobre. A bateria é uma espécie de contentor que armazena energia. No interior deste contentor estão compostos químicos que reagem entre si quando se utiliza a bateria, transformando a energia química em energia elétrica.

Quando colocámos o fio de cobre sobre a bateria com os ímanes, a corrente elétrica produzida pela bateria é levada pelo fio de cobre até à zona onde está o campo magnético gerado pelos ímanes. Assim que chega junto ao polo negativo da bateria, cria-se uma força que faz com que o fio comece a girar. Esta força de rotação resulta do movimento da corrente elétrica através do campo magnético. Este motor, chamado homopolar, foi o primeiro motor elétrico a ser construído e foi demonstrado por Michael Faraday em 1821 em Londres. Esta experiência junta a eletroquímica com o eletromagnetismo.

Bibliografia

- [1] Adaptado de *STEAM Project: TinyDancers (A Homopolar Motor)*: <http://babbledabledo.com/steam-project-tiny-dancers-homopolar-motor/> (acedido 18-09-2016).
- [2] Homopolar motor: https://en.wikipedia.org/wiki/Homopolar_motor (acedido 18-09-2016).



Sociedade Portuguesa de Química



XXXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2018)

Esta é a 34.^a conferência da série EUCMOS, cuja primeira reunião teve lugar em Constança (Alemanha), logo após o final da Segunda Guerra Mundial (1947). Trata-se de uma das conferências mais importantes da área da Espectroscopia Molecular a nível mundial, que tem contado com a presença de muitos dos espectroscopistas europeus de maior renome, e contribuído decisivamente para a formação de jovens investigadores e para o estabelecimento de projetos de colaboração entre os cientistas que se dedicam à espectroscopia molecular.

O congresso terá lugar em Coimbra, regressando de novo ao nosso País, após 18 anos (EUCMOS XXV; Coimbra, 2000). O programa científico é dedicado a todas as áreas da Espectroscopia Molecular experimental ou teórica/computacional, incluindo temas como:

- Espectroscopia de novos materiais
- Espectroscopia de estado sólido
- Espectroscopia em astrofísica
- Espectroscopia a baixa temperatura
- Espectroscopia de alta resolução
- Espectroscopia de sistemas biológicos
- Espectroscopia teórica e computacional
- Espectroscopia em análise química
- Espectroscopia em dinâmica química
- Espectroscopia de superfícies e interfaces
- Espectroscopia resolvida no tempo
- Espectroscopia aplicada (arqueologia, geologia, mineralogia, arte, ambiente, análise alimentar, etc.)

Ao longo de 70 anos, o Congresso Europeu de Espectroscopia Molecular tem servido a espectroscopia na Europa e no mundo. A história notável da série de congressos EUCMOS é também, seguramente, um dos melhores exemplos de como uma associação independente de cientistas pode resultar numa série extraordinariamente bem sucedida de eventos caracterizados pela excelência do seu conteúdo científico, apoio sistemático e sustentado ao desenvolvimento da espectroscopia e da ciência em geral, e estímulo aos jovens investigadores... tudo isto, sabendo manter, ao longo dos tempos, um ambiente capaz de estimular o pensamento científico de excelência, a criatividade e a originalidade, e que é, simultaneamente, um ambiente de grande

informalidade e companheirismo, um dos símbolos que também ajudam a definir os congressos EUCMOS!...

rfausto@ci.uc.pt

<http://www.qui.uc.pt/eucmos2018>

The 11th International Conference on the History of Chemistry

11 ICHC

Trondheim, Norway
29 August - 2 September 2017



11.^a Conferência Internacional sobre a História da Química

A 11.^a Conferência Internacional sobre a História da Química decorrerá de 29 de agosto a 2 de setembro de 2017 na cidade norueguesa de Trondheim. Este encontro ocorrerá no 40.^o aniversário da criação do Grupo de Trabalho em História da Química da *European Association for Chemical and Molecular Sciences* (EuCheMS). O propósito destas conferências é facilitar a comunicação entre químicos interessados pela história da química e historiadores de química e reunir a comunidade numa base regular. Algumas das edições anteriores desta conferência decorreram em Rostock 2011 (*Pathways of Knowledge*), Uppsala 2013 (*Chemistry in Material Culture*), e Aveiro 2015 (*Chemical Biography in the 21st Century*).

11ICHC@videre.ntnu.no

<http://www.ntnu.edu/web/11th-international-conference-on-the-history-of-chemistry-11ichc->

ISMSC | 2017
ISACS



International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC) in conjunction with ISACS: Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry

O 12.^o Simpósio Internacional em Química Macrocíclica e Supramolecular decorrerá em Cambridge, Reino Unido, de 2 a 6 de julho de 2017, em conjunto com o encontro biennial *ISACS: Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry*. O tema do encontro foca temáticas como deteção e medição, adaptação dinâmica, confinamento, catálise, topologia, interfaces com biologia e uso da luz. Este encontro terá como oradores plenários François Diederich, do ETH Zurich (Suíça), David Leigh, da Universidade de Manchester (UK), Jeffrey Long, da Universidade da Califórnia (EUA), Vivian Yam, da Universidade de Hong Kong (Hong Kong), e Xi Zhang, da Universidade de Tsinghua (China).

