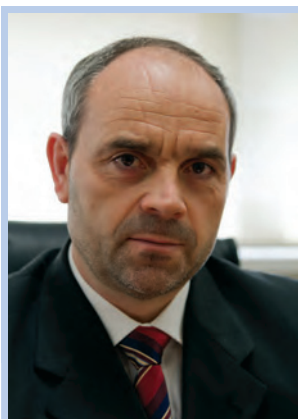




Índice

Editorial	66
Aniversário	67
Noticiário SPQ	72
Delegações e Divisões da SPQ	80
Artigos	
Da fluorescência imediata à fluorescência retardada	85
<i>Tiago Palmeira e Mário Nuno Berberan e Santos</i>	
“POTATOPLASTIC”: Desenvolvimento de bioplásticos a partir dos subprodutos da indústria de batata frita	93
<i>Idalina Gonçalves, Ana Barra, Joana Lopes, Cláudia Nunes, Paula Ferreira, Manuel A. Coimbra</i>	
Onomástica organometálica. 2. Richard F. Heck: o americano tranquilo e a sua reação revolucionária	99
<i>Carlos C. Romão</i>	
Encapsulação de ácidos nucleicos em nanotubos de carbono: termodinâmica e cinética	107
<i>Fernando J.A.L. Cruz e José P.B. Mota</i>	
Max Ferdinand Perutz – Lord Hemoglobina –	117
<i>Raquel Gonçalves Maia</i>	
Química para os Mais Novos	123
<i>Marta C. Corvo</i>	
Destaques	126
Agenda	127



O QUÍMICA completa 40 anos em junho. São 40 anos, e 145 números, a divulgar Química em português! Foram muitos os que ao longo destes anos contribuíram para que o nosso Boletim chegasse a casa dos seus leitores (os sócios da SPQ), a começar pelos autores dos conteúdos (artigos, notícias, agenda, etc.), passando pelos diretores e diretores-adjuntos, até aos *designers* gráficos, que têm a responsabilidade final de apresentar fascículos bem organizados e atrativos. Este número é dedicado a todos eles.

O aniversário do QUÍMICA é um bom pretexto para prestarmos homenagem aos seus primeiros Diretores: Ana Lobo, Virgílio Meira Soares, Joaquim Moura Ramos, Raquel Gonçalves Maia, Mário Berberan e Santos, e Luís Paulo Rebelo. Foram eles que lhe deram “vida” e acompanharam o seu crescimento até à “maioridade”. Em “40 anos a divulgar a Química em Portugal” apresentamos os testemunhos destes seis Diretores: uns em forma de entrevista, e outros em textos dos próprios. Recomendando vivamente a sua leitura!

É importante assinalar as quatro décadas de existência do nosso Boletim, mas é ainda mais importante garantir que um futuro Editor possa celebrar os 50 anos do QUÍMICA. É necessário assegurar que o QUÍMICA continue a existir (no formato atual ou noutra) e a ser o elo de ligação dos químicos portugueses – e isso depende exclusivamente dos químicos portugueses!

O Noticiário deste número é dedicado quase na totalidade às Olimpíadas de Química (Júnior e Mais). São vários textos e muitas fotografias sobre esse assunto – e isso é um bom sinal. Esse é o resultado do esforço de tantos professores que, por todo o país, motivam os seus alunos para a Química e os incentivam a participar nas Olimpíadas. O número de equipas participantes tem aumentado ano após ano, o que mostra que a estratégia da SPQ em alargar as Olimpíadas de Química aos mais novos está a resultar. Poderemos, em breve, assistir a uma maior procura pelos cursos de Química?

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 145, abril-junho 2017

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, Carlos Serpa, Paulo Mendes,
Sérgio M. Santos, Vasco D.B. Bonifácio

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

40 anos a divulgar a Química em Portugal

O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, o QUÍMICA, foi criado há precisamente 40 anos. Teve como missão inicial revitalizar a Sociedade Portuguesa de Química, não só através da angariação de novos sócios, mas também para divulgação da Química que se fazia em Portugal. Neste período sofreu, naturalmente, muitas modificações. Contudo a sua essência perdurou, sendo atualmente uma publicação nacional de referência para os Químicos portugueses.

40 years communicating Chemistry in Portugal – *QUÍMICA, the magazine from the Portuguese Chemical Society, is celebrating 40 years of existence. Its foundation is linked to the rebuilding of the Portuguese Chemical Society, after the split of the Portuguese Chemical and Physics Society. This iconic magazine has radically changed along the years but it's true spirit survived and became a landmark for the Portuguese chemists.*

O Edifício do Complexo Interdisciplinar – “o Complexo” – no Instituto Superior Técnico é um sítio muito especial. Passando a escultura mural “exaltação dos ritmos dominantes das origens” do mestre Lagoa Henriques, logo à entrada, encontramos uma atmosfera muito ao gosto dos anos 70. O colorido biombo vitral de Jorge Vieira, no átrio, a biblioteca do Arq. José Maria Segurado, as luminárias da sala de reuniões, o mobiliário, tudo parece cristalizado no tempo.

Foi neste ambiente que nasceu o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ). O primeiro número foi publicado em junho de 1977, há precisamente 40 anos. Para assinalar esta data especial a Direção do QUÍMICA quis recolher o testemunho dos Editores que o fizeram nascer e ajudaram a crescer durante os primeiros vinte anos de existência. Sob a forma de entrevista, falámos com a Prof.^a Ana Lobo e o Prof. Virgílio Meira Soares, os primeiros Diretores, e também com o Prof. Mário Nuno Berberan e Santos, o Diretor responsável pela transição do Boletim para o QUÍMICA, a edição tal como a conhecemos hoje. Recolhemos também o depoimento escrito de mais três Editores. Neste contexto, é de salientar a perspetiva histórica destes tempos embrionários, elaborada pela Prof.^a Raquel Gonçalves [1], e também alguns depoimentos recolhidos pelo Prof. Jorge Morgado, aquando da publicação do número 100 do QUÍMICA [2].

Agendei a entrevista com a Prof.^a Ana Lobo (Figura 1) para um fim de semana. Durante a semana a professora estava bastante ocupada pois continua a fazer investigação, tendo mesmo regressado ao laboratório! Professora catedrática de Química na FCT-UNL, jubilada em 2015, foi a primeira Diretora do Boletim da SPQ. Fui recebido na sua casa em Lisboa. Abriu-me a porta com a simpatia e vivacidade características, acompanhada da sua cadela, uma pachorrenta boxer malhada de nome Taara – que significa “estrela” em sânscrito.

Naquela época a Prof.^a Ana Lobo estava a fazer investigação no Complexo, e o convite do Prof. Alberto Romão, que era então Secretário-geral da SPQ e professor no IST (sediado no Complexo), surgiu de forma natural. “O Albertinho [Prof. Alberto Romão Dias] é que me fez a proposta. Disse-me: tu é que podias tomar conta do Boletim. Mas eu não tenho experiência editorial, disse-lhe eu. Ao que ele respondeu: isso adquire-se fazendo!”.



Figura 1 – Ana Lobo, primeira Diretora do Boletim da SPQ (de 1977 a 1981).

Com a criação da Sociedade Portuguesa de Física em fevereiro de 1974, a SPQ fica sucessora da antiga Sociedade Portuguesa de Química e Física. Por esta razão houve a necessidade de revitalizar a Sociedade, uma vez que nos últimos anos tinha havido uma estagnação. Publicava-se a *Revista Portuguesa de Química* (desde 1958), que sucedeu à *Revista de Chimica Pura e Applicada* (criada em 1905), mas o processo de publicação era lento e havia mesmo atrasos de vários anos nas publicações. Por outro lado, era premente divulgar a nova SPQ e angariar mais sócios. Contudo, com o 25 de abril de 1974 o processo ficou adiado e só em 1977 se concretiza esse objetivo com a criação do Boletim como plataforma para “ressuscitar a SPQ”.

O primeiro número (série I) surgiu no formato A4, mas atendendo à escassez de material, e sem uma equipa Editorial, a Prof.^a Ana Lobo sentiu a necessidade de o reduzir. O segundo número saiu com um formato menor, mas “ainda estava grande”. Inspirada por outras publicações europeias, decide então fazer o terceiro número e seguintes desta série no formato B5 (metade do A4), um tamanho mais pequeno e em que se gastava menos papel (o papel

era caro!) e menos tinta! “Foi nesta altura que o SP [Prof. S. Prabhakar, marido] me comprou a máquina da IBM” (Figura 2).

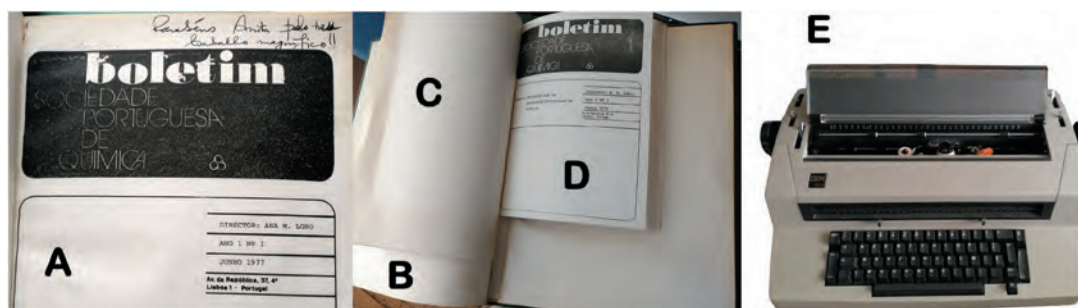


Figura 2 – O Boletim da SPQ nas primeiras séries: A) primeiro número com dedicatória do Prof. S. Prabhakar à Prof.ª Ana Lobo. B) primeiro número, em formato A4. C) segundo número, em formato inferior a A4. D) terceiro número e seguintes da série I, em formato B5. E) máquina de escrever usada na produção do Boletim. Acervo histórico da Prof.ª Ana Lobo.

A máquina de escrever elétrica, com duas cabeças que proporcionavam dois tipos de fonte, veio facilitar muito a escrita. Não existiam computadores, o primeiro Departamento de Informática surgiu em 1977 na Universidade NOVA de Lisboa. Depois de pronta, a edição era fotocopiada pela secretária da SPQ, que também batia à máquina (de escrever) os endereços dos sócios em etiquetas, um a um, e enviava depois o Boletim por correio.

Em termos de conteúdos, havia a preocupação de informar os sócios, razão pela qual encontramos informação, por exemplo, sobre o Centro de Documentação Científica e Técnica (CDCT), com a lista das publicações periódicas acessíveis em Lisboa, a realização de cursos, congressos e conferências no estrangeiro, e até mesmo listas com os investigadores portugueses (bolseiros) a fazer investigação no estrangeiro! Esta informação era recolhida no Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC) e podemos dizer que antecipou, na essência, a plataforma gps.pt, criada recentemente.

Existiam também minutas em inglês que os sócios podiam usar para pedir informação ao estrangeiro (*newsletters*, etc.). “Tinha a preocupação que os portugueses se chegassem à frente, e fossem buscar a informação onde ela existia. Em Portugal havia pouca”. Outra preocupação era a Segurança nos Laboratórios, razão pela qual cria a secção “Segurança”, coordenada por M.J.O. Baptista [Doutora Maria João Marcelo Curto].

A partir da série II, o Boletim começou a ser executado numa gráfica. Este passo foi importante, mas havia por vezes problemas pois eles nem sempre cumpriam os prazos, e textos escritos no futuro, eram já passado aquando da publicação... O Boletim passou também a ter uma capa ilustrada, da autoria da Editora, cujo arranjo final era feito depois na gráfica. O Editorial começou também a ser acompanhado por uma coluna contendo informação sobre a composição da SPQ. Nesta altura o Boletim retomou o formato A4 inicial, agora justificado pelo crescente volume de informação, e chegava aos sócios dobrado ao meio enrolado numa fita de papel.

Existia uma forte preocupação com o ensino da Química no Ensino Secundário e a formação destes professores. “Durante anos os professores do Ensino Secundário não tinham sido encorajados a aderir à SPQ porque se achava que a SPQ não era para eles”.

É curioso notar que numa das edições da série II surge um artigo sobre grafia Química Braille [3], um tópico muito à frente no tempo se considerarmos que até muito recen-

temente [4] os invisuais não tinham qualquer ferramenta para o desenho de estruturas químicas. “A problemática dos cegos é um assunto a que fui exposta muito cedo e que me tocou muito. Os cegos ganharam asas na informação com a introdução dos computadores”, refere Ana Lobo. Hoje em dia os Químicos têm *software* para o desenho de estruturas químicas, mas naquela altura eram feitas manualmente. A estrutura da penicilina, por exemplo, na capa do número 2 da série II, ao ser copiada pela gráfica ficou com as ligações um pouco “distorcidas”.

A Prof.ª Ana Lobo foi a primeira Diretora do Boletim, tendo havido apenas três mulheres Diretoras neste período de 40 anos. Por coincidência, no período em que foi Diretora do Boletim a SPQ tinha como Presidente a Prof.ª Alzira Almoester Ferreira, que, curiosamente, foi também a primeira mulher a exercer este cargo na SPQ. Só em 2013 é que a SPQ viria a ter novamente uma mulher como Presidente, a Prof.ª Maria José Calhorda. Apesar da fraca projeção das mulheres em lugares de destaque naquela época, este facto não é visto como estranho. “Não! O Albertinho era um homem com uma mentalidade muito aberta”.

Numa chuvosa, e atípica, manhã de maio fui amavelmente recebido pelo Prof. Virgílio Meira Soares (Figura 3) na sua casa em Lisboa. Indicou-me a sala onde iríamos conversar e eu deslizei pelos tapetes de Arraiolos e afundei-me numa poltrona. A decoração da sala ajudou-me a recuar no tempo, mais precisamente a 1982.



Figura 3 – Virgílio Meira Soares, Diretor do Boletim da SPQ de 1982 a 1984.

O convite para integrar a Direção do Boletim da SPQ surgiu numa altura em que o Prof. Meira Soares ainda estava a trabalhar no Complexo, pouco antes de ter ido para a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, e partiu do Prof. Romão Dias, na altura Secretário-geral da SPQ. No primeiro Editorial sob a sua Direção refere a difícil tarefa de suceder “a alguém [Prof.^a Ana Lobo] que com a sua capacidade de trabalho o projetou para além dos limites da Sociedade [Portuguesa de Química].”

O Prof. Meira Soares manteve a linha editorial da Prof.^a Ana Lobo e, com a ajuda da equipa Editorial, o Boletim foi sendo construído com contribuições provenientes de convites e outras de cariz espontâneo. Na altura havia apoio de alguns laboratórios e a impressão era já feita com grande qualidade gráfica. Segundo o professor não se podia prever na altura que o Boletim viesse a assumir um papel tão relevante. Contudo, face à evolução que tem vindo a ocorrer ao nível da Educação, “não é de admirar o sucesso que teve”.

Naquela época as questões de Educação, nomeadamente no Ensino Superior, eram muito pouco valorizadas. Nesse sentido, o Boletim veio de certa forma colmatar essa falha e tornar-se uma ferramenta educativa e informativa, acessível a todos os Químicos. Em linha com a Direção anterior, onde se denota uma grande preocupação com o ensino da Química no Ensino Secundário [5,6], foram publicadas as comunicações apresentadas no “Bloco Ensino” do 4.º Encontro Anual da SPQ [7]. Esta temática foi mais tarde, em 1991, novamente alvo de destaque [8]. Em 1993 (no número 48) foi criada a secção *Ensino*, a qual se passou a designar *Química e Ensino* (a partir do número 83) e que ainda subsiste.

A nomeação do Prof. Meira Soares para Secretário de Estado do Ensino Superior levou-o a deixar a Direção do Boletim, tendo feito apenas um mandato devido a incompatibilidade com as novas funções. Contudo, nas suas palavras “foi uma experiência muito enriquecedora ter colaborado, muito diretamente, com a Sociedade Portuguesa de Química”.

Bati à porta do gabinete do Prof. Berberan e Santos (Figura 4) no Complexo. Ele já estava à minha espera e convidou-me a entrar. O espaço do gabinete é reduzido, em parte devido à enorme e riquíssima coleção de livros e outra literatura científica que se acumula em seu redor.



Figura 4 – Mário Nuno Berberan e Santos, Diretor do Boletim da SPQ de 1992 a 1994 e de 1997 a 1998.

O professor começou a colaborar no Boletim da SPQ em 1985, ainda como Editor Adjunto, vindo a tornar-se Diretor mais tarde (nos períodos 1992–1994 e 1997–1998). Naquela altura o Prof. Romão Dias era Secretário-geral da SPQ. Para além do trabalho editorial existiam mais tarefas! “Lembro-me de ir à tipografia, em Campolide, com o Moura Ramos [Diretor nesse período] ver provas.” A tipografia nem sempre tinha meios para fazer a distribuição dentro do prazo do envio a tarifa reduzida e “um dia carregámos nós próprios todos os Boletins para os Correios no carro dele, uma Dyane dois cavalos (risos)”.

Quando assumiu a Direção do Boletim em 1992 tinha havido um interregno de cerca de um ano na sua publicação. “A SPQ passava por um período difícil, inclusive a nível financeiro, tendo sido revitalizada pelo José Artur [Martinho Simões], que era Secretário-geral. Foi ele quem me convidou para Diretor”. Ocorreu nesta altura uma total reestruturação do Boletim, com o objetivo de o tornar mais profissional. O Prof. Romão Dias, em fim de mandato como Presidente da SPQ, conhecia um jornalista do jornal *Público*, e convidou-o a trabalhar diretamente com o Prof. Berberan e Santos durante algum tempo de modo a atingir-se este objetivo. “O design gráfico ficou a cargo do Luís Moreira, que fez um excelente trabalho. O logótipo da SPQ também foi feito por ele”. Por diferentes motivos, as tipografias foram mudando ao longo do tempo. Na sequência desta reestruturação foram definidas as diferentes secções e os seus responsáveis. Para além das *Notícias Gerais* e das *Notícias SPQ*, criaram-se, entre outras, as novas secções *Moléculas*, *Software*, *Técnicas Experimentais* e *Antologia* (esta por iniciativa própria e para a qual o professor foi contribuindo), categorias que sobreviveram até ao número 80. A secção *Ensino*, tal como referido anteriormente, continua ativa. É de salientar a importância da secção *Técnicas Experimentais*, a qual continua ainda a ser uma referência de consulta por parte dos alunos.

“Foi sempre muito difícil conseguir a colaboração dos professores do Ensino Básico e Secundário. Por diversas razões. Os professores têm uma carga horária elevada, existe por vezes um isolamento dos professores nas suas Escolas e nem sempre os conteúdos do Boletim se articulam com as matérias lecionadas. Contudo, a secção *Química e Ensino* continua a ser muito importante.” Modificou-se também o nome do Boletim, tendo passado a chamar-se QUÍMICA. “Um nome simples e que definia perfeitamente a Revista”. “É curioso verificar que no número 68 (em 1998), o último número editado sob a minha Direção, o QUÍMICA contém um artigo sobre *Dispositivos e Máquinas Moleculares*, que resultou da tradução de uma palestra do Prof. Vincenzo Balzani. Um tema muito atual e que conduziu à atribuição do prémio Nobel da Química em 2016, embora ele não tenha sido contemplado. Este artigo, ainda hoje muito interessante, mostra que em Portugal se acompanhava a Ciência ao seu mais alto nível”.

A ideia de digitalizar as revistas da SPQ e colocá-las acessíveis a todos, incluindo o Boletim, foi uma iniciativa de extrema importância e partiu do Prof. Berberan e Santos. “Em 2004 iniciou-se a digitalização da *Revista de Química Pura e Aplicada*, que era de difícil acesso, e cuja coleção na SPQ estava incompleta. Por outro lado, a coleção em papel contendo muitos exemplares de cada, e devido ao enorme

peso, representava um perigo para a segurança do edifício.” No processo de digitalização conservou-se apenas um exemplar de cada número e completou-se a coleção com cópias dos números em falta usando a coleção particular do Prof. Berberan e Santos, única que se conhece com a encadernação original, comprada num alfarrabista em Faro. É curioso também o facto de, mais tarde, ter sido encontrada por acaso uma coleção desta revista num armário escondido do *Laboratorio Chimico*. Em junho de 2011, por ocasião do centenário da SPQ, foram colocadas *online* todas as revistas, num total de 24000 páginas. Este processo foi possível graças ao financiamento obtido através do projeto “Periódicos de Química Portugueses”, apoiado pela Fundação Calouste Gulbenkian.

Estes testemunhos, e os que se seguem, demonstram bem a importância que o Boletim da SPQ teve, e continua a ter, para a comunidade dos Químicos portugueses. É preciso não esquecer que só conhecendo o passado podemos verdadeiramente projetar o futuro.

Referências

- [1] R. Gonçalves, *Boletim da SPQ* n.º 39 (1990) 59–64.
- [2] *Química* n.º 100 (2006) 80–83.
- [3] R. G. Carpentier, *Boletim da SPQ*, n.º 7 (1981) 3–7.
- [4] R.P.S. Fartaria, F. Pereira, V.D.B. Bonifácio, P. Mata, J. Aires-de-Sousa, A.M. Lobo, *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1415–1419.
- [5] A. Lopes, *Boletim da SPQ* n.º 2 (Série I) (1977) 11.
- [6] *Boletim da SPQ* n.º 4 (Série I) (1978).
- [7] *Boletim da SPQ* n.º 10 (1982).
- [8] *Boletim da SPQ* n.º 49 (1991).

*Entrevistas e texto de Vasco D. B. Bonifácio
IST, Universidade de Lisboa*

Tenho muito gosto em responder à solicitação que me foi feita para dar testemunho da minha experiência à frente do então «Boletim da SPQ». Muita coisa mudou entretanto. Houve pequenas mudanças formais na publicação, para além da melhoria notável da sua apresentação gráfica. Uma delas foi o título, que passou de «Boletim da SPQ» para «QUÍMICA». Outra foi o estatuto do responsável que passou de «Diretor» (que eu fui) para «Editor». Estas modificações podem não ser consensuais, mas não é isso que importa aqui.

O que mudou muito, desde a época em que fui Diretor do Boletim da SPQ até hoje, foi o ambiente reinante no sistema de ensino. A Universidade tinha admitido, no pós-25 de abril, um número elevado de novos docentes. Sabe-se hoje que isso introduziu mais tarde desequilíbrios e estrangulamentos, mas no período em que fui responsável pelo Boletim da SPQ, o corpo docente dos departamentos de Química era muito jovem. Como nessa altura ainda não reinavam a sina do «*publish or perish*» e o individualismo feroz daí resultante, podíamos contar com a disponibilidade e o entusiasmo de muita gente para colaborar, sem moeda de troca, em atividades paralelas à docência e à investigação.

No ensino secundário passavam-se coisas semelhantes, e o Boletim da SPQ, graças à sua primeira diretora, Ana Lobo, tornou-se um instrumento importante na ligação entre o ensino da Química no secundário e a Universidade.

Era assim quando me iniciei na tarefa de diretor do nosso Boletim, e assim foi ao longo do meu mandato. Os professores do secundário esperavam do Boletim apoio para a sua atividade docente, para a discussão das metodologias e conteúdos do seu ensino. A comunicação era viva e frequente.

O então Secretário-geral da SPQ, o saudoso amigo Alberto Romão Dias, via no Boletim uma dimensão importante da atividade da Sociedade, e não regateava apoio e solidariedade. Recordo também a colaboração de Químicos da indústria e do LNETI (Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, atualmente extinto) que proporcionou a publicação no Boletim de textos na fronteira entre a Química e as suas aplicações industriais. Bem como a de artistas plásticos e técnicos de conservação e restauro, que tornou possível a preparação de um número especial sobre «Química e Arte» que, pelos conteúdos e pela aparência estética, introduziu ar fresco na publicação.

Ter sido Diretor do Boletim da SPQ há cerca de 30 anos foi estimulante e compensador, o que naturalmente me deu muita satisfação e me deixou boas recordações.



*Joaquim Moura Ramos,
Diretor do Boletim da SPQ de 1985 a 1988*

Foi em dezembro de 1988 que o Boletim da SPQ n.º 34 (série II) veio a público. Uma nota editorial, ausente ainda de acordo ortográfico, assentava o curto texto em verbos e pronomes. Dizia assim:

Nós

O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química temos como novo grupo directivo. Tarefa difícil a nossa, a de tentar dirigi-lo com a qualidade imprimida pelo Joaquim Moura Ramos e seus adjuntos... Mas tentaremos, está prometido!

Eles

Grandes dinamizadores do Boletim são eles, os directores das secções temáticas. Contribuem, em directo com o saber da sua própria palavra e, em indirecto, com a mobilização da de outrem, no âmbito do tema que dirigem.

Vós

A Química é muito mais do que nós e eles! É, sobretudo, vós. E, sem vós, o Boletim não é. De vós, esperamos a vossa voz. O número três é um número mágico... tal como as três retortas da Sociedade Portuguesa de Química, se o quisermos...

O novo grupo diretivo, por mim liderado, incluía os adjuntos Ana Simões (INIC), António Calado (FFUL), Lídia Albuquerque (FCUL) e Manuel Gil (EDP). Para além de “Informações, atualidade”, as secções temáticas estendiam-se por “Educação em Química”, “Química e Indústria”, “Evolução Química”, “Segurança nos Laboratórios”, “Química e Saúde”, “Computadores em Química”, “História da Química” e “Congressos e Conferências”.

Foram mais de três anos de grande atividade, onde as reuniões da equipa nas decisões, distribuição de tarefas e construção de cada boletim ocuparam várias noites sem dormir. Sim, porque cada boletim era “fabricado” coluna a coluna, página a página, com as longas tiras de papel impresso que emergiam da gráfica. As figuras eram por nós colocadas, a publicidade também, um pouco de cola para tudo bater certo e, de novo, para a execução gráfica final. Sim, porque foram muitos os artigos que mereceram a nossa aturada atenção, e vários os que a nossa célere vontade permitiu a sua tradução em tempo útil. Cansaço, dever cumprido e contentamento em assalto permanente.

Desde o início que se assentou na feitura de um boletim temático anual, identificado com as nossas preocupações mais fundamentais, cujos artigos fossem elaborados por especialistas da área, a convite. Assim surgiu “A Química e o Ambiente” (n.º 38), em dezembro de 1989, onde as contribuições dominantes vieram da universidade, dos organismos oficiais e das empresas, onde o ar, a água e o solo foram tema e onde a informação, a reflexão e a crítica fizeram pensar o homem. No dezembro seguinte “A Química e a Saúde” (n.º 42) obrigou-nos a ponderar sobre a “qualidade de vida”, a segurança e o ambiente, a estreita relação da Química com a Farmacologia e a Medicina. “A Química e a Educação” (n.º 46; dezembro de 1991) foi incisiva na demonstração da influência do pensamento e ação do químico contemporâneo nos domínios individual e social do homem; e, como tal, ser tarefa do setor educativo apetrechar professores e alunos para essa realidade.

Nem internet, nem *online*; apenas bonitas capas (Figura 5) e manuseamento de papel.



Figura 5 – Capa do Boletim da SPQ n.º 42 (1990).



Raquel Gonçalves Maia
Diretora do Boletim da SPQ de 1988 a 1991

Se bem me recordo fui Diretor do QUÍMICA de janeiro de 1995 (n.º 56) a dezembro de 1996 (n.º 63). Tinha eu 35 anos. Já lá vão cerca de 20 anos. De facto, o tempo dispara. Foram meus Adjuntos a Maria Helena Adão, o Hermínio Diogo, o Jorge Lampreia, a Benilde Saramago, e o Pedro Simões. Não posso deixar de referir a Cristina, a nossa única secretária, que fazia tudo (expediente, correspondência, contabilidade, tesouraria, organização dos Encontros, e ainda dar apoio ao QUÍMICA).

Foram tempos difíceis, com recursos muito escassos e a fazermos uma tiragem de 2200 exemplares. Mudámos completamente a estrutura, o *design*, e a capa do QUÍMICA. Implementámos um novo sistema de inclusão de publicidade para fazer face aos custos.

A história mais engraçada – ou talvez não – de que me recorde, ocorreu precisamente no último número (n.º 63). Por razões que não me lembro em pormenor, não pude coordenar efetivamente a fase final da publicação deste número do Boletim. Penso que estava numa visita a um laboratório fora. O *highlight* da revista (e tema da capa) foi sobre “Geometria e Estrutura”, de que destaco um excelente artigo, que recomendo a todos (re)lerem, da autoria do Jorge Calado. O título do artigo deveria ter sido “A Arquitectura das Moléculas: de Buckminster Fuller aos Fullerenos”. Acontece que, aquando da produção, em vez de *Buckminster* saiu *Buckminister*. O Jorge, rigorosíssimo em tudo o que faz e escreve, ficou furioso – e com razão. A diferença que um “i” pode fazer!



Luís Paulo N. Rebelo
Diretor do Boletim da SPQ de 1995 a 1996

Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – FEUP

Hora de atomizar no jardim, oh molécula!

No passado 22 de abril decorreu na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) mais uma edição das semifinais regionais das Olimpíadas de Química Júnior, que se vêm realizando nesta unidade orgânica desde 2013 com o apoio do Departamento de Engenharia Química.

A abertura oficial das Olimpíadas de Química Júnior 2017 foi feita pelo Diretor da FEUP, o Professor Doutor João Falcão e Cunha que, entre outros, distinguiu por várias vezes o trabalho “invulgar extraordinário” (sic) levado a cabo pelo DEQ em matéria de investigação, inovação e promoção do ensino. Assistiu à abertura a Prof.^a Arminda Alves Diretora do DEQ.

Estiveram em prova 30 equipas de um conjunto de 35 pré-inscritas, num total de 90 alunos participantes e 33 professores acompanhantes provenientes de vários concelhos do Distrito do Porto e circundantes (Figura 1).



Figura 1 – Fotografia de grupo incluindo as equipas com os professores acompanhantes e os elementos da organização. Ao centro o Prof. Dr. João Falcão e Cunha, Diretor da FEUP, à sua esquerda a Prof. Dra. Arminda Alves, Diretora do DEQ.

O programa das Olimpíadas decorreu como habitualmente nos Laboratórios do DEQ e nos anfiteatros da FEUP e contou com o auxílio de colegas e investigadores do DEQ, funcionários do DEQ e da FEUP, dos estudantes do NEEQ (Núcleo de Estudantes de Engenharia Química), e de um grupo de investigadores e docentes de Ciências da Educação na Faculdade de Psicologia e Ciências da Educação da Universidade do Porto (FPCEUP). Paralelamente às provas teve lugar uma apresentação pela Doutora Rita Marques, subordinada ao tema ‘O que eu sinto é o que eu

faço(?) As Crenças e as Emoções na Educação Ambiental.’ A Doutora Rita Marques é atualmente investigadora conjunta do LSRE-LCM/FEUP e do CIIE - Centro de Investigação e Intervenção Educativas da FPCEUP. Nesta apresentação foi exposto de forma dinâmica e interativa o trabalho que está a ser desenvolvido num projeto de integração educativa levado a cabo na Escola Secundária Dr. Joaquim Gomes Ferreira Alves, em associação com o projeto ECO-Escolas. Um dos aspetos interessantes versou sobre a criação de um Clube de Ciência e do envolvimento da comunidade escolar. Seguiu-se o almoço na cantina dos serviços sociais da Faculdade de Economia (polo da Asprela), oferecido pelo Departamento de Engenharia Química da FEUP.

Depois de almoço, o programa continuou com uma sessão de dinâmicas de grupo nos jardins da FEUP, enquanto se procedia ao apuramento das equipas. 'Hora de atomizar no jardim, oh molécula!' foi o nome dado a uma atividade de expressão corporal e oral coordenada por uma equipa de investigadores/as do CIIE - Centro de Investigação e Intervenção Educativas; FPCEUP - Faculdade de Psicologia e Ciências da Educação; UP - Universidade do Porto (Figura 2). Para esta ação contribuíram 10 investigadores e docentes da FPCEUP, sob a orientação da já acima referida Doutora Rita Ruivo Marques e com a colaboração da Professora Isabel Menezes (FPCEUP).



Figura 2 – ‘Hora de atomizar no jardim, oh molécula!’ Atividade de expressão corporal e oral. Exemplo de uma atividade de experimentação e dedução.

Mais uma vez as provas foram particularmente disputadas e com um nível muito elevado. Foram atribuídos Certificados de Participação a todos os alunos. As três primeiras equipas foram distinguidas com Diplomas e simbolicamente com Medalhas de Ouro, Prata e Bronze. As equipas medalhadas com Ouro e Prata seguiram rumo para a final desta competição realizada na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (ver notícia neste fascículo do QUÍMICA). Os resultados apurados foram os seguintes (Figuras 3 a 5):

Medalha de Ouro

Alunos: Ana Laura Costa, Luana Mafalda Passos, João Francisco Martins da Silva

Nome da Equipa: Estrôncias

Escola: Externato Delfim Ferreira – Vila Nova de Famalicão

Professor Acompanhante: Carlos Folhadela



Figura 3 – Entrega da medalha de ouro às “Estrôncias” do Externato Delfim Ferreira – Vila Nova de Famalicão.

Medalha de Prata

Alunos: José Pedro Beja Neves Carneiro Campos, Nara Azevedo Gonçalves, Daniela Filipa Figueiredo Sousa
 Nome da Equipa: Protões
 Escola: Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Carlos Pinto Ferreira – Junqueira / Vila do Conde
 Professor Acompanhante: Margarida Carneiro



Figura 4 – A Dra. Rita R. Marques da organização entrega a medalha de prata aos “Protões” da Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Carlos Pinto Ferreira – Junqueira/Vila do Conde.

Medalha de Bronze

Alunos: Catarina Barriga Santos, Vitor Hugo Babo Teixeira, José Eduardo Teixeira Sousa
 Nome da Equipa: Química LC
 Escola: Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Lousada
 Professor Acompanhante: Paula Cristina Gonçalves Fernandes



Figura 5 – A Dra. Eliana Silva da organização entrega a medalha de bronze à “Química LC” da Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Lousada.

Joaquim L. Faria

Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – FCUP

Uma das provas da Semifinal das Olimpíadas de Química Júnior decorreu no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). A recepção das equipas começou cerca das nove e meia e às dez horas iniciaram-se as provas: a teórica, num anfiteatro, e a prática, distribuída por quatro laboratórios.

Enquanto decorriam as provas, os professores acompanhantes puderam assistir a uma ação de formação. De tarde assistiram todos a uma sessão de experiências onde a “Química” era explicada e interpretada por Luís Belchior. Por fim, a divulgação dos resultados e entrega de prémios!

1.º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos D. Pedro IV – Mindelo. Alunos: Afonso Soares da Costa Resende, Miguel Ângelo Silva Teixeira e Tiago Amorim Ribeiro



2.º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Viana do Castelo. Alunos: Nuno Gabriel Carvalho Carneiro, Gabriel Alberto Mourão Almeida e David Moreira Ferreira

3.º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Flávio Gonçalves. Alunos: Pedro Costa Almeida, Pedro Manuel Pereira Moita Rebelo e Gonçalo Augusto Macedo Santos

Pela comissão organizadora, **Ana Reis**

Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – UMinho

O Departamento de Química da Universidade do Minho e a SPQ organizaram no dia 22 de abril uma semifinal das Olimpíadas de Química Júnior. O evento pretendeu dinamizar o estudo e o ensino da Química nas escolas básicas, despertar interesse por esta ciência, cativar vocações para carreiras científico-tecnológicas entre os alunos dos 8.º e 9.º anos e, também, aproximar as escolas básicas e as universidades. Nesta semifinal participaram 30 equipas de três alunos de diferentes escolas da região. As provas decorreram no anfiteatro da Escola de Ciências e nos laboratórios do Departamento de Química.

Enquanto decorriam as provas os professores acompanhantes assistiram à palestra “*Chemistry world - a ligação química*” proferida pelo Prof. Michael Smith. Após o almoço, os participantes tiveram oportunidade de assistir à palestra “*A Química na Saúde: a aventura de descobrir novos medicamentos*” proferida pela Prof.ª Alice Dias. Após

a palestra ocorreu a tão aguardada divulgação de resultados e atribuição dos prémios. A classificação foi a seguinte:

1.º Classificado - Escola Básica Integrada com Jardim de Infância de S. Martinho do Campo do Concelho de Santo Tirso. Alunos: Beatriz de Sousa Machado, Ana Catarina Ferreira Gomes e João Vitor Martins Ferreira, acompanhados pela professora Paula Cristina Gonçalves Portela.



2.º Classificado - Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Júlio Brandão, do concelho de Vila Nova de Famalicão. Alunos: Ana Carolina Faria da Costa, André Costa Lima e Gonçalo da Silva Pereira Teixeira, acompanhados pela professora Maria de Fátima Ferreira.



3.º Classificado - Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Gualtar, do concelho de Braga, Alunos: Mafalda Queiroga Duarte Bahia Gomes, Madalena Freitas Passos e Manuel José de Castro Carvalho, acompanhados pela professora Leonor Lopes.



Este evento terminou com um lanche convívio entre todos os participantes.