<http://www.rsc.org/events/detail/17933/international-symposium-on-macrocyclic-and-supramolecular-chemistry-ismsc-in-conjunction-with-isacs-challenges-in-organic-materials-and-supramolecular-chemistry>

Faça-se sócio da SPQ, receba o Boletim QUÍMICA e tenha acesso:

Às últimas notícias do mundo da Química ■ A artigos de relevo sobre a Química ■ A entrevistas com membros ilustres da Química ■ A uma agenda dos mais importantes eventos sobre Química aqui e além fronteiras.

24 – 25 de janeiro de 2017, Telavive, Israel

20th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society (ISRANALYTICA 2017)
bioforumconf.com/isranalytica17

6 – 10 de março de 2017, Lisboa, Portugal

5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials
www.hybridmaterialsconference.com

7 – 10 de abril de 2017, Braga, Portugal

X Encontro Nacional de Estudantes de Bioquímica
xenebioqorg.wixsite.com/xenebioq

10 – 13 de abril de 2017, Manchester, Reino Unido

ISACS: Challenges in Inorganic Chemistry
www.rsc.org/events/detail/22539/isacs-challenges-in-inorganic-chemistry

13 – 16 de abril de 2017, Girne, Chipre

3rd Mediterranean Symposium on Medicinal and Aromatic Plants (MESMAP-3)
www.mesmap.org

21 – 25 de maio de 2017, Ghent, Bélgica

12th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2017)
www.ldorganisation.com/apme2017

6 – 10 de junho de 2017, Sochi, Rússia

8th International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-17)
www.mam-17.org

11 – 16 de junho de 2017, Pisa, Itália

Colloquium Spectroscopicum Internationale XL (CSI-XL)
www.csi-conference.org

12 – 15 de junho de 2017, Caparica, Portugal

2nd International Caparica Conference in Antibiotic Resistance
www.ic2ar2017.com

18 – 22 de junho de 2017, Oslo, Noruega

16th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2017)
www.icce2017.org

18 – 22 de junho de 2017, Praga, República Checa

45th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2017)
www.hplc2017-prague.org

26 – 28 de junho de 2017, Oviedo, Espanha

Meeting of the Spanish Catalysis Society (SECAT'17)
www.secat17.com

2 – 5 de julho de 2017, Copenhaga, Dinamarca

4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-4)
www.eicc-4.dk

2 – 6 de julho de 2017, Cambridge, Reino Unido

International Symposium on Macrocyclic and Supramo-

lecular Chemistry (ISMSC) in conjunction with ISACS: Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry
goo.gl/oVv5zC

9 – 13 de julho de 2017, Amesterdão, Países Baixos

22nd European Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMCXXII)
www.eucomc2017.amsterdam

9 – 14 de julho de 2017, São Paulo, Brasil

46th IUPAC World Chemistry Congress (IUPAC 2017)
www.iupac2017.org

13 – 17 de agosto de 2017, Estocolmo, Suécia

11th International Symposium on Selenium in Biology and Medicine & 5th International Conference on Selenium in the Environment and Human Health (Se2017)
www.se2017.se

19 – 24 de agosto de 2017, Coimbra Portugal

XXXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2018)
www.qui.uc.pt/eucmos2018/

27 de agosto – 1 de setembro de 2017, Munique, Alemanha

11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2017)
www.watoc2017.com

28 de agosto – 1 de setembro de 2017, Estocolmo, Suécia

EuroAnalysis 2017
www.euroanalysis2017.se

29 de agosto – 2 de setembro de 2017, Trondheim, Noruega

11th International Conference on the History of Chemistry
www.ntnu.edu/web/11th-international-conference-on-the-history-of-chemistry-11ichc/home

4 – 7 de setembro de 2017, Caparica, Portugal

III International Caparica Symposium on Profiling 2017
www.isprof2017.com

18 – 21 de setembro de 2017, Caparica, Portugal

III International Caparica Conference on Urine Omics and Nephromics 2017
www.urinomics2017.com

5 – 9 de novembro de 2017, Jeju, Coreia

46th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques
www.hplc2017-jeju.org

6 – 9 de novembro de 2017, Caparica, Portugal

2nd International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules 2017
www.ptim2017.com

4 – 7 de dezembro de 2017, Caparica, Portugal

2nd International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry
www.ic3tc2017.com

ORIENTAÇÕES EDITORIAIS E CONTACTOS

O QUÍMICA – Boletim da Sociedade Portuguesa de Química versa todos os assuntos relacionados com a Química, e em particular os que dizem respeito à Química em Portugal.