A comissão organizadora: **Maria Manuela Silva, Maria Gabriela Botelho, Maria José Medeiros, Maria Manuela Raposo, Susana Costa e Sílvia Lima**

Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – UTAD

No passado dia 22 de abril teve lugar a 13.ª edição das semifinais das Olimpíadas de Química Júnior na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Este evento foi dinamizado por docentes, investigadores, funcionários e alunos do Departamento de Química e contou com o apoio da Escola de Ciências da Vida e do Ambiente e da Reitoria da UTAD e da Câmara Municipal de Vila Real.

Esta edição reuniu 68 alunos dos 8.º e 9.º anos de 13 escolas de vários concelhos da Região Norte, num total de 23 equipas. As provas consistiram na resolução de questões teóricas, elaboradas a nível nacional, e outras baseadas em observações e manipulações de experiências distribuídas por quatro laboratórios.

No final, foi oferecido o almoço a todos os alunos participantes e professores acompanhantes, ao que se seguiu a cerimónia de distribuição de diplomas de participação e de divulgação dos nomes dos premiados. Os três primeiros lugares foram conquistados pelas seguintes equipas:

1.º Lugar – A equipa "Os bosões", constituída pelos alunos Beatriz Costa Carvalho, Catarina Abreu Felgueiras e João Luís Pinto Paiva Reis Goucho, da Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos D. Manuel de Faria e Sousa, Felgueiras.



2.º Lugar – A equipa "Quânticos", constituída pelos alunos Cláudia Maria Magalhães Moreira, Diogo Tomás Barreira Ribeiro e Ema Margarida Teixeira Rodrigues, da Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos D. Manuel de Faria e Sousa, Felgueiras.



3.º Lugar – A equipa "Cientistas", constituída pelos alunos João Filipe Carvalhais dos Santos Matos, João Pedro Rodrigues Teixeira e Pedro Silva Pereira, do Colégio Salesiano de Poiares.



A comissão organizadora
Paulo Santos, Maria João Carvalho, Ana Margarida Ferreira, Cristina Marques

Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – UAveiro

A edição da Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017, destinada a alunos dos 8.º e 9.º anos de escolaridade, teve lugar no dia 22 de abril no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Participaram 48 equipas num total de 144 alunos concorrentes, acompanhados pelos seus professores.

A sessão de abertura decorreu no Auditório da Reitoria e contou com a presença do Pró-Reitor Prof. Doutor Filipe Teles, do Prof. Doutor Artur Silva, Presidente da SPQ, e do Prof. Doutor Tito Trindade, Diretor do Departamento de Química. Enquanto decorriam as provas, os professores

acompanhantes tiveram a oportunidade de assistir a uma palestra sobre "Biopolímeros de origem marinha como materiais inovadores para o desenvolvimento de dispositivos biomédicos" proferida pelo Dr. João Borges.

A realização desta semifinal, com a participação de um tão elevado número de alunos, só foi possível com o apoio da Reitoria, da SPQ e do grande empenho de docentes, estudantes de graduação e de pós-graduação, assim como dos Núcleos de Estudantes de Química e de Engenharia Química. Este evento teve o patrocínio da Caixa Geral de Depósitos, LaborSpirit e Rotoquímica.

As equipas melhor classificadas foram as seguintes:

1.º lugar - Escola Básica e Secundária Dr. Jaime Magalhães Lima, Esgueira, Aveiro, com os alunos António Miguel Martins, João Pedro Ferreira e Filipe Maia Antão acompanhados pela Professora Maria Leonor Metelo Nunes Rodrigues.



2.º lugar - Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Estarreja, Estarreja, com os alunos Patrícia Varum, Filipa Carvalho e Luís Lopes acompanhados pela Professora Lúcia Salgado.



3.º lugar - Colégio de Nossa Sr.ª da Assunção, Anadia, com os alunos Diogo Coelho Semedo, Hugo Miguel dos Santos e João Pedro de Almeida acompanhados pela Professora Filipa Manuel Coimbra Semedo.



Pela comissão organizadora, **Graça Rocha**

Semifinal Regional das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – UBI

O Departamento de Química da Universidade da Beira Interior associou-se mais uma vez à Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) para a realização da Semifinal Regional das Olimpíadas da Química Júnior 2017. Este evento, dirigido aos alunos dos 8.º e 9.º anos de escolaridade, provenientes de escolas da região, realizou-se no passado dia 22 de abril nas instalações do Departamento de Química. Nesta edição das OQJ participaram 54 alunos, integrados em 18 equipas, acompanhados por 15 professores.

A cerimónia de abertura contou com as presenças da presidente da Faculdade de Ciências, Prof.^a Luísa Amaral e do Presidente do Departamento de Química, Prof. Albertino Figueiredo. A prova de bancada, que constava de um conjunto de questões com base em observação, teve lugar nos laboratórios de aulas do Departamento de Química e a prova teórica decorreu no anfiteatro Pinto Peixoto.

Após a realização das provas, seguiu-se um almoço para convívio entre todos os participantes, procedendo-se, em seguida, à divulgação dos resultados e entrega dos prémios. A grande vencedora este ano foi a Escola Evaristo Nogueira que conseguiu colocar as suas equipas nos três primeiros lugares. De salientar que esta escola ganhou vários prémios em anos anteriores com as equipas que tem trazido,



acompanhadas pela Prof.^a Cristina Albino, tendo o ano passado uma delas ganhado a prova nacional, qualificando-se para a prova internacional. A equipa vencedora deste ano era constituída pelos alunos Diogo Martins, Joana Marques e Telma Boto. O 2.º prémio foi atribuído à equipa de Beatriz Cruz, Eunice Figueiredo e Pedro Cruz enquanto que o 3.º prémio coube a Bernardo Oliveira, Patrícia Martins e Mariana Martins. Nesta edição foi ainda atribuída uma Menção Honrosa à equipa constituída pelos alunos Francisco Fonseca, Mateus Aleixo e José Miguel Mariano, da Escola da Quinta das Palmeiras que vieram acompanhados pela professora Sílvia Gameiro.

A sessão de encerramento contou com a intervenção do vice-Reitor para o Ensino, Prof. João Canavilhas, e com a atuação da Tuna Orquestra Académica Já b'UBI & Tokuskopus, seguindo-se um lanche convívio no Bar do Polo I da Universidade.

A comissão organizadora agradece a participação de todos os alunos e professores do Ensino Básico, assim como a colaboração de docentes, técnicos e alunos do Departamento de Química que permitiram que o evento decorresse da melhor maneira. Este evento teve o patrocínio do Banco Santander Totta e o apoio do Gabinete de Relações Públicas da UBI e da Rotoquímica.

A comissão organizadora:

Lurdes Ciríaco, Maria José Pacheco, Maria Emília Amaral e Maria João Nunes

Semifinal das Olimpíadas de Química Júnior 2017 – Algarve

Na edição das Olimpíadas da Química Júnior 2017 realizada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve (FCTUALg) em 22 de abril participaram 29 equipas oriundas de 16 escolas das regiões do Algarve e Baixo Alentejo. Esta participação corresponde a um aumento considerável no número de equipas e de escolas relativamente à edição anterior.

Para além das provas, as equipas participaram em diversas atividades laboratoriais dinamizadas por alunos do Núcleo de Estudantes de Ciências Farmacêuticas e os professores frequentaram um *workshop* laboratorial.

Os três primeiros lugares foram para:

Medalha de ouro: Escola Básica de 2.º e 3.º Ciclos Infante D. Fernando, Vila Nova de Cacela, Vila Real de Santo António. Alunos: Luís Parra, Rui Cruz e Diogo Lourenço.



Medalha de prata: Escola Básica de 2.º e 3.º Ciclos do Dr. Joaquim Magalhães, Faro. Alunos: Catarina Venâncio, Catarina Lourenço e Raquel Cunha.



Medalha de bronze: Escola Básica de 2.º e 3.º Ciclos João da Rosa, Olhão. Alunos: Madalena Ye, Diana Pereira e Fábio Martins.



Além das medalhas e respetivos certificados, os alunos das equipas vencedoras foram presenteados com livros didáticos sobre ciência oferecidos pela FCTUALg. O balanço final foi bastante positivo, tendo sido para nós uma satisfação imensa ver a alegria das equipas durante as provas, em particular nas atividades experimentais, com um comportamento exemplar em todos os momentos.

Pela comissão organizadora, **Ana Rosa Garcia**

Final das Olimpíadas de Química Júnior 2017

No passado dia 6 de maio decorreu a Final das Olimpíadas de Química Júnior, no Departamento de Química e Bioquímica da FCUP. Cerca das nove e meia começaram a chegar as equipas apuradas e os respectivos docentes, vindas dos mais diversos pontos do país. Notava-se que os estudantes estavam nervosos mas entusiasmados.

Após uma abertura informal, iniciaram-se as provas: a teórica, apresentada em *PowerPoint* num anfiteatro, e a prática, distribuída por quatro laboratórios. Enquanto as provas decorriam os professores acompanhantes puderam assistir à acção “Multimédia na Educação Científica: recursos digitais e espaço de afinidade para professores” da

responsabilidade de Carla Morais, Luciano Moreira e Jorge Mota. As provas acabaram cerca das 12:30, e todos, já mais relaxados, foram almoçar à cantina da FLUP.

De tarde, embora ansiosos por saber os resultados, mostraram-se muito interessados e participativos quer na palestra “Química, filosofia para principiantes e cultura” proferida pelo Prof. João Paiva, quer na sessão de experiências onde a “Química” era explicada e interpretada por Luís Belchior, dois momentos que se complementaram muito bem.

Por fim, a divulgação dos resultados e a entrega de prémios! Foi-lhes transmitido que todos se deviam sentir orgulhosos, não só por terem sido selecionados para a Final mas também porque todos tinham tido uma boa classificação. Como muitas equipas tinham pela frente uma longa viagem, tivemos um pequeno lanche para reforçar as energias e conviver um pouco.

Classificação Final:

1.º Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos de Viana do Castelo: Nuno Carneiro, Gabriel Almeida e David Ferreira. Professora: Manuela Parente.



2.º Escola Básica e Secundária Dr. Jaime Magalhães Lima, Esgueira, Aveiro: António Miguel Martins, João Pedro Ferreira e Filipe Maia Antão. Professora: Maria Leonor Metelo Rodrigues.



3.º Escola Básica dos 2.º e 3.º ciclos D. Manuel Faria e Sousa; Ema Rodrigues, Diogo Ribeiro e Cláudia Moreira. Professor: Pedro Goucho.



Pela comissão organizadora, **Ana Reis**

Final das Olimpíadas de Química+ 2017

A Final das Olimpíadas de Química+ 2017 decorreu na Universidade de Aveiro no dia 20 de maio. As atividades iniciaram-se com uma sessão de abertura informal que contou com a presença do Magnífico Reitor da Universidade, Prof. Doutor Manuel Assunção, do Diretor do Departamento de Química, Prof. Doutor Tito Trindade e do Presidente da SPQ, Prof. Doutor Artur Silva.

Compareceram 25 alunos, que realizaram a prova teórica durante a manhã e a prática durante a tarde. Enquanto os alunos realizavam as provas os professores puderam confraternizar e conhecer o *Campus* da Universidade de Aveiro.



Figura 1 – Durante a execução da prova prática.

Enquanto aguardavam pelos resultados finais, os participantes aproveitaram para conviver e lanchar. A seriação foi complicada pois a grande proximidade nas classificações dos estudantes dificultou muito o trabalho da equipa de correção das provas.

Quando os resultados foram divulgados alguns ficaram mais satisfeitos, como é o caso dos participantes da Escola Básica e Secundária de Ermesinde que arrecadaram o pré-



Figura 2 – Correção das provas por estudantes de pós-graduação do Departamento de Química.

mio da melhor escola bem como a medalha de prata para o Armando Luis Monterroso Gomes Teixeira. A equipa de estudantes e o professor Celso Ferreira estão de parabéns pelo excelente resultado alcançado. Estão igualmente de parabéns os estudantes João Francisco Paulo Morais, aluno da Escola Secundária de Mirandela, e Rosa Rolão Candeias Cubeles Lousan, aluna do Colégio Salesiano Oficinas de S. José, por terem ganhado, respetivamente, as medalhas de ouro e de bronze.

Agradecemos a todos os colaboradores, estudantes e funcionários do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, que garantiram o sucesso deste evento, bem como a todos os participantes e seus professores. Aos vencedores despedimo-nos com um até breve, pois voltarão a estar connosco na preparação para as Olimpíadas Internacionais.

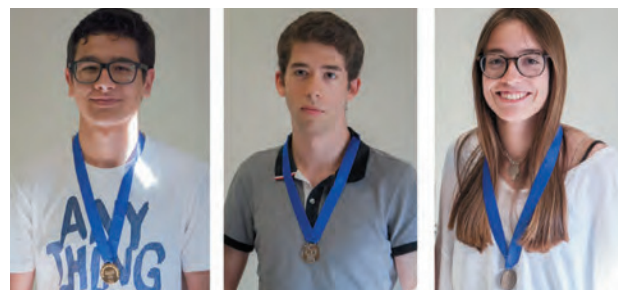


Figura 3 – Os premiados: João Francisco Paulo Morais, Armando Luis Monterroso Gomes Teixeira e Rosa Rolão Candeias Cubeles Lousan.

Pela comissão organizadora,
Diana Pinto



1.º Encontro dos editores dos boletins das sociedades nacionais de Química associadas à ChemPubSoc Europe

Decorreu nos dias 23 e 24 de março, na sede da Wiley-VCH (Weinheim, Alemanha), o 1.º encontro dos Editores dos boletins das sociedades nacionais de Química associadas à ChemPubSoc Europe. A ChemPubSoc Europe é um consórcio que integra várias sociedades nacionais de Química e a Wiley-VCH. Atualmente esta associação engloba 16 sociedades de Química de 15 países europeus (www.chemistryviews.org/view/CPSE.html) e é proprietária de diversas revistas da área da Química. A criação dessa sociedade implicou a extinção de diversas revistas nacionais (incluindo a *Revista Portuguesa de Química*) e a criação de revistas de dimensão europeia. A SPQ é membro fundador da ChemPubSoc Europe.

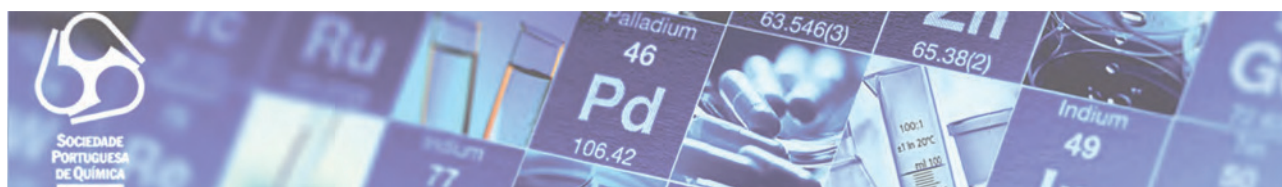
O principal objetivo do encontro era discutir estratégias de cooperação entre as publicações periódicas de cada país e concertar esforços para dar maior visibilidade

à ChemPubSoc Europe. Na verdade todos conhecemos as revistas *Chemistry – A European Journal*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *European Journal of Organic Chemistry*, *ChemBioChem*, *ChemCatChem*, *ChemElectroChem*, *ChemMedChem*, *ChemPhotoChem*, *ChemPhysChem*, *ChemPlusChem*, *ChemSusChem*, *ChemistryOpen* ou *ChemistrySelect* mas muito poucos sabem que elas pertencem à ChemPubSoc Europe. Também poucos sabem que a SPQ é coproprietária destas revistas!

Participaram no encontro os editores dos boletins das Sociedades de Química da Alemanha, Espanha, França, Grécia, Hungria, Itália, Portugal, República Checa e Suíça, bem como vários responsáveis da Wiley-VCH. Apesar de cada boletim ser publicado na sua língua nacional, foram discutidas várias áreas onde a colaboração é possível e pode ser implementada. Da reunião destacou-se a opinião geral de que era importante que cada Sociedade de Química mantivesse o seu boletim na língua nacional pois “**a Química escreve-se (e lê-se) em muitas línguas!**”!



Foto de grupo. Da esquerda para a direita; frente: Dr. Vera Koester e Catharina Goedecke, [ChemViews Magazine/ChemistryViews.org](http://ChemViewsMagazine/ChemistryViews.org); Dr. Symeon Kyriakidis, Χημικά Χρονικά, Grécia; Dr. Eva Wille, Vice-Presidente e Diretora Executiva, Wiley-VCH; meio: Prof. Bohumil Kratochvíl, Chemické listy, República Checa; Prof. Tamás Kiss, Magyar Kémikusok Lapja, Hungria; Dr. Gillian Harvey, Chimia, Suíça; Prof. Ferruccio Trifirò, La Chimica e l'Industria, Itália; Prof. Miguel Sierra, Anales de Química, Espanha; Monika Silz, Gerente de Marketing, Wiley-VCH, Prof. Gilberte Chambaud, L'Actualité Chimique e Presidente da *Société Chimique de France*; David Spichiger, Chimia e Diretor Executivo da *Swiss Chemical Society*, Dr. Augusto Tomé, Química, Portugal; atrás: Karina Partisch, Gerente de Marketing, Wiley-VCH; Dr. Christian Remenyi, Nachrichten aus der Chemie, Alemanha; Dr. Jonathan Faiz, Editor Associado Sênior da *Angewandte Chemie*, Wiley-VCH; Dr. Haymo Ross, Editor-chefe do *European Journal of Organic Chemistry*, Wiley-VCH; Jonas Mattheier, Estagiário, Wiley-VCH; Dr. Neville Compton, Editor-chefe do *Chemistry – A European Journal*, Wiley-VCH; Dr. Peter Göllitz, Editor da *Angewandte Chemie*, Vice-Presidente e Diretor de Publicação, Wiley-VCH. Foto de Dr. Mario Müller, Diretor de Produtos Online, Wiley-VCH.



A Delegação do Porto da SPQ (1978–2017)

Após um longo período de inatividade, a SPQ foi reorganizada e dinamizada graças aos esforços de uma Comissão Instaladora que integrava colegas do IST e da FCUL, eleita em Assembleia Geral em 1975. Em 1977, a SPQ foi dotada de uma sede própria em Lisboa (partilhada com as Sociedades de Física e de Matemática), e foi iniciada a publicação de um Boletim Informativo, distribuído gratuitamente a todos os sócios. Tomaram-se medidas para regularizar a publicação da Revista Portuguesa de Química, e lançaram-se as bases para a sustentabilidade financeira das atividades da SPQ, assente na realização de eventos com interesse para os associados, nomeadamente reuniões científicas e de divulgação da Química [Boletim n.º 1, junho 1977]. Em janeiro de 1978 realizou-se em Lisboa, com grande sucesso, o 1.º Encontro Nacional de Química. Nessa altura foram também eleitos os corpos gerentes nacionais, nomeadamente o Secretário-Geral, Alberto Romão Dias [Boletim n.º 3, março 1978]. Posteriormente realizaram-se as eleições para as três Delegações da SPQ: Norte (com sede no Porto), Centro (com sede em Coimbra) e Sul (com sede em Lisboa). Finalmente, em maio foram eleitos o Presidente (Maria Alzira Almoester Ferreira) e Vice-Presidente (M.A.V. Ribeiro da Silva), ficando assim completa a equipa dirigente da SPQ para o triénio 1978-1981 [Boletim n.º 4, junho 1978].

O primeiro Presidente da Delegação Norte foi o colega Manuel A. V. Ribeiro da Silva, que se manteve no cargo até 1990, ano em que foi substituído por José Luís Figueiredo [Boletim n.º 40, junho 1990]. No período 1978–1990 fizeram ainda parte da Direção da Delegação Norte os colegas: José Alberto Ferreira Gomes, José Luís Costa Lima, Duarte Costa Pereira e Baltazar Romão de Castro, que ocuparam alternadamente os cargos de Secretário e Vogal. De referir que M.A.V. Ribeiro da Silva foi também Presidente da SPQ no período 1986–1989, e Editor da Revista Portuguesa de Química (juntamente com António Varandas) desde 1984 até 1992.

As Delegações tinham bastante autonomia, inclusivamente financeira, uma vez que recebiam as quotas dos seus afiliados. Uma das primeiras tarefas da Delegação Norte foi a organização do 2.º Encontro, que decorreu na Faculdade de Economia da Universidade do Porto de 3 a 5 de janeiro de 1979. Com cerca de 700 participantes, 6 Conferências Plenárias e 287 comunicações (um acréscimo de 87% relativamente ao ano anterior), o 2.º Encontro constituiu uma inegável confirmação da vitalidade da SPQ [Boletim n.º 1, Série II, julho 1979].

Os Encontros tinham então uma periodicidade anual, e eram organizados rotativamente pelas três Delegações. Assim a Delegação Norte organizou também o 5.º Encontro (1982, no Porto), o 8.º (1985, em Braga) e o 10.º (realizado no Porto em 1987, para coincidir com o 75.º aniversário da SPQ).

O 5.º Encontro decorreu também na Faculdade de Economia da UP, de 29 de março a 3 de abril de 1982. Estive-

ram presentes 950 participantes, incluindo 278 espanhóis. Houve 5 lições plenárias, 6 comunicações convidadas e 261 comunicações em painel [Boletim n.º 12, Ano 4, série II, outubro 1982]. Pela primeira vez, foi atribuído o Prémio Ferreira da Silva, instituído pela SPQ para "encorajar a qualidade e quantidade de investigação científica em Portugal no domínio da Química em qualquer das suas áreas" [Boletim n.º 5, Ano 4, série II, janeiro 1981]. O vencedor da primeira edição do Prémio Ferreira da Silva foi o Prof. Jorge Calado, do IST.

O 8.º Encontro decorreu na Universidade do Minho, em Braga, de 9 a 13 de abril de 1985. Contou com 650 participantes, 9 lições plenárias, 32 comunicações convidadas e 209 comunicações em cartaz [Boletim n.º 20, série II, junho 1985].

O 10.º Encontro decorreu na Universidade do Porto de 6 a 11 de abril de 1987, em simultâneo com as comemorações do 75.º Aniversário da SPQ, tendo reunido um total de 561 participantes nacionais e estrangeiros. Contou com 11 lições plenárias, 16 comunicações convidadas e 251 comunicações em painel. [Rev. Port. Quím., Vol. 29, n.º 1–4, 1987].

Os estatutos da SPQ previam também a criação de Divisões temáticas. A primeira foi a Divisão de Educação, que desenvolveu atividade relevante, nomeadamente no âmbito na Delegação Norte, onde foi dinamizada pelos colegas Duarte Costa Pereira e Carlos Corrêa ("Experiências de Salão"). [Cf. Boletins de dezembro 1979, março 1980 e janeiro 1981]. Em 1982 foi criada na Delegação Norte a Divisão de Química Analítica, na sequência de uma proposta para constituir um Grupo de Cromatografia, apresentada por José Luís Figueiredo. A Direção desta Divisão foi entregue a José Luís Figueiredo (FEUP), António Fernando Silva (FCUP) e Alfredo Sá Almeida (UNICER) [Boletim n.º 12, Ano 4, série II, outubro 1982]. Esta Divisão promoveu um debate sobre *Química Analítica na Indústria* no dia 21 de outubro de 1983, integrado nas atividades do 6.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química (Aveiro 18–21 de outubro de 1983). As comunicações convidadas então apresentadas, focando três tópicos considerados de grande relevância (automação da análise laboratorial; interação entre o laboratório da empresa e o laboratório exterior; formação profissional no setor da Química Analítica) foram publicadas na *Rev. Port. Quím.*, 25 (n.º 3–4), 1983 (páginas 125–137).

Em 14 de janeiro de 1984, foi recebida na Faculdade de Ciências da U. Porto uma delegação do Colégio Oficial de Químicos da Galiza/Associação Nacional de Químicos de Espanha (Delegação da Galiza), com o intuito de promover o intercâmbio científico e técnico com a SPQ. Estiveram presentes nesta 1.ª reunião, entre outros colegas, Pelayo Rubido Muñiz, Juan Vieites Baptista de Sousa e José Maria Varela Cardama, por parte do Colégio; e Manuel A.V. Ribeiro da Silva, José Luís Costa Lima, Duarte Costa Pereira e José Luís Figueiredo pela Delegação Norte da SPQ.

Em 18 de fevereiro realizou-se uma segunda reunião na sede do Colégio Oficial de Químicos da Galiza, em Vigo. Em resultado destes contactos, foi decidido organizar anualmente um Encontro temático, alternadamente na Galiza e na Região Norte. Note-se que estes eventos foram inseridos inicialmente nas atividades da Divisão de Química Analítica, conforme notícia publicada na *Rev. Port. Quím.*, 26 (n.º 1) 1984.

O 1.º Encontro Galego-Português de Química realizou-se em Santiago de Compostela, de 14 a 16 de novembro de 1985, sobre o tema “Águas naturais e residuais”. O êxito deste primeiro Encontro, traduzido numa participação muito significativa e entusiástica de químicos da Galiza e do Norte de Portugal, confirmou a pertinência da decisão tomada e justificou amplamente a continuação deste evento.

Entretanto, foram aprovados novos Estatutos da SPQ em janeiro de 1992. Foram criadas Delegações em Aveiro e Braga, além das Delegações do Porto, Coimbra e Lisboa, que sucederam às três anteriormente existentes (Norte, Centro e Sul). As Delegações perderam a sua autonomia financeira, uma vez que as quotas dos associados passaram a ser recebidas diretamente na Sede da SPQ. Em julho de 1992, José Luís Figueiredo foi eleito Presidente da Delegação do Porto [Boletim n.º 47, 1992], e manteve-se nesta função até 2007, ano em que foi eleito Presidente da SPQ [Boletim n.º 104, março 2007].

Após alguns contactos em 1992, a Delegação do Porto colaborou com a Associação Industrial Portuense (AIP) aquando da realização da QUIMITEC'94 – 1.ª feira de Química Aplicada, do Plástico e da Borracha, tendo organizado uma série de palestras no âmbito da Feira, bem como uma demonstração de *software* educativo de Química no stand da SPQ. Na sequência destas atividades, a Delegação do Porto promoveu a celebração de um Protocolo de Co-

operação entre a Associação Industrial Portuense (AIP) e a SPQ, tendo como objetivo a realização de exposições periódicas no âmbito da Indústria Química, que foi assinado em 1995. Em consequência, a SPQ (Delegação do Porto) apoiou a realização da QUIMITEC'96, que decorreu de 27 a 30 de novembro de 1996, em simultâneo com o 10.º Encontro Luso-Galego de Química. Este Protocolo permitiu que os Encontros Luso-Galegos de Química de 1996 e de 1998 fossem realizados na Exponor – Feira Internacional do Porto, em Leça da Palmeira, em condições muito vantajosas. A colaboração com a AIP mereceu a atribuição de um Diploma de Prestígio, entregue à SPQ em 10 de maio de 1997, por ocasião do 10.º aniversário da Exponor [Boletim n.º 67, dezembro 1997].

Os Encontros Luso-Galegos de Química realizaram-se ininterruptamente desde 1985 até 2001, tendo passado a encontros generalistas de Química (em vez de Encontros temáticos) a partir de 1996. Estes Encontros constituíram um exemplo ímpar de colaboração entre os químicos da Galiza e do Norte de Portugal, e foram uma marca distintiva das atividades da Delegação do Porto da SPQ. Uma listagem dos primeiros 15 Encontros Luso-Galegos foi publicada no Boletim da SPQ n.º 87 (2002) 16–17, juntamente com uma nota explicativa dos motivos que então levaram a Delegação do Porto a suspender esta atividade. Em dezembro de 2004 deram-se os primeiros passos para normalizar as relações com o Colégio de Químicos da Galiza, no decurso de uma reunião com o Decano José António Rodríguez Vázquez (Catedrático da Universidade de Vigo, que em 1984 tinha sido o mentor da colaboração Galego-Portuguesa). No entanto, a decisão de reiniciar a organização dos Encontros Luso-Galegos de Química só foi tomada em abril de 2009, após reunião no Porto com a Direção do Colégio de Químicos da Galiza, liderada pelo Decano António Macho Senra.



Figura 1 – Sessão inaugural do 2.º Encontro Luso-Galego de Química na FCUP (20 de novembro de 1986). Da esquerda para a direita: José Luís Costa Lima, José Luís Figueiredo, José Luís Negro (Presidente da ANQUE), Francisco Carvalho Guerra (Vice-Reitor da UP), Juan Vieites Baptista de Sousa (Colégio Oficial de Químicos de Galicia), Manuel Ribeiro da Silva (Presidente da SPQ e da Delegação Norte), Alberto Roque da Silva.

Cabe aqui recordar o nome dos colegas da Delegação do Porto que ao longo destes anos estiveram envolvidos na organização (i.e., na Comissão Diretiva) dos Encontros Luso-Galegos de Química: José Luís Costa Lima, Manuel A.V. Ribeiro da Silva, José Luís Figueiredo, Alberto Roque da Silva, Aquiles Barros, Baltazar de Castro e Joaquim Faria.

A Delegação do Porto voltou a assumir a organização do Encontro Nacional de Química em 1996. O XV Encontro (22 a 25 de maio) decorreu no Seminário de Vilar, no Porto, onde se reuniram 589 participantes. O Programa do Encontro incluiu 5 lições plenárias, 15 comunicações convidadas, 4 comunicações orais e 255 comunicações em painel. Incluiu também um debate sobre Química e Ensino com 4 comunicações convidadas, e 12 Sessões Didáticas sobre técnicas e equipamentos, a cargo das empresas patrocinadoras do Encontro.

Em 1991 foi criada a Divisão de Catálise da SPQ, dinamizada a partir da Delegação do Porto, que também se encarregou de organizar o 5.º Encontro (Leiria, 18 e 19 de maio 2001). A partir de 2002, esta Divisão passou a designar-se por “Divisão de Catálise e Materiais Porosos” (DCMP). O *perfil* da DCMP foi recentemente publicado na revista *ChemCatChem* 9 (2017) 902–903 (DOI: 10.1002/cctc.201700268).

Aquando da realização do XV Simpósio Ibero-americano de Catálise (Córdoba, Argentina, setembro de 1996), a Divisão de Catálise e a Delegação do Porto da SPQ apresentaram uma candidatura para organizar o Simpósio do ano 2000, que foi aprovada.

O Simpósio Ibero-americano de Catálise tem vindo a realizar-se bianualmente desde 1968, e constitui o principal fórum de encontro e debate de cientistas e investigadores dos países Ibero-americanos no domínio da Catálise. Já se tinha realizado em Portugal por duas vezes, em 1976 (V

Simpósio, Lisboa, 25–30 de julho) e em 1984 (IX Simpósio, Lisboa, 16–21 de julho). O XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise decorreu no Seminário de Vilar, no Porto, de 16 a 21 de julho 2000, e foi pela primeira vez organizado sob a égide da Federação Ibero-americana das Sociedades de Catálise (FISOCAT), e também pela primeira vez no âmbito da SPQ, tendo sido um dos eventos mais mediáticos jamais organizados pela Delegação do Porto. O Programa contou com 4 lições plenárias, 6 comunicações convidadas, e 407 trabalhos científicos (comunicações orais e em painel). Estiveram presentes 318 participantes, além dos membros das Comissões e convidados. Refira-se, a propósito, que o Congresso Ibero-americano de Catálise (designação adotada a partir de 2010) regressa a Portugal em setembro de 2018 para a sua 26.ª edição, no ano em que se celebra o seu 50.º aniversário.

Em 2004, a Delegação do Porto organizou a XXIX Reunião Ibérica de Adsorção, que decorreu nas instalações da Faculdade de Ciências da UP de 15 a 17 de setembro tendo reunido 88 participantes [Boletim n.º 95, dezembro 2014]. O Programa incluiu 2 Plenárias, 24 comunicações orais e 68 comunicações em painel. O historial deste evento remonta ao ano de 1976, em que se celebrou a “I Reunión Nacional de los Grupos de Trabajo Relacionados con la Investigación en el Campo de la Adsorción”, na Universidade de Granada. Na III Reunión, celebrada em Oviedo em 1978, participou já uma numerosa delegação portuguesa, o que motivou a posterior mudança de nome para “Reunión Ibérica de Adsorção”. Celebraram-se em Portugal a V Reunião (Lisboa, 1980), a X (Porto, 1985), a XVIII (Lisboa, 1993), a XXIII (Évora, 1998), a XXIX (Porto, 2004), a XXXV (Lisboa, 2010) e a 40.ª (Évora, 2016).

Ainda em 2004, foi aprovada pela UE a rede europeia de Catálise Aplicada (“ACENET” ERA-Net) em que a Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) participou,



Figura 2 – Mesa da Assembleia Geral da FISOCAT, que decorreu durante o XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise, Porto, 20 de julho de 2000.



Figura 3 – Comité Executivo da FISCOAT, ano 2000. Da esquerda para a direita: Dilson Cardoso (Brasil), Vicente Cortés (Espanha), Carlos Apes-teguia (Argentina), Mireya Goldwasser (Venezuela) e José Luís Figuei-redo (Portugal).

juntamente com outros organismos responsáveis pelo financiamento da investigação em nove países europeus (Holanda, Alemanha, França, Polónia, Portugal, Itália, Grécia, Espanha e Reino Unido). José Luís Figueiredo foi o delegado da FCT no Conselho Executivo desta ERA-Net. O 1.º *Curso Integrado de Catálise*, organizado em 2006 pela Divisão de Catálise e Materiais Porosos e pela Delegação do Porto da SPQ, em colaboração com as Universidades de Coimbra, Porto, Aveiro, Lisboa (UTL e UNL) e Évora, e quatro empresas industriais (CIRES, GALP Energia, Quimigal, Hovione), foi estruturado de acordo com as diretrizes propostas pela ACENET no sentido de oferecer aos alunos de pós-graduação e doutoramento um programa de ensino abrangente no domínio da Catálise Aplicada. O Curso foi implementado segundo o modelo alemão: os alunos inscritos reuniam-se com os docentes do Curso num mesmo local (neste caso, no Departamento de Química da Universidade de Coimbra) todas as sextas-feiras durante várias semanas, onde recebiam formação abrangendo as várias vertentes da Catálise: heterogénea, homogénea, enzimática, fotocatálise e electrocatálise. Três sessões, dedicadas aos métodos de caracterização e ensaio de catalisadores, decorreram em Aveiro (Departamento de Química), Porto (CEMUP) e Lisboa (IST). No final foi realizado um Simpósio no IST, para o qual foram convidados

vários cientistas estrangeiros. O Curso, que decorreu de 21 de abril a 30 de junho de 2006 e foi frequentado por 50 alunos provenientes de várias Universidades e Institutos Politécnicos, constituiu um enorme êxito, e foi uma das atividades mais gratificantes realizadas (e parcialmente financiada) pela Delegação do Porto da SPQ [Boletim n.º 101, junho 2006]. As lições do Curso foram posteriormente coligidas e publicadas em livro [“Catalysis from theory to application”, J.L. Figueiredo, M.M. Pereira, J. Faria (eds.) Coimbra University Press, 2008].

De janeiro de 2007 a janeiro de 2010, a Presidência da Delegação do Porto foi assumida por Joaquim Luís Faria (Vogais: Manuel Fernando Pereira, FEUP e João Paiva, FCUP).

Em 2007 foi estabelecido um acordo com a FEUP em que esta era a morada oficial da Delegação do Porto, e em 2009 foi estabelecido outro protocolo com a Biblioteca da FEUP para a guarda das revistas em papel da *ChemPubSoc* atribuídas à Delegação do Porto: *EurJOC*, *EurJIC*, *Chemistry – A European Journal*, *Chemistry – An Asian Journal*, *ChemBioChem*, *ChemMedChem*, *ChemCatChem* e *ChemPhysChem*.

A Delegação do Porto foi novamente encarregada de organizar o Encontro Nacional de Química em 2008. O XXI Encontro, dedicado à “Química e Inovação”, decorreu nas instalações da FEUP de 11 a 13 de junho, e congregou 380 participantes. Além das lições correspondentes ao Prémio Ferreira da Silva e Medalha Vicente Seabra, o Programa incluiu 4 lições plenárias, 22 comunicações convidadas, 22 comunicações orais e 240 comunicações em painel, além de 3 *workshops* e um debate, vocacionados para o ensino da Química nas Escolas. Durante este Encontro foi assinado um Protocolo de Cooperação entre a SPQ e a RSEQ (*Real Sociedad Española de Química*), que em particular instituiu um prémio anual (Prémio Luso-Espanhol de Química), que posteriormente recebeu a designação de Conferência Lourenço–Madinaveitia, para recordar dois químicos notáveis: Agostinho Vicente Lourenço (1822-1893) e Antonio San Quintín Madinaveitia y Tabuyo (1890–1974).

A Presidência da Delegação do Porto foi assumida por José Luís Costa Lima (Vogais: Joaquim Luís Faria, FEUP e Baltazar Castro, FCUP) de janeiro de 2010 a novembro de 2013, e no triénio seguinte foi novamente assumida por Joaquim Luís Faria (Vogais: Paula Andrade FFUP, Pedro Fernandes, FCUP).

Tendo sido reatadas em 2009 as relações entre a Delegação do Porto e o Colégio de Químicos da Galiza, retomou-se a organização dos Encontros Luso-Galegos de Química. O 16.º Encontro decorreu na Universidade de Aveiro de 10 a 12 de novembro de 2010, e desde então este evento tem vindo a realizar-se anualmente (Pontevedra, 2011; Vila Real, 2012; Vigo, 2013; Porto, 2014; Pontevedra 2015; Bragança, 2016). Em novembro de 2017 terá lugar o 23.º Encontro, no Ferrol.