Neste Boletim publicam-se entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, resenhas de livros e outras publicações e correspondência dos leitores. É incentivada a submissão voluntária de manuscritos de carácter relativamente geral e escritos de modo a despertar interesse a um vasto leque de leitores.

O QUÍMICA, embora não sendo especializado na História e Filosofia da Química, encoraja a submissão de contribuições nesta área, podendo também incluir artigos de autores especialmente convidados para publicarem sobre temas específicos deste domínio.

Normas de Colaboração e Instruções para os Autores

- Os manuscritos devem ser enviados por correio eletrónico para o endereço **bspq@ua.pt**, dirigidos ao Editor do QUÍMICA. O material submetido deverá conter o seguinte:
 - Um arquivo **MS Word** com as figuras e tabelas incorporadas. O texto deve ser escrito com espaçamento duplo. Tabelas, gráficos e ilustrações devem ser numerados e incorporados com as respetivas legendas descrevendo sumariamente o seu conteúdo. As citações longas devem ficar destacadas no texto; as curtas devem ser colocadas entre aspas.
 - Um arquivo adicional devidamente identificado, por cada gráfico ou ilustração, em formato **JPEG** ou **TIFF**, com a resolução adequada a uma boa reprodução gráfica no tamanho original.
- Os manuscritos devem ser escritos em português e usando as regras de escrita do Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa de 1990. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Comissão Editorial do QUÍMICA, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo em português.
- Os manuscritos devem conter **um resumo em português e outro em inglês** (50 a 200 palavras) com a descrição do respetivo conteúdo; igualmente **o título deverá ser em português e em inglês**. Salvo casos excecionais, os textos não devem exceder cerca de 30 000 caracteres.
- Os manuscritos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.
- As referências devem ser numeradas sequencialmente à medida que sejam citadas ao longo do texto e indicadas por um número colocado entre parênteses retos (por exemplo: [1] ou [2,3] ou [4–8]). As referências devem ser compiladas no fim do texto, obedecendo aos seguintes formatos:
 - Livros e capítulos de livros:**
 - S.J. Formosinho, “Fundamentos de Cinética Química”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.
 - R.S. Turner, *University Reformers and Professional Scholarship in Germany, 1760–1806*, in L. Stone (ed.), “The University in Society”, Princeton University Press, Princeton, 1974, 495–531.
 - R.S. Turner, *op. cit.*, 496–497.
 - Artigos em publicações periódicas:**
 - J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 2–24.
 - A.N.L. Lopes, J.G. Ferreira, *Anal. Biochem.* **342** (2005) 195–197.
 - Endereços eletrónicos:**

A utilização de endereços eletrónicos deve ser evitada e limitada a fontes institucionais fidedignas. A referência deve conter o endereço completo, de modo a permitir a localização da fonte, e a data de acesso.

 - Spectral Database for Organic Compounds (SDBS): http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi (acedido em 24-10-2016).
 - Fontes manuscritas:**

As fontes manuscritas devem conter todas as informações necessárias que permitam a sua localização; referências posteriores devem citar nome, data e abreviatura da fonte, caixa, número da página ou fôlio:

 - Carta de Adolphe Wurtz a Jean-Baptiste Dumas, 15 de fevereiro de 1864, Paris, Archives de l’Académie des Sciences, Dossier Wurtz.
- Os agradecimentos devem ser colocados no fim dos artigos, antes das referências.
- O corpo editorial acusará a receção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores. Com base nas apreciações obtidas, será decidida a aceitação, a recusa ou eventualmente a revisão dos textos pelos autores antes de ser tomada uma decisão definitiva.
- Os manuscritos submetidos para publicação no QUÍMICA não podem ser submetidos a outras revistas. A reprodução de figuras já publicadas carece da devida autorização pelo detentor dos direitos. A autorização para reproduzir imagens é inteiramente da responsabilidade do autor, o que deverá ser referido nos casos em que se aplique.
- Os direitos de autor dos artigos publicados são propriedade da Sociedade Portuguesa de Química, não se autorizando a sua reprodução total ou parcial, mesmo sob a forma de tradução numa língua diferente, salvo com autorização escrita da Comissão Editorial.
- No caso dos autores desejarem corrigir as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente aquando da submissão do manuscrito.
- As provas tipográficas dos artigos em coautoria serão enviadas para o autor correspondente, a menos que o Editor seja informado do contrário.
- A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

Contactos:

Editor do QUÍMICA – Boletim da Sociedade Portuguesa de Química: Augusto Tomé
 Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro
 Tel.: 234 370 712; E-mail: bspq@ua.pt