Em 2011, a Delegação do Porto colaborou no programa de eventos dedicados ao Ano Internacional da Química [Boletim n.º 123, dezembro 2011]. Além disso, desde esse ano tem participado ativamente em outras iniciativas, como por exemplo a “Noite dos Investigadores.”

Em 2012, sob os auspícios da Delegação do Porto, realizou-se um dos mais importantes congressos em quí-

mica solar e fotocatalise, o *7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications*. Não foi por acaso que três das mais relevantes revistas internacionais de ciência (*Catalysis Today*, *Chemical Engineering Journal* e *Photochemical & Photobiological Sciences*) aceitaram incluir no seu plano de publicações contribuições selecionadas deste congresso. Foi um evento de 4 dias realizado no requintado Hotel Ipanema Park, no Porto, com um programa científico e social ao melhor nível, que ainda hoje é uma referência e perdura na memória de todos os que nele participaram.

Desde 2013 que as Olimpíadas de Química Jr. passaram a realizar-se também na FEUP (além da tradicional realização na FCUP) e a ser apoiadas mais ativamente pela Delegação do Porto, permitindo mais que duplicar o número de escolas participantes. Foi também dada maior atenção a realizações estudantis no âmbito da Universidade do Porto, nomeadamente as Jornadas do Departamento de Engenharia Química realizadas pelo Núcleo de Estudantes de Engenharia Química (NEEQ).

Em 2015, um grupo de sócios da SPQ propôs a criação do Grupo do Carbono, que foi aprovado pela Direção Nacional. Desde então, a Delegação do Porto tem vindo a dinamizar as atividades do Grupo, e vai organizar a 1.^a Reunião do Grupo do Carbono no Porto, nos dias 12 e 13 de junho de 2017 (<http://1rgc.eventos.chemistry.pt/>).

Em dezembro de 2016 foi eleito para a Presidência da Delegação do Porto o colega Victor Freitas, da FCUP (Vogais: Adrián Silva, FEUP e Alberto Araújo, FFUP).

Ao longo dos últimos 40 anos, a Delegação do Porto da SPQ manteve uma atividade intensa e continuada, tendo sido responsável pela criação e dinamização das Divisões de Química Analítica e de Catálise, e mais recentemente, do Grupo do Carbono; pela organização de numerosos eventos científicos, com destaque para os Encontros Luso-Galegos de Química (1985–2017), para o XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise (2000), para o Curso Integrado de Catálise (2006) e para o *7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications* (2012); e participando em diversas outras atividades da SPQ, nomeadamente na Divisão de Educação e nas Olimpíadas da Química. Tudo isto só foi possível graças à dedicada colaboração de um (relativamente pequeno) grupo de sócios que deram o melhor do seu esforço em prol da SPQ, e da Química em geral.

José Luís Figueiredo

Nota do editor: O texto original do autor foi convertido para a grafia do Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa de 1990, em estrito cumprimento das normas editoriais do QUÍMICA.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Heptaceno isolado e caracterizado

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos contendo um arranjo retilíneo de anéis de benzeno fundidos constituem uma classe de compostos com um papel importante na área da eletrónica molecular. Em particular, o tetraceno, o pentaceno e seus derivados têm sido usados com sucesso em dispositivos fotovoltaicos, OLEDs e transístores. No entanto, moléculas maiores que o pentaceno são difíceis de manipular devido à sua instabilidade e baixa solubilidade. De facto, apenas a série de moléculas até ao hexaceno foram isoladas puras no estado sólido.

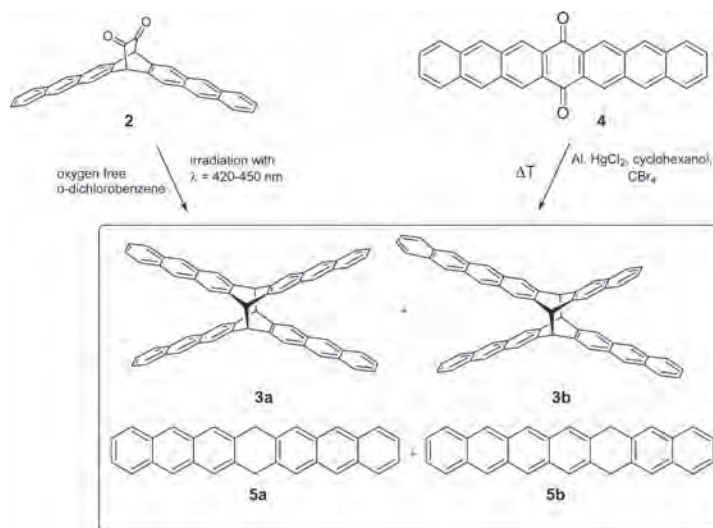
O heptaceno manteve-se elusivo até à obtenção de provas inequívocas da sua existência num artigo publicado por Mondal *et al.* em 2006 em que conseguiram sintetizar e estabilizar a molécula durante algumas horas numa matriz de PMMA. Recentemente, uma equipa de investigadores alemães e americanos mostrou que o heptaceno pode ser obtido através da reação de clivagem do seu dímero no estado sólido a temperaturas elevadas. A monitorização por RMN de ¹³C no estado sólido mostrou que o heptaceno sofre uma reação de ciclodimerização originando lentamente o seu dímero. No entanto, o seu tempo de meia-vida é de várias semanas à temperatura ambiente. Foi possível ainda demonstrar a possibilidade de obtenção de filmes finos de heptaceno por deposição de vapor.

Fontes:

Molecular Tweezers for C₆₀, http://www.chemistryviews.org/details/news/10015341/Molecular_Tweezers_for_C60.html (Acedido em 10/11/2016)

G. Bastien, P. I. Dron, M. Vincent, D. Canevet, M. Allain, S. Goeb, M. Sallé. **C₆₀ Recognition from Extended Tetrathiafulvalene Bis-acetylide Platinum(II) Complexes.** *Org. Lett.* **18** (2016) 5856–5859. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02915

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



Da fluorescência imediata à fluorescência retardada

Tiago Palmeira e Mário Nuno Berberan e Santos*

*berberan@tecnico.ulisboa.pt

From prompt to delayed fluorescence – *The efficiency of emission of a photon by a molecule in a given excited state depends on the various radiative and nonradiative transition probabilities of that state. There are three molecular luminescence processes: prompt fluorescence, phosphorescence, and delayed fluorescence. Prompt fluorescence is the most common of the three. Phosphorescence can, in many cases, be observed at low temperatures (for instance 77 K). Delayed fluorescence, on the other hand, is quite rare. With characteristics analogous to those of prompt fluorescence and phosphorescence, delayed fluorescence is a unique phenomenon, which can have three origins: thermal activation, triplet-triplet annihilation and charge recombination. In this paper, we discuss the characteristics and the history of delayed fluorescence by thermal activation, which is currently an important process in the area of luminescence applications.*

A eficiência de emissão de um fóton por uma molécula num dado estado excitado, depende das várias probabilidades de transição radiativas e não radiativas desse estado. Existem três processos de luminescência molecular: fluorescência imediata, fosforescência, e fluorescência retardada. A fluorescência imediata é, dos processos referidos, o que mais facilmente pode ser observado. Por sua vez, a fosforescência pode, normalmente, ser detetada a baixas temperaturas (por exemplo 77 K). A fluorescência retardada é o processo menos vulgar. Com características da fluorescência imediata e da fosforescência, a fluorescência retardada é um fenómeno singular, que pode ter três origens: ativação térmica, aniquilação tripleto–tripleto e recombinação de cargas. Neste artigo, discutem-se as características e a história da fluorescência retardada por ativação térmica que é, atualmente, um processo importante nas aplicações da luminescência.

1. Introdução

Designa-se por luminescência a emissão espontânea de luz por uma substância que não se encontra a uma temperatura elevada (nesse caso seria radiação térmica), sendo vulgarmente designada por “luz fria” [1–3]. O termo luminescência foi introduzido em 1888 pelo físico Eilhard Wiedemann (Figura 1) após verificar que a densidade de energia da emissão de luz de uma certa substância, por unidade de comprimento de onda, era superior à que resulta da radiação térmica, dada pela lei de Kirchhoff, para a mesma temperatura [3–5]. Cada fenómeno de luminescência pode ser classificado em várias categorias de acordo com o modo de excitação utilizado (fotoluminescência, eletroluminescência, quimioluminescência, etc.). Os dois processos radiativos elementares mais importantes são a fluorescência imediata e a fosforescência. Um terceiro processo emissivo, menos comum, que apresenta características dos dois fenómenos referidos e pelo qual, recentemente, tem sido demonstrado um grande interesse, é a fluorescência retardada [2,6]. Há vários tipos de fluorescência retardada, de acordo com o processo que lhe dá origem [7]: na fluorescência retardada por ativação térmica (TADF, do inglês *thermally activated delayed fluorescence*), o estado singuleto é populado por ativação térmica do estado tripleto; na fluorescência retardada por aniquilação tripleto–tripleto (TTA, do inglês *triplet–triplet annihilation*), o estado singuleto é populado pela interação de duas moléculas idênticas no estado tripleto; finalmente, na fluorescência por recombinação de cargas, o estado singuleto é populado por recombinação catião–elétrão. Destes três processos de fluorescência retardada o que ocorre por ativação térmica é o mais

importante pelas suas aplicações: sensores de temperatura e oxigénio e, principalmente, díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light emitting diode*).

Neste artigo apresenta-se a TADF numa perspetiva histórica e discute-se este processo, com menção dos aspetos físicos e das diferentes aplicações, dando especial atenção aos OLEDs de 3.^a geração.

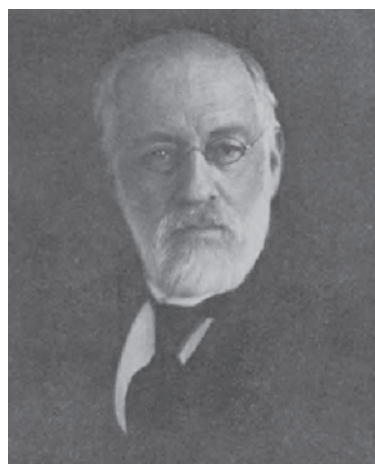


Figura 1 – Eilhard Wiedemann (1852–1928) [97].

2. Perspetiva histórica da TADF

Até meados do século XX, a distinção entre fluorescência e fosforescência/TADF era feita com base na duração da emissão após o fim da excitação: a fluorescência cessava imediatamente com o fim da excitação, enquanto que a fosforescência/TADF durava algum tempo após o fim da

excitação [8,9]. No que diz respeito ao processo da TADF, a sua identificação e entendimento eram mais complexos. Com os equipamentos atuais é fácil identificar a TADF enquanto tal. No entanto, o facto de a emissão ocorrer na zona espectral da fluorescência, conjugado com um tempo de vida longo, semelhante ao da fosforescência, criou, durante vários anos, alguma confusão [8–10]. Em literatura anterior a 1961 encontra-se frequentemente a TADF designada por fosforescência, fosforescência à temperatura ambiente ou fosforescência alfa. Por sua vez, a fosforescência também é designada por fosforescência de baixa temperatura, fosforescência beta ou fluorescência de longa duração [10–12]. A confusão de terminologias utilizadas tem, possivelmente, origem nos tempos de vida longos das emissões e na ausência de discriminação espectral e, por isso, era comum em estudos em que os três processos se verificavam. O primeiro investigador a observar estes três processos em simultâneo terá sido Eilhard Wiedemann, em finais do século XIX. Wiedemann contribuiu de forma muito importante para o entendimento da luminescência e, designadamente, da fosforescência. No seu artigo mais conhecido, publicado em 1888, Wiedemann descreve a transformação da fluorescência (com um tempo de vida curto) em fosforescência (com um tempo de vida longo), pela adição de gelatina, interpretando esta mudança como resultado da redução da mobilidade das moléculas [4]. Tal interpretação, apesar de não ser totalmente correta, foi aceite por mais de 40 anos. Francis Perrin (1926) e Vavilov e Levshin (1926), após os estudos dos tempos de vida de luminescência de sais de urânio, contestaram a interpretação de Wiedemann [13,14]. Em 1892, seguindo a mesma ideia, Wiedemann publica um artigo (que poderá ser o primeiro artigo onde a observação de TADF é descrita, embora sem ser identificada enquanto tal) em que estuda a luminescência da eosina numa matriz sólida de gelatina, a altas temperaturas [15]. Utilizando um fosforoscópio construído por si, Wiedemann observa uma componente emissiva longa na zona do verde, cujo tempo de vida diminui com a temperatura, e que desaparece por completo a 200 °C. De facto, para a eosina (em glicerol, por exemplo) a emissão de fluorescência ocorre no verde e a emissão de fosforescência no laranja. Mais tarde, em 1895, em colaboração com Gerhard C. Schmidt, Wiedemann publica vários artigos, onde estuda

a fosforescência de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvidos em meios viscosos e sólidos [16,17]. Desde o final do século XIX, até aos anos 20 do século XX, vários cientistas, nomeadamente James Dewar, Eugene Goldstein, Józef v. Kowalski e Erich Tiede contribuíram de forma importante para o estudo da fosforescência de corantes a baixas temperaturas [18–22].

Após a observação pioneira de Wiedemann (1892), Schmidt (1921), no decurso de estudos da luminescência de corantes orgânicos em solução e em meio sólido, observou que a cor da emissão da fluorescência dos corantes em solução era semelhante à cor da emissão de “fosforescência” (sendo a designação atual TADF) dos mesmos corantes, em meio sólido [23]. Três anos mais tarde, em 1924, Francis Perrin (Figura 2), estuda o efeito da concentração nos tempos de vida de fosforescência de corantes (eosina, eritrosina e rodamina) em soluções viscosas [24]. Um ano mais tarde, o seu pai, Jean Perrin (1925), introduz pela primeira vez o termo “fluorescência retardada” para designar uma emissão de duração semelhante à da fosforescência [25]. Em 1926, Peter Pringsheim (Figura 3) e Sergei Vavilov (Figura 4), publicaram um estudo sobre a polarização da luminescência de corantes em solução e matrizes sólidas, onde observam o aparecimento de uma emissão de “fosforescência” (designação atual: TADF) com algumas características semelhantes à da fluorescência (mesma polarização e mesma zona espectral), mas com um tempo de vida longo [26]. No entanto, é em 1929 que Francis Perrin publica o que consideramos ser um dos mais importantes estudos pioneiros da luminescência molecular: a sua dissertação de doutoramento. Nesse documento, Perrin apresenta a primeira distinção teórica entre a fluorescência e a fosforescência, ao propor um diagrama de estados eletrónicos (Figura 5), baseado na ideia de que uma molécula pode passar do estado emissivo (F) para um estado de menor energia, designado metastável (M). Quanto ao mecanismo da fluorescência retardada, Perrin propõe que a emissão de TADF ocorre após a transição oposta, do estado metastável para o estado emissivo, por ativação térmica [27]. Pouco depois (1930), Simone Boudin publica um estudo detalhado da fosforescência da eosina em glicerol, seguindo a interpretação de Perrin, de 1924 [28]. O artigo de Boudin é referido no livro de Cecil Parker, *Photoluminescence of Solutions* (1968),



Figura 2 – Francis Perrin (1901–1992) [2].

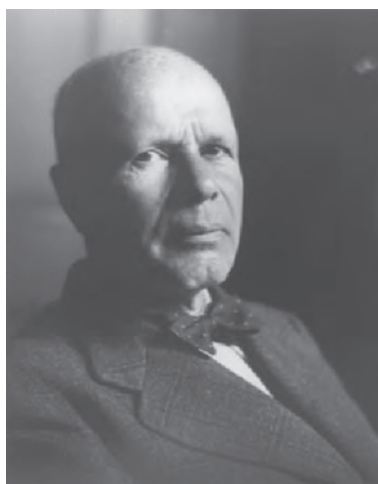


Figura 3 – Peter Pringsheim (1881–1963) [98].

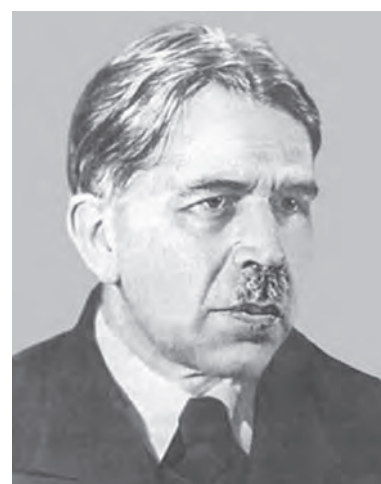


Figura 4 – Sergei Vavilov (1891–1951) [99].

como o primeiro artigo onde é observada a TADF [6]. Esta atribuição de prioridade, não está, como se viu, correta.

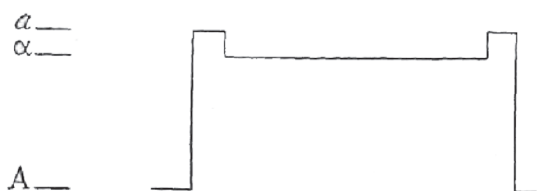


Figura 5 – Diagrama de estados e transições eletrônicas, proposto por Perrin, em 1929 [27]. A – Estado Fundamental, a – Estado Emissivo e α – Estado Metastável.

Em 1933, Alexander Jablonski (Figura 6) publica uma nota importante, na revista *Nature*, onde apresenta um diagrama de estados eletrônicos (ver Figura 7) que generaliza o de Perrin [29]. Tendo como base os trabalhos publicados por Hans Kautsky e colaboradores, entre 1931 e 1932, acerca do efeito do oxigênio na fluorescência de corantes [30,31], Jablonski propõe este diagrama para explicar os vários processos radiativos observados em corantes orgânicos. É de sublinhar que o esquema apresentado por Jablonski é muito semelhante ao de Perrin (1929). A grande diferença entre os dois esquemas, apresentados nas Figuras 5 e 7, é a seguinte: Jablonski considera que a emissão de fosforescência tem como origem o estado metastável. No artigo publicado em 1935, onde continua as ideias expostas no artigo de 1933, Jablonski sugere um tratamento semiquantitativo do efeito da temperatura no quociente das intensidades da fosforescência e da TADF, que permitiria obter uma energia de ativação (a partir do fator de Boltzmann) que corresponde à diferença energética entre os estados F e M (atualmente designada por ΔE_{ST}), ver Figura 7 [32]. Em 1936, Levshin e Vinokurov demonstraram que os tempos de vida da TADF e da fosforescência da fluoresceína em ácido bórico eram idênticos [33]. Este resultado foi uma das primeiras evidências de que a desativação do estado metastável podia ocorrer por dois processos distintos, mas relacionados.

A confirmação experimental do tratamento exposto por Jablonski em 1935, só ocorre na década de 40, com Gilbert Lewis (Figura 8), David Lipkin e Theodore Magel (1941) [34]. Neste trabalho, Lewis, Lipkin e Magel utilizam o mesmo sistema de Levshin e Vinokurov, a fluoresceína dissolvida em ácido bórico, e medem os espectros de absorção, de luminescência (a diferentes temperaturas) e os tempos de vida de fosforescência e da TADF. A partir destes dados experimentais, constroem um diagrama semelhante ao de Jablonski (ver Figura 9) e conseguem determinar o ΔE_{ST} para a fluoresceína (usando as energias correspondentes aos máximos de emissão da TADF e da fosforescência – valores espectroscópicos – e através da variação da constante de velocidade da TADF com a temperatura) e confirmar que a relação de Jablonski, permitindo determinar a energia de ativação, estava essencialmente correta. Nesta altura, a natureza do estado metastável ainda era desconhecida. Em 1943, A. Terenin [35] considerou que o estado tripleto era o responsável pela fosforescência de moléculas aromáticas. Esta atribuição foi, em 1944, confirmada por Lewis e Michael Kasha [36], que apresentaram evidências de que a fosforescência tinha origem no estado tripleto, ao



Figura 6 – Alexander Jablonski (1898–1980), adaptado de [100].

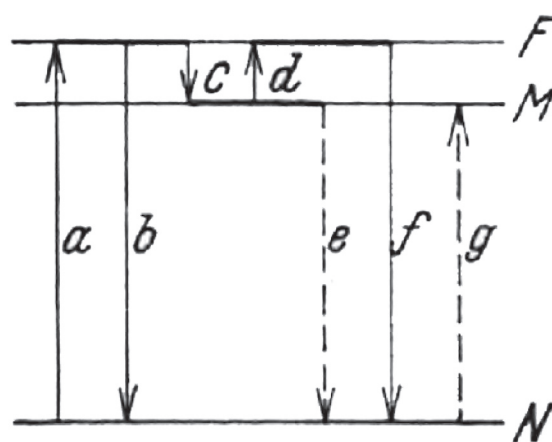


Figura 7 – Diagrama de estados e transições eletrônicas, proposto por A. Jablonski, em 1933 [29]. F – Estado Fluorescente, M – Estado Metastável, N – Estado Normal, a – absorção, b – fluorescência, c – transição F→M, d – excitação térmica, e – fosforescência, f – fosforescência (designação atual: fluorescência retardada) e g – Absorção M←N.



Figura 8 – Gilbert N. Lewis (1875–1946) [101].

estudar a energia das bandas da fosforescência de várias moléculas orgânicas. É também neste trabalho que Lewis e Kasha referem a investigação detalhada das propriedades do tripleto. Um ano depois, em 1945, Lewis e Calvin [37], apresentam evidência experimental para a fotossusceptibi-

lidade magnética do tripleto, enquanto que Lewis e Kasha [38], publicam os espectros de absorção para o estado tripleto (transição $T_1 \leftarrow S_0$).

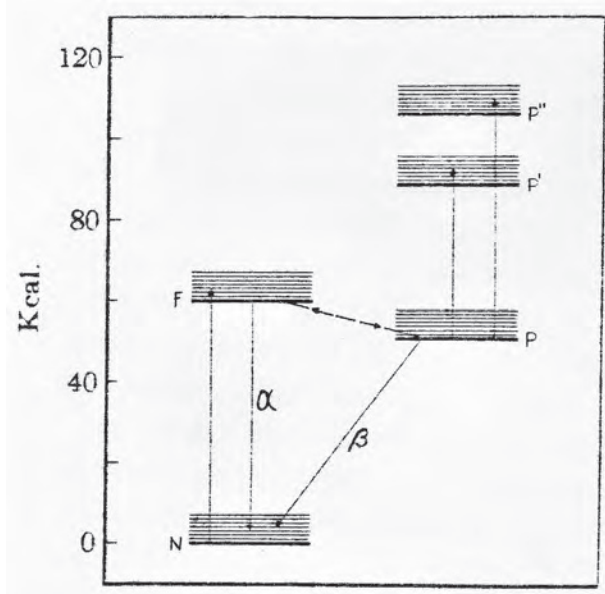


Figura 9 – Diagrama de estados e transições eletrônicas da fluoresceína em ácido bórico, proposto por Lewis, Lipkin e Magel [34]. F – Estado Fluorescente, P – Estado Fosforescente, N – Estado Normal, α – emissão de fosforescência alfa (designação actual: TADF) e β – emissão de fosforescência beta (designação actual: Fosforescência).

Após a identificação do estado metastável como um estado tripleto (T_1), o estudo da TADF evoluiu para a compreensão detalhada do mecanismo e para o desenvolvimento de métodos experimentais complementares dos de Lewis, Lipkin e Magel. Em particular, Rosenberg e Shombert [39] apresentaram, em 1960, um método que aperfeiçoa o de Jablonski, de 1935, baseado no quociente das intensidades da fluorescência retardada e da fosforescência, a diferentes temperaturas, para determinar o ΔE_{ST} . Este método foi, um ano mais tarde (1961), também apresentado por Parker e Hatchard, no estudo da TADF da eosina em glicerol e etanol [40], sem citarem os autores referidos. No mesmo trabalho, Parker e Hatchard introduzem a terminologia, já referida anteriormente, para distinguir os dois tipos mais comuns de fluorescência retardada – TADF e TTA. No caso da TADF, a designação atribuída é Tipo E (de Eosina – por considerarem ter sido esta a primeira molécula em que o processo foi observado), ao passo que para a TTA, a designação escolhida é Tipo P (de Pireno) [41]. Três anos depois, em 1964, Grzywacz e Pohoski estudaram o efeito da concentração na emissão da TADF da fluoresceína em ácido bórico [42]. Em 1966, Leach e Migirdicyan, discutem de forma sistemática, as propriedades e as diferentes origens da fluorescência retardada [43]. Um ano depois, em 1967, Kropp e Dawson, apresentaram, pela primeira vez, o estudo do efeito da deuteração nos parâmetros fotofísicos da TADF, para a molécula de coroneno [44]. Em 1968, Wilkinson e Horrocks, introduziram, também pela primeira vez, a expressão «*Thermally Activated Delayed Fluorescence*», da qual decorre o acrónimo TADF [45]. Na década de 70, entre 1970 e 1971, Jones e Calloway apresentam o estudo da fluorescência retardada da benzofenona, dispersa em matrizes poliméricas [46,47]. No artigo de 1971, sugere-

rem que esta fluorescência retardada ocorre devido à ativação térmica [47]. Neste mesmo ano, Callis, Gouterman, Jones e Henderson, publicam um trabalho sobre a caracterização da TADF em porfirinas de paládio [48]. Em 1972, Brown, Singer e Parks, apresentam o estudo da TADF da benzofenona, resolvido no tempo [49]. Os dados experimentais obtidos suportam a atribuição da ativação térmica como origem para a fluorescência retardada, feita por Jones e Calloway [47]. Em 1975, Razi Naqvi e Wild estudaram a anisotropia resolvida no tempo da eosina, em polimetilmetacrilato (PMMA), propondo também a sua utilização para a quantificação da difusão rotacional de proteínas em membranas biológicas [50]. Mais tarde, em 1978, Van Der Werf, Zevenhuijzen e Jortner apresentaram um modelo teórico para lidar com a TADF de moléculas poliatômicas, em diferentes matrizes [51]. Em 1979, Greinert, Staerk, Stier e Weller, apresentaram um estudo da despolarização da TADF da eosina, para medir a difusão rotacional das proteínas inseridas em membranas [52]. Nesse mesmo ano, Garland e Moore [53], estudaram a polarização da TADF e da fosforescência, da eosina e eritrosina, quando ligada não covalentemente à albumina, em solução aquosa. Este tema é posteriormente explorado por Jovin, Bartholdi, Vaz e Austin que, em 1981, utilizam a técnica de anisotropia de fluorescência resolvida no tempo, da eosina, para caracterizar a fluidez das membranas, a partir do tempo de difusão rotacional [54]. Entre 1981 e 1984, Nishikawa e seus colaboradores apresentaram vários estudos com aplicações da TADF, observada em porfirinas e xantenos, em diferentes técnicas analíticas [55–57]. Mais tarde, em 1995, Fister, Rank e Harris publicaram um trabalho sobre a aplicação da TADF da acridina dissolvida numa matriz rígida de trealose, como termómetro ótico [58].

Em 1985, Kroto, Smalley e Curl, com a descoberta dos fulerenos [59], abriram as portas a uma nova área de investigação. Em 1996, Berberan-Santos e Garcia, demonstraram a existência de TADF no fulereno C_{70} [60]. Neste trabalho, estudaram em detalhe a TADF do C_{70} dissolvido em parafina, utilizando dois métodos de análise: o do quociente das intensidades da TADF e da fosforescência (cujas teorias remonta a Jablonski) e o do quociente das intensidades da TADF e da fluorescência imediata. Este último método foi uma novidade relativamente aos métodos anteriores, não só porque permite o cálculo, em simultâneo, do ΔE_{ST} e do rendimento quântico de formação do tripleto (Φ_T) – dois parâmetros importantes na caracterização da TADF, cuja eficiência pode ser melhorada através do aumento do Φ_T (que caracteriza a eficiência do cruzamento intersistemas) e da redução do ΔE_{ST} (que influencia a ativação térmica para o singuleto) – mas também pela utilização da fluorescência imediata, ao invés da fosforescência (que em certas moléculas, não é observada). Em 1997, Salazar, Fedorov e Berberan-Santos apresentaram o estudo da TADF no fulereno C_{60} [61]. Nesse mesmo ano, Lam e Lo, apresentaram os estudos dos tempos de vida, da TADF e da fosforescência, da eosina e da eritrosina em matriz de sílica-gel [62]. Em 1998, no seguimento do trabalho mencionado, Lam, Nambas e Lo, estudaram o efeito do oxigénio na TADF e fosforescência da eritrosina, em matriz de sílica-gel [63]. Duchowicz, Ferrer e Acuña, também em 1998, estudaram as propriedades fotofísicas e a polarização da TADF da eri-

trosina sob condições semelhantes às condições biológicas [64]. Em 1999, Chapman, Khalil, Schibli e Gouterman, durante os estudos de moléculas luminescentes (tendo em vista a sua aplicação em tintas sensíveis à pressão do ar), observaram a TADF de uma porfirina tendo silício como átomo central [65].

Em 2000, Weisman e colaboradores apresentaram um estudo sobre as propriedades termodinâmicas e cinéticas da TADF resolvida no tempo, para derivados do C_{70} [66]. Mais tarde, em 2003, Weisman e colaboradores apresentaram, na continuação, um estudo sobre a TADF de derivados do C_{60} [67]. Em 2006, Baleizão e Berberan-Santos apresentaram o estudo sobre a caracterização da TADF do C_{70} , dissolvido numa matriz de poliestireno (PS) [68]. Um ano depois, em 2007, a aplicabilidade da amostra C_{70} /PS, como sensor de temperatura [69] e sensor de oxigénio [70], foi estudada por Nagl, Baleizão, Borisov, Schäferling, Wolfbeis e Berberan-Santos. Entre 2007 e 2010, foram publicados vários artigos sobre a TADF em fulerenos [69–75]. Em 2011, Baleizão e Berberan-Santos demonstraram, pela primeira vez, o efeito do carbono-13 (^{13}C) na eficiência da TADF do fulereno C_{70} . Quando enriquecido com ^{13}C , o C_{70} , apresenta um aumento da intensidade e do tempo de vida da TADF, para cerca do dobro [76]. Neste mesmo ano, Tsuboi, Penzkofer, Slyusareva e Szykh, apresentaram os estudos sobre as propriedades fotofísicas de vários xantenos, dissolvidos em biofilmes [77]. Dois anos depois, em 2013, Kochmann, Baleizão, Berberan-Santos e Wolfbeis, estudaram a aplicabilidade do C_{70} , enriquecido com ^{13}C , como sensor de oxigénio, tendo atingidos limites de deteção extraordinários [78]. Em 2014, Palmeira, Fedorov e Berberan-Santos, apresentaram um trabalho sobre a obtenção dos parâmetros fotofísicos da TADF, com medidas resolvidas no tempo, para o fulereno C_{70} , normal e enriquecido com ^{13}C , em toda a gama de composições [79].

Até à primeira década do século XXI, a emissão de TADF estava reduzida a alguns fluoróforos, pertencentes às classes dos xantenos, porfirinas, cetonas, fulerenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, do inglês *polycyclic aromatic hydrocarbons*), ver Figura 10. Contudo, em 2009, Chihaya Adachi, professor da Universidade de Kyushu (Japão), propôs a aplicação da TADF em OLEDs, ditos de 3.^a geração, o que desde logo motivou a síntese de novas moléculas [80–90]. Até à data (princi-

pios de 2017), continuam a publicar-se, em ritmo crescente, artigos sobre novas moléculas com TADF, emitindo do azul ao vermelho (ver Figura 11) [80–90], existindo mesmo já dispositivos OLED baseados na TADF.

3. Mecanismo da TADF

Todos os tipos de fluorescência retardada se caracterizam por terem, simultaneamente, propriedades de fluorescência imediata e de fosforescência. A emissão dá-se sempre na zona espectral da fluorescência imediata. No entanto, o tempo de vida semelhante ao da fosforescência e a dependência linear com a intensidade de excitação são específicos da TADF (ver Figura 12) [2,5,89,90].

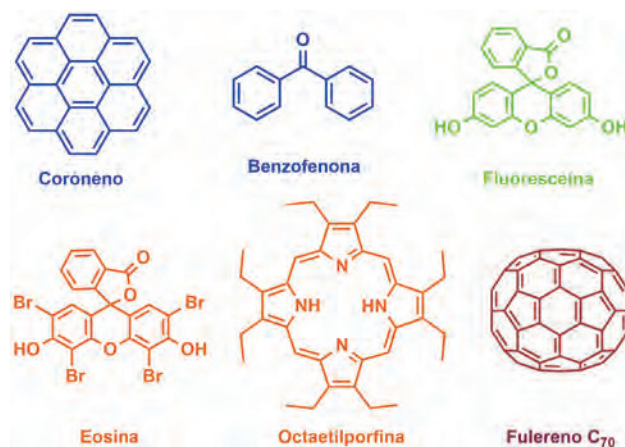


Figura 10 – Algumas moléculas com TADF identificadas até 2009.

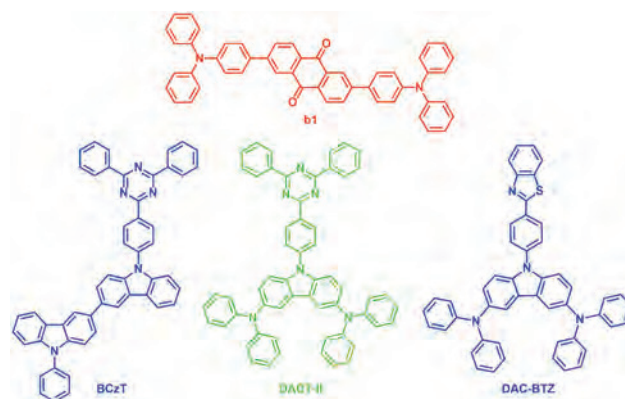


Figura 11 – Algumas moléculas com TADF, utilizadas em dispositivos OLEDs.

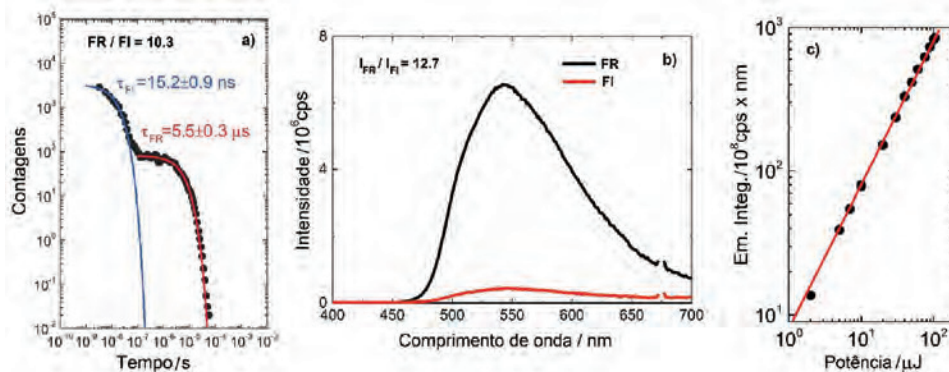


Figura 12 – a) Tempo de vida de fluorescência imediata (τ_{FI}) e fluorescência retardada (τ_{TADF}) do DPTZ-DBTO2 em metilciclo-hexano (MCH). b) Espectro de emissão da fluorescência imediata (FI), a vermelho, e da fluorescência retardada (FR), a preto, do DPTZ-DBTO2 em MCH. c) Dependência da emissão integrada da intensidade de FR com a potência de excitação para o DPTZ-DBTO2 em MCH. Adaptado de [86].

O mecanismo da TADF tem uma parte comum com o da fosforescência (ver Figura 13): após a promoção da molécula para um estado excitado e, assim que esta relaxa para o estado singuleto excitado de menor energia (S_1), a conversão intersistemas (CIS) para o estado tripleto (que depende do Φ_T), pode ocorrer. No entanto, após a relaxação para o tripleto de menor energia (T_1), um processo de ativação térmica pode promover, de novo, a molécula para o estado S_1 , por um processo que se designa por CIS inverso (que é caracterizado pelo rendimento quântico de formação do singuleto, Φ_S) [60,83,88]. Este processo só é efetivo sob certas condições: elevada probabilidade de CIS, pequeno ΔE_{ST} (< 38 kJ/mol) e um tempo de vida de desativação do estado T_1 longo (tipicamente da ordem dos microssegundos ou milissegundos) [60,91]. A somar a estas condições, a probabilidade de CIS inverso, tem também de ser elevada. Caso não o seja, a desativação para o estado fundamental pode ocorrer de forma não radiativa ou por emissão de fosforescência. Quando todas as condições anteriores são satisfeitas, a molécula, após passar de T_1 para S_1 , pode decair sob a forma de fluorescência retardada ou sofrer novamente a sequência $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, que depois pode dar origem à emissão. O número de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ caracteriza a eficiência da TADF, e aumenta com o aumento da temperatura [68,69,71].

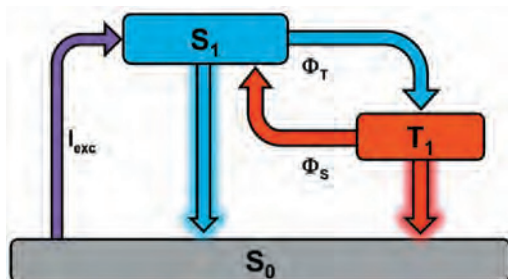


Figura 13 – Diagrama do processo de TADF, por fotoluminescência, adaptado de [91]. S_0 – Estado fundamental (singuleto), S_1 – Primeiro estado excitado singuleto, T_1 – Primeiro estado excitado tripleto, I_{exc} – Intensidade de excitação.

Como foi já referido, até 2009 conheciam-se poucas moléculas com TADF. O elevado valor do ΔE_{ST} , em comparação com $k_B T$, é uma das principais razões para este processo ser muito pouco comum. Alguns fluoróforos, pertencentes às classes dos xantenos, porfirinas, cetonas e PAH, apresentam emissão de TADF [41,44,46,48]. Os fullerenos, especialmente o C_{70} , apresentam uma eficiência de TADF extraordinária. Para o C_{70} , a intensidade da TADF, à temperatura ambiente, é 39 vezes superior à intensidade da fluorescência imediata. Com o aumento da temperatura, graças à promoção por ativação térmica, a intensidade aumenta e, a 90 °C, a TADF é 140 vezes superior à fluorescência imediata [79]. Baleizão e Berberan-Santos demonstraram pela primeira vez, em 2011, o efeito do ^{13}C na eficiência da TADF [76,95]. À temperatura ambiente a intensidade da TADF é 60 vezes superior à intensidade da fluorescência imediata. A 90 °C, a TADF é 220 vezes superior à fluorescência imediata [76,95].

A partir de 2009, o número de fluoróforos com TADF aumentou muitíssimo. O desenvolvimento de OLEDs de 3.ª geração (que utilizam a emissão de TADF) levou à síntese de centenas de moléculas com TADF e emissão no

visível [80–90]. Na síntese de novas moléculas, um dos principais objetivos é a minimização do ΔE_{ST} . A elevada deslocalização dos eletrões π e a baixa sobreposição entre a orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e a orbital molecular desocupada de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) são as principais causas para a diminuição do ΔE_{ST} . Nos OLEDs de 3.ª geração, as moléculas idealizadas, para obter uma TADF eficiente, apresentam uma separação espacial parcial entre a HOMO, localizada principalmente na parte dadora de eletrões, e a LUMO, localizada principalmente na parte aceitadora de eletrões. Esta separação é conseguida por aplicação de uma restrição estérica, que limita a conjugação eletrónica e conduz a um estado de transferência de carga intramolecular (ICT, do inglês *intramolecular charge transfer*) [80–89]. Existem moléculas com ICT que apresentam um ΔE_{ST} inferior a 5 kJ/mol. No entanto, como já referimos anteriormente, a emissão da TADF não depende exclusivamente do valor do ΔE_{ST} . Outro dos parâmetros importantes, é a elevada probabilidade da CIS inversa. Este parâmetro tem um grande impacto na eficiência da emissão de TADF em OLEDs [86,88–91].

4. Aplicações da TADF

A presente importância da TADF resulta das suas diversas aplicações. O fabrico de dispositivos com OLEDs tem vindo a crescer e a procura de luminóforos mais eficientes, estáveis e económicos conduziu aos OLEDs de 3.ª geração baseados na TADF [80–90]. No entanto, nem todas as moléculas que possuem TADF são adequadas para OLEDs. Contrariamente à fotoluminescência, em que o processo de excitação é a absorção de um fóton, na eletroluminescência, a excitação é obtida pelo movimento ordenado de cargas entre o ânodo e o cátodo [81–91]. Esta diferença nos processos de excitação faz toda a diferença na fração de moléculas que são promovidas para o estado singuleto e para o estado tripleto. Enquanto que na fotoluminescência a excitação ocorre entre os estados singuletos e a CIS se dá para o tripleto, e está dependente do valor do Φ_T (Figura 12), na eletroluminescência a excitação faz-se em simultâneo para singuletos e tripletos (Figura 13), sendo a probabilidade de excitação para o singuleto de $\frac{1}{4}$, e para o tripleto de $\frac{3}{4}$ [81–91,94]. Estas diferentes probabilidades de excitação, levam a que moléculas para aplicações fotoluminescentes necessitem de ter um elevado Φ_T , enquanto que nas moléculas para aplicações eletroluminescentes, seja mais favorável um baixo Φ_T [91].

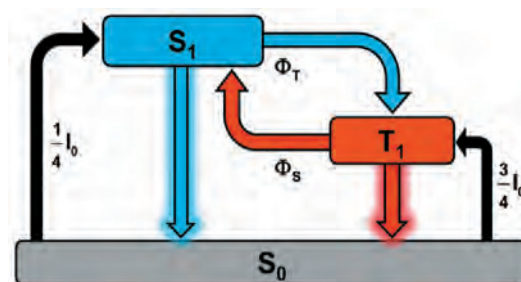


Figura 14 – Diagrama do processo de TADF, por electroluminescência, adaptado de [91].

Para além da aplicação em OLEDs, também é possível usar a TADF no estudo de difusão rotacional de macromoléculas biológicas e em sensores de temperatura e de oxigénio [50,51,56,67,70,72]. As membranas biológicas são estruturas dinâmicas, constituídas maioritariamente por dois tipos de moléculas: lípidos e proteínas. Consoante o seu estado físico, que é influenciado pela temperatura, pressão, hidratação e composição lipídica, as membranas podem ter propriedades dinâmicas distintas. Em meio aquoso, a difusão rotacional de macromoléculas biológicas ocorre na escala dos nanossegundos e, por isso, pode ser caracterizado pela técnica de anisotropia de fluorescência resolvida no tempo. Quando as macromoléculas são inseridas numa estrutura anisotrópica, de menor fluidez (membranas), a difusão rotacional pode ocorrer na escala dos microssegundos. Como a fluorescência imediata tem uma escala de tempo mais curta, este processo pode ser caracterizado pela anisotropia resolvida no tempo de TADF e de fosforescência, após borbulhar a solução com azoto ou argon (para remover o O₂) [49–51,96].

O desenvolvimento de sensores de temperatura e oxigénio, com base nas propriedades da TADF, foi inicialmente explorado com a acridina (apenas como sensor de temperatura), e com o fulereno C₇₀ (como sensor dual – de temperatura e oxigénio). Graças ao seu longo tempo de vida do estado tripleto (na ordem dos milissegundos) e larga gama de temperatura (de -60 °C até 130 °C), o C₇₀ foi estudado como sensor de oxigénio e temperatura, tendo apresentado sensibilidade ao O₂ até ao ppmv [67,70,72,95]. Posteriormente, após ter sido descrita a influência do ¹³C nas propriedades fotofísicas (principalmente na TADF e na fosforescência) do C₇₀, relativamente ao C₇₀ normal, o ¹³C₇₀ foi utilizado no desenvolvimento de sensores de oxigénio ainda mais sensíveis. Com um tempo de vida, que é cerca do dobro do observado para o C₇₀, o ¹³C₇₀ é extremamente sensível a concentrações residuais de O₂ (na ordem dos ppbv) [78,95].

5. Conclusão

O estudo da TADF, ao longo dos anos, foi importante para a compreensão dos processos radiativos envolvendo o estado tripleto. Com propriedades simultaneamente da fluorescência e da fosforescência, este processo foi, até 2009, pouco comum e apenas observado em certos grupos de moléculas. Com o desenvolvimento dos OLEDs de 3.^a geração, a TADF tem sido estudada em pormenor por vários grupos, quer da área da fotofísica, quer de materiais, tendo em vista não só uma maior compreensão do fenómeno mas também uma “engenharia molecular” eficiente.

Agradecimentos

Trabalho parcialmente financiado pelo projeto FCT FAPESP/20107/2014. T.P. é bolseiro de doutoramento da FCT (bolsa SFRH/BD/118525/2016).

Referências

- [1] B. Valeur, *Lumière et Luminescence*; Belin: Paris, 2005.
- [2] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [3] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 731.
- [4] E. Wiedemann, *Ann. Phys.* **34** (1888) 446.
- [5] E. Wiedemann, *Ann. Phys.* **38** (1889) 488.
- [6] C.A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*; Elsevier: Amsterdam, 1968.
- [7] S.E. Braslavsky, et al.; Glossary of Terms used in Photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.* **79** (2007) 293.
- [8] E.N. Harvey, *A History of Luminescence from the Earliest Times until 1900*; The American Philosophical Society: Philadelphia, PA, 1957.
- [9] P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*; Interscience Publishers: New York, 1949.
- [10] B. Nickel, *EPA Newslett.* **58** (1997) 9.
- [11] B. Nickel, *EPA Newslett.* **64** (1998) 19.
- [12] S.K. Lower, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **66** (1966) 199.
- [13] F. Perrin, *Comptes Rendus* **182** (1926) 219.
- [14] S. Vavilov, V. Levshin, *Z. Physik* **35** (1926) 920.
- [15] E. Wiedemann, *Eder's Jahrbuch der Photog.* **6** (1892) 206.
- [16] E. Wiedemann, G. Schmidt, *Ann. Phys.* **54** (1895) 604.
- [17] E. Wiedemann, G. Schmidt, *Ann. Phys.* **56** (1895) 18.
- [18] J. Dewar, *Chem. News* **70** (1894) 252.
- [19] J. v Kowalski, *Comptes Rendus* **151** (1910) 810.
- [20] E. Goldstein, *Physik. Z.* **11** (1910) 430.
- [21] E. Tiede, *Chem. Ber.* **53** (1920) 2214.
- [22] E. Tiede, P. Wulff, *Chem. Ber.* **55** (1922) 588.
- [23] G. Schmidt, *Ann. Phys.* **65** (1921) 247.
- [24] F. Perrin, *Comptes Rendus* **178** (1924) 2252.
- [25] J. Perrin, Lumière et réactions chimiques, rapport au 2e Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles (pp 322–398 de Structure et reactivité chimique). Gauthier-Villars, Paris, 1926.
- [26] P. Pringsheim, S. Vavilov, *Z. Physik* **37** (1926) 705.
- [27] F. Perrin, *Ann. Phys.* **12** (1929) 169.
- [28] S. Boudin, *J. Chim. Phys.* **27** (1930) 285.
- [29] A. Jablonski, *Nature* **131** (1933) 839.
- [30] H. Kautsky, A. Hirsch, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **64** (1931) 2677.
- [31] H. Kautsky, A. Hirsch, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **65** (1932) 403.
- [32] A. Jablonski, *Z. Physik* **94** (1935) 38.
- [33] W. Levshin, L. Vinokurov, *Physik. Z. Sowjet U.* **10** (1936) 10.
- [34] G.N. Lewis, D. Lipkin, T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3005.
- [35] A. Terenin, *Acta Phys. Chem. URSS* **18** (1943) 210.
- [36] G.N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 2100.
- [37] G.N. Lewis, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1232.
- [38] G.N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 994.
- [39] J.L. Rosenberg, D. Shombert, *J. Phys. Chem.* **82** (1960) 3252.
- [40] C.A. Parker, C. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1894.
- [41] C.A. Parker, C. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 284.
- [42] J. Grzywacz, R. Pohoski, *Z. Naturforsch.* **19a** (1964) 440.
- [43] S. Leach, E. Migirdicyan, *Fluorescence a longue durée de vie de composés organiques*, pp 117–186, 9^a série de “Actions chimiques et biologiques des radiations” Masson: Paris (1966).
- [44] J.L. Kropp, W. R. Dawson, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 4499.
- [45] F. Wilkinson, A. R. Horrocks, *Phosphorescence and Delayed Fluorescence of Organic Substances*, pp 116–153,

- em "Luminescence in Chemistry", E. J. Bowen ed., Van Nostrand: London (1968).
- [46] P.F. Jones, A.R. Calloway, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4997.
- [47] P.F. Jones, A.R. Calloway, *Chem. Phys. Lett.* **10** (1971) 438.
- [48] J.B. Callis, M. Gouterman, Y. Jones, B.H. Henderson, *J. Mol. Spectrosc.* **39** (1971) 410.
- [49] R.E. Brown, L.A. Singer, J.H. Parks, *Chem. Phys. Lett.* **14** (1972) 193.
- [50] K.R. Naqvi, U.P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* **36** (1975) 222.
- [51] R. Van Der Werf, D. Zevenhuijzen, J. Jortner, *Chem. Phys.* **27** (1978) 319.
- [52] R. Greinert, H. Staerk, A. Stier, A. Weller, *J. Biochem. Biophys. Methods* **1** (1979) 77.
- [53] P. Garland, C.H. Moore, *Biochem. J.* **183** (1979) 561.
- [54] T.M. Jovin, M. Bartholdi, W.L.C. Vaz, R.H. Austin, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **366** (1981) 176.
- [55] Y. Onoue, K. Hiraki, Y. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **54** (1981) 2633.
- [56] Y. Onoue, K. Hiraki, Y. Nishikawa, *Bunseki Kagaku* **31** (1982) 169.
- [57] Y. Nishikawa, *Bunseki Kagaku* **33** (1984) 413.
- [58] J.C. Fister, D. Rank, J.M. Harris, *Anal. Chem.* **67** (1995) 4269.
- [59] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [60] M.N. Berberan-Santos, J.M.M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 9391.
- [61] F.A. Salazar, A. Fedorov, M.N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.* **271** (1997) 361.
- [62] S.K. Lam, D. Lo, *Chem. Phys. Lett.* **281** (1997) 35.
- [63] S.K. Lam, E. Namdas, D. Lo, *J. Photochem. Photobiol. A* **118** (1998) 25.
- [64] R. Duchowicz, M.L. Ferrer, A. U. Acuña, *Photochem. Photobiol.* **68** (1998) 494.
- [65] L.M. Coyle, D. Chapman, G. Khalil, E. Schibli, M. Gouterman, *J. Lumin.* **82** (1999) 33.
- [66] S.M. Bachilo, A.F. Benedetto, R.B. Weisman, J.R. Nossal, W.E. Billups, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 11265.
- [67] S.M. Anthony, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 10674.
- [68] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *J. Fluoresc.* **16** (2006) 215.
- [69] C. Baleizão, S. Nagl, S.M. Borisov, M. Schäferling, O.S. Wolfbeis, M.N. Berberan-Santos, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 3643.
- [70] S. Nagl, C. Baleizão, S.M. Borisov, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 2317.
- [71] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 204510.
- [72] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *Ann. NY Acad. Sci.* **1130** (2008) 224.
- [73] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **80** (2008) 6449.
- [74] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *ECS Trans.* **14** (2008) 3.
- [75] V. Augusto, C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, J.P. Farinha, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 1192.
- [76] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *ChemPhysChem* **12** (2011) 1247.
- [77] T. Tsuboia, A. Penzkofer, E. Slyusareva, A. Szykh, *J. Photochem. Photobiol. A* **222** (2011) 336.
- [78] S. Kochmann, C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **85** (2013) 1300.
- [79] T. Palmeira, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, *Meth. Appl. Fluoresc.* **2** (2014) 035002.
- [80] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **21** (2009) 4802.
- [81] K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, and C. Adachi, *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 247401.
- [82] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **26** (2014) 7931.
- [83] C. Adachi, *Jap. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 060101.
- [84] D. Volz, *J. Photon. Energy* **6** (2016) 020901.
- [85] G. Valchanov, A. Ivanova, A. Tadjer, D. Chercka, M. Baumgarten, *J. Phys. Chem. A*, **120** (2016) 6944.
- [86] F.B. Dias, J. Santos, D. R. Graves, P. Data, R.S. Nobuyasu, M.A. Fox, A.S. Batsanov, T. Palmeira, M.N. Berberan-Santos, M.R. Bryce, A.P. Monkman, *Adv. Sci.* **12** (2016) 1600080.
- [87] S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S.Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Nature Materials* **14** (2015) 330-336.
- [88] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **26** (2014) 7931.
- [89] J.S. Ward, R.S. Nobuyasu, A.S. Batsanov, P. Data, A.P. Monkman, F.B. Dias, M.R. Bryce, *Chem. Commun.* **52** (2016) 2612.
- [90] X. Cai, X. Li, G. Xie, Z. He, K. Gao, K. Liu, D. Chen, Y. Cao, S.J. Su, *Chem. Sci.* **7** (2016) 4264.
- [91] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 701.
- [92] M. Zander, *Phosphorimetry*, Academic Press: New York, 1968.
- [93] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1969.
- [94] H. Yersin, A. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2622.
- [95] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *Química* **128** (2013) 15.
- [96] N.J. Turro, K-C Liu, M-F Chow, P. Lee, *Photochem. Photobiol.* **27** (1978) 523.
- [97] H.J. Seemann, *Isis* **14** (1930) 166.
- [98] AIP EmilioSegrè Visual Archives, <https://photos.aip.org>
- [99] E.L. Feinberg, *Physicists: Epoch and Personalities*, World Scientific: Singapore, 2011.
- [100] *Aleksander Jablonski*, J. Szudy ed., Univ. N. Kopernika: Torun, 1998.
- [101] http://www.lib.berkeley.edu/uchistory/archives_exhibits/in_memoriam

“POTATOPLASTIC”: Desenvolvimento de bioplásticos a partir dos subprodutos da indústria de batata frita

Idalina Gonçalves^{a,b,*}, Ana Barra^b, Joana Lopes^b, Cláudia Nunes^{a,b}, Paula Ferreira^b, Manuel A. Coimbra^a

^aQOPNA, Departamento de Química, Universidade de Aveiro

^bCICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro
idalina@ua.pt

“POTATOPLASTIC”: Development of bioplastics using potato chips byproducts – *The environmental impact caused by plastic waste accumulation has led to the search for biodegradable materials, such as bioplastics. Plastics are materials that can be molded. When produced from renewable resources, as biomass, they are named bioplastics. Despite of its commercial existence, the industrial production is still reduced due to unsuitable mechanical and physicochemical properties, namely restricted tensile strength and/or flexibility, moisture sensitivity and limited barrier properties, as well as costs that are not yet competitive with those of plastics. As a potential strategy to overcome these constraints and promote bioplastics expansion, “POTATOPLASTIC” project was designed, supported by Portugal2020 program, aiming the valorization of potato chips industry byproducts through the recovery of compounds suitable for bioplastics production. In this project, starch, oil, and waxes from potato washing waters, frying residues, and potato peels, respectively, were extracted. The combination of starch native and/or modified with oils and/or waxes allows to handle materials characteristics, yielding transparent, flexible and hydrophobic films with potential application as food packaging. This project promotes the sustainable development of bioplastics, creating the basis for translating the methodology into an industrial scale in the near future.*

O impacto ambiental causado pela acumulação de resíduos plásticos tem levado à procura de materiais biodegradáveis, como os bioplásticos. Os plásticos são materiais com capacidade de serem moldados. Quando produzidos a partir de fontes renováveis, como a biomassa, são designados bioplásticos. Apesar da sua existência comercial, a produção a nível industrial é ainda reduzida devido às propriedades mecânicas e físico-químicas, nomeadamente restrita resistência à rutura e/ou flexibilidade, sensibilidade a condições de humidade e limitadas propriedades de barreira, assim como os custos, que ainda não são competitivos com os dos plásticos. Como potencial estratégia para colmatar estas limitações e promover a expansão dos bioplásticos, surge o projeto “POTATOPLASTIC”, financiado através do programa de apoio Portugal2020, que visa a valorização dos subprodutos da indústria de batata frita através da recuperação de compostos adequados à produção de bioplásticos. Neste projeto, o amido, o óleo e as ceras foram extraídos, respetivamente, das águas de lavagem, dos resíduos de fritura e das cascas de batata. A combinação do amido nativo e/ou modificado com óleo e/ou ceras permite manipular as características dos materiais, obtendo-se películas transparentes, flexíveis e hidrofóbicas com potencial aplicação como embalagem alimentar. Este projeto promove o desenvolvimento sustentável de bioplásticos, criando a base para que, num futuro próximo, se traduza numa metodologia transponível à escala industrial.

Bioplásticos

Grande parte dos plásticos com que lidamos no nosso dia a dia são polímeros obtidos a partir de monómeros derivados de recursos fósseis. Existem vários setores económicos, tais como a indústria eletrónica, automóvel, construção civil e produtora de embalagens que utiliza plásticos durante a sua atividade, dando origem a grandes quantidades de resíduos plásticos. O descarte destes resíduos pode ser realizado através de quatro vias: despejo em aterro, incineração, reciclagem ou biodegradação. Contudo, apenas as duas primeiras opções são possíveis para todos os tipos de plásticos. A incineração de plástico promove a formação de dióxido de carbono, que contribui para o efeito de estufa, e de compostos orgânicos parcialmente oxidados, poluentes atmosféricos, tais como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), classificados no Grupo 2B pela Agência Internacional de Investigação em Cancro (IARC) como potencialmente cancerígenos, e as dioxinas, que são poluentes persistentes. Da incineração resultam também cinzas contendo metais que, pela sua

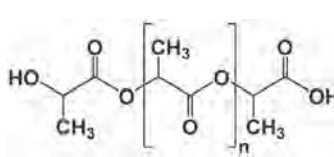


toxicidade, são uma fonte de contaminação para os recursos hídricos subterrâneos subjacentes aos aterros utilizados para a sua eliminação [1]. Assim sendo, geralmente, os resíduos plásticos são maioritariamente depositados em aterro, o que não é de todo sustentável, dada a ocupação de grandes áreas territoriais, diminuindo os recursos terrestres adequados para outros fins de maior valor social. Muitos destes resíduos acabam sendo direcionados para os oceanos. Como estes materiais não são biodegradáveis, ou seja, não são degradados por agentes biológicos naturais, a sua acumulação no meio ambiente gera consequências ambientalmente adversas, incluindo a produção de compostos orgânicos xenobióticos, tais como os compostos alifáticos halogenados, hidrocarbonetos aromáticos e até mesmo compostos com efeito pesticida, de acordo com a origem dos resíduos plásticos descartados [2]. De modo a corrigir estes fenómenos de poluição, é necessário desenvolver alternativas sustentáveis derivadas de fontes renováveis e, portanto, biodegradáveis [3]. Neste sentido, os bioplásticos têm sido objeto de estudo ao nível académico e industrial. A produção destes materiais é ambientalmente aceitável,

uma vez que utiliza matérias-primas renováveis, normalmente biopolímeros, que durante a sua manipulação, geralmente não necessitam de elevada energia e não dão origem a produtos de reação tóxicos [4]. Na tabela 1 encontram-se alguns exemplos de bioplásticos, que inclui o ácido polilático (PLA), os poli-hidroxialcanoatos (PHAs), o amido e os ésteres de celulose, frequentemente utilizados na produção de filmes com aplicação agrícola, em utensílios de cozinha descartáveis e em embalagens alimentares.

Apesar de serem materiais ecológicos, os bioplásticos ainda apresentam, para a maioria das aplicações, propriedades mecânicas de qualidade inferior quando comparadas com os plásticos obtidos à base de petróleo. O desenvol-

vimento de materiais compósitos, como por exemplo, o reforço de formulações à base de amido com outros biopolímeros ou fibras provenientes da biomassa lenhocelulósica, ou até mesmo a produção de bioplásticos híbridos, cuja formulação apresenta componentes de origem biológica e também de origem petroquímica, melhoram as propriedades mecânicas do material. Contudo, quanto mais complexa for a formulação de um bioplástico, mais dispendioso será o seu processo de produção, pois diferentes consumos de energia, solventes, metodologias de processamento e estratégias de seleção dos produtos da reação (purificação) serão utilizados, o que inviabiliza o desenvolvimento de soluções sustentáveis e posterior transposição à escala industrial.

Tabela 1 – Nomes, estruturas químicas e exemplos dos bioplásticos mais relevantes.

Nome (Abreviatura)	Estrutura Química	Exemplo
Ácido polilático (PLA)		
Poli-3-hidroxi-butarato P(3-HB)		
Amido termoplástico (TPS)		
Ésteres de celulose	 R = H, CH ₃ , CH ₂ CH ₃ , CH ₂ CH ₂ CH ₃	

Resíduos orgânicos – uma fonte de matérias-primas para a produção sustentável de bioplásticos

Os bioplásticos podem ser produzidos por: (i) utilização de matérias-primas primárias, cuja cultura é especialmente destinada ao desenvolvimento de bioplásticos, tais como milho, arroz, batata e trigo; (ii) processamento de matérias-primas secundárias, como os resíduos orgânicos provenientes da atividade agroalimentar; e (iii) uso de matérias-primas de origem fóssil [5]. Atualmente, o processamento de matérias-primas secundárias tem um valor socioeconómico acrescido, pois estas deixam de ser consideradas resíduos e passam a ser consideradas subprodutos ou mesmo coprodutos de um determinado processo industrial, sendo o seu custo, enquanto matéria-prima, menor do que o uso de matérias-primas primárias. A esta reutilização dos resíduos atribui-se o nome de *economia circular*. Ao contrário da atual economia tendencialmente linear, em que as matérias-primas são extraídas, transformadas em produtos (etapa que também gera resíduos não aproveitados) para posteriormente serem comercializados e, após a devida utilização, serem simplesmente descartados, a economia circular defende que os resíduos sejam transformados em subprodutos ou coprodutos que promovam novas utilizações através da recuperação e reciclagem. Quando aplicada aos setores da indústria agroalimentar e dos bioplásticos, a economia circular potencia o desenvolvimento de processos sustentáveis, evitando a utilização de materiais de origem petroquímica e a competição com o consumo dos alimentos.

Entre os vários resíduos orgânicos provenientes da atividade agroalimentar encontram-se, por exemplo, desperdícios de frutas e vegetais, carnes e seus derivados, óleos e biomassas celulósicas, dos quais podem ser recuperados compostos fenólicos, carotenoides, lípidos, proteínas, ácidos gordos esterificados, fitoesteróis, amido, entre outros compostos. [6]. Nesta panóplia existem várias matérias-primas que podem ser conjugadas, dando origem a novos materiais bioplásticos.

O Projeto POTATOPLASTIC

No âmbito da implementação da economia circular entre diversos setores industriais, surge o projeto “POTATOPLASTIC”, financiado através do programa de apoio Portugal2020, visando a valorização dos resíduos da indústria de batata frita como potenciais subprodutos para o desenvolvimento de compostos bioplásticos. Este projeto consiste numa colaboração entre a “Isolago” (Pontével, Cartaxo), cuja atividade incide na produção de materiais plásticos e a Universidade de Aveiro, tendo a empresa de batata frita “A Saloinha” (Mafra) como fornecedora da matéria-prima. Da indústria de batata frita resultam vários resíduos (águas de lavagem, cascas de batata, fragmentos que resultam do corte da batata, batatas com defeito não destinadas ao consumo humano e resíduos derivados dos processos de fritura) que são geralmente desperdiçados. Apenas entre 2013 e 2016, a “A Saloinha” produziu, em média, cerca de 750 000 L/ano de águas de lavagem de batata e 337 700 kg de resíduos de batata crua e cascas. Este fluxo de subprodutos representa um esforço significativo na gestão de resíduos, o que contribui negativamente

para a sustentabilidade da sua atividade económica. Para a valorização destes subprodutos, com base na composição química da batata, estão a ser recuperados os resíduos existentes na empresa “A Saloinha” e aplicados no desenvolvimento de bioplásticos. Deste modo, os resíduos deixam de ser simplesmente eliminados e passam a ser considerados subprodutos que poderão ser introduzidos numa outra cadeia de produção.

Os subprodutos da indústria de batata frita como fontes de matérias-primas

Na figura 1 apresentam-se os subprodutos recuperados da indústria de batata frita, nomeadamente águas de lavagem, cascas de batata e resíduos de fritura. Destes subprodutos foram recuperados amido, ceras e óleo, respetivamente, sendo o amido o componente maioritário.



Figura 1 – Matérias-primas recuperadas dos subprodutos provenientes da empresa de batata frita “A Saloinha” com vista à elaboração de bioplásticos.

O amido encontra-se nas células vegetais sob a forma de grânulos cujo tamanho pode variar entre 2 e 150 μm , de acordo com a fonte botânica. O tamanho do grânulo do amido da batata pode variar entre os 5 e 100 μm [7]. A amilose e a amilopectina são os dois polissacarídeos que constituem o amido. A amilose é uma macromolécula que apresenta entre 300 e 600 resíduos de D-glucopirranose, ligados por ligações glicosídicas α -1,4, e que confere às partes lineares dos polissacarídeos componentes do amido uma estrutura helicoidal. Por sua vez, a amilopectina é constituída por cerca de 1400 resíduos de D-glucopirranose ligados por ligações α -1,4 e alguns desses resíduos ramificados com ligações α -1,6. A razão amilose/amilopectina varia de acordo com a origem do amido [8]. Quando utilizado na preparação de bioplásticos, este parâmetro influencia as propriedades físico-químicas e funcionais do amido, pois quanto maior a quantidade de amilose, maior a resistência ao processo de hidratação dos grânulos, o que dificulta o fenómeno de gelatinização [9].

Quando aplicado na produção de materiais, o amido confere sempre características hidrofílicas, o que limita a sua aplicação. Como alternativa surge, por exemplo, a combinação do amido com outros biopolímeros de cariz hidrofóbico. É neste contexto que surge a recuperação de ceras das cascas de batata e de óleo dos resíduos de fritura

para incorporação nas formulações dos materiais à base do amido derivado das águas de lavagem. As ceras cuticulares, constituídas por poliésteres reticulados de ácidos e álcoois gordos, como a cutina e a suberina, e que podem ser extraídas com solventes orgânicos, encontram-se nas células da epiderme da batata, e conferem propriedades de barreira contra as perdas de água e a entrada de bactérias ou fungos (Tabela 2), e, conseqüente, caráter lipofílico [10,11]. Por sua vez, o óleo possui triacilgliceróis, com ácidos gordos com uma cadeia carbonada de 14 a 18 átomos de carbono (Tabela 2). Quando incorporadas em matrizes poliméricas hidrofílicas, como os materiais à base de amido, estas frações lipídicas permitem diminuir a sua hidrofobicidade, ajustando a capacidade de resistência aos meios aquosos.



flicidade destes materiais, a incorporação de ceras e óleo recuperados dos subprodutos da indústria de batata frita nos filmes à base de amido deve ser estudada para várias razões amido/óleo e amido/ceras.

Propriedades dos filmes

A figura 2 demonstra que a combinação do amido com óleo e/ou ceras deu origem a películas transparentes, flexíveis e hidrofóbicas, com alteração das propriedades mecânicas dos filmes, nomeadamente da tensão à tração, da capacidade elástica (módulo de Young) e do alongamento de cada material, determinadas de acordo com a norma ASTM D 882-83.

A incorporação de óleo conduziu à produção de materiais com maior rigidez (visível pelo aumento do módulo

Tabela 2 – Constituintes das ceras e do óleo extraído das cascas e dos resíduos de fritura provenientes da indústria de batata frita.

<p>Ceras</p> 	<p>ácidos gordos não substituídos</p> <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem> <p>ω-hidroxiácidos</p> <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(O)C(=O)O</chem> <p>ω-hidroxiácidos substituídos</p> <chem>CCCCCCCC(O)CCCCCCCC(=O)O</chem>	<p>α,ω-diácidos</p> <chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)O</chem> <p>álcoois gordos</p> <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCO</chem> <p>glicerol</p> <chem>OCC(O)CO</chem>
<p>Óleo</p> 	<p>ácido mirístico</p> <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem> <p>ácido palmítico</p> <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem> <p>ácido esteárico</p> <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem>	<p>ácido oleico</p> <chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)O</chem> <p>ácido linoleico</p> <chem>CCCCC=CCC=CCCCCCCC(=O)O</chem>

Preparação de filmes à base de amido, óleo e ceras recuperados

Os filmes à base de amido podem ser preparados por um processo de gelatinização seguido da evaporação do solvente. Após a dispersão dos grânulos de amido em água destilada é adicionado glicerol, um agente plasticizante, e aquece-se a suspensão, dando origem à formação de um gel. Após um processo de filtração sob vácuo para remover qualquer impureza remanescente dos subprodutos, o gel é ultra-agitado, com o auxílio de um dispersor homogeneizador, frequentemente designado por ultraturrax, e vertido em placas de acrílico (o molde escolhido para a preparação dos filmes). Este é submetido a um processo de secagem em estufa a baixa temperatura, do qual resulta uma película, vulgarmente designada por filme. Para modular a hidro-

de Young) do que as formulações apenas à base de amido. A adição de óleo complementa o efeito plasticizante do glicerol, também incluído na formulação. Por sua vez, a adição de ceras reflete-se num aumento de rigidez, especialmente para elevadas quantidades. O aumento da capacidade de deformação dos filmes à base de amido sugere que os compostos lipídicos conduzem à disrupção das interações entre as cadeias poliméricas do amido, dificultando a sua reorganização e posterior retrogradação [12]. Em contrapartida, para maiores concentrações de ceras, como, apesar da sua natureza lipídica, à temperatura ambiente, as ceras se apresentam no estado sólido, a matriz amido-plasticizante serve de suporte para as ceras, dando origem a materiais com maior resistência à tração [13].

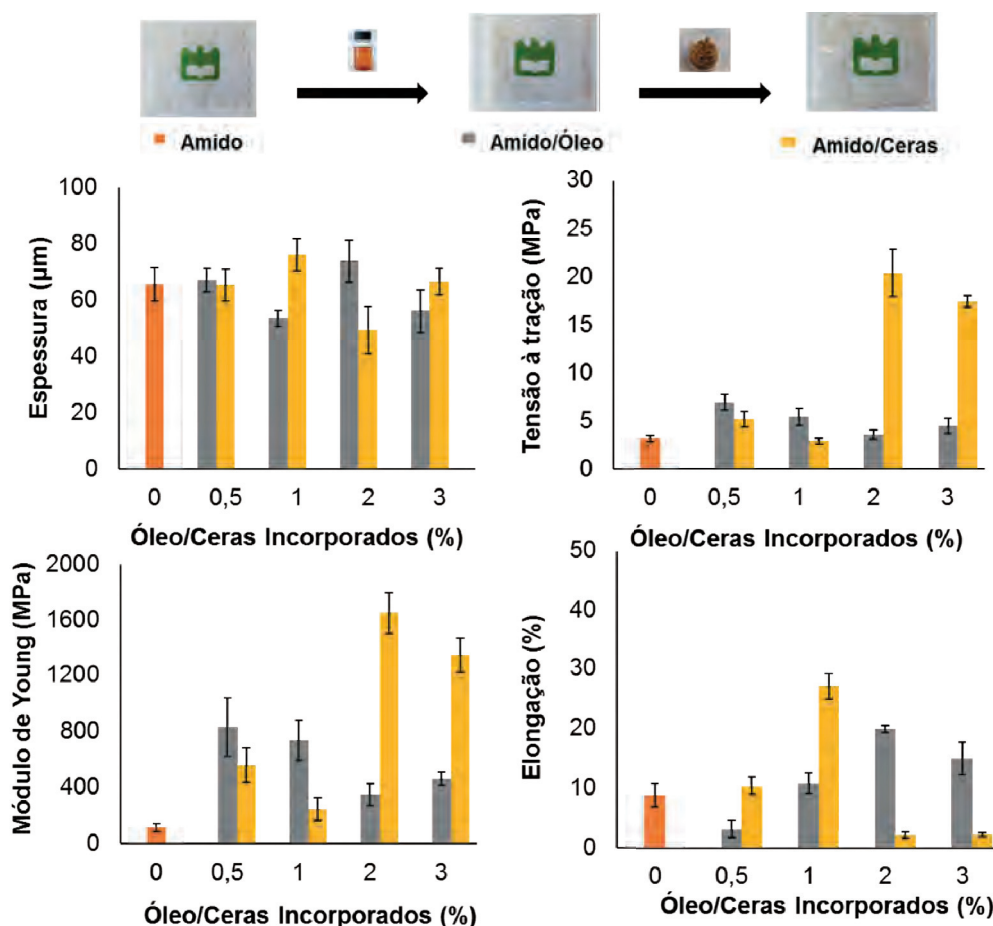


Figura 2 – Bioplásticos à base de amido/óleo/ceras recuperados dos subprodutos da indústria de batata e respectivas propriedades mecânicas.

A hidrofobicidade de cada amostra pode ser medida através da determinação do ângulo de contacto resultante da aplicação de uma gota de água ultrapura na superfície do filme (Figura 3). O valor do ângulo de contacto corresponde ao ângulo medido após estabilização da gota depositada na superfície do filme (cerca de 10–20 segundos). Quanto maior o ângulo de contacto obtido, maior a hidrofobicidade da superfície. A incorporação de óleo ou ceras na formulação conduz ao aumento do valor do ângulo de contacto quando comparado com o filme apenas à base de amido. A lipofilicidade do óleo e das ceras leva a que a sua combinação com uma matriz hidrofílica melhore as propriedades de barreira à água dos filmes à base de amido. Os filmes não apresentaram migração dos compostos hidrofóbicos para a superfície. O uso de uma ultra-agitação através da utilização do ultraturrax poderá ter estabilizado a formulação.

Conclusões

O projeto POTATOPLASTIC tem revelado que os subprodutos da indústria de batata frita podem ser valorizados através da recuperação de compostos para a produção de bioplásticos. Das águas de lavagem, dos resíduos da fritura e das cascas de batata podem ser recuperados amido, óleo e ceras, respetivamente, com perfil adequado à produção de bioplásticos. A preparação de formulações à base de amido, amido/óleo e amido/ceras permite obter materiais com diferentes propriedades mecânicas e graus de hidrofobicidade.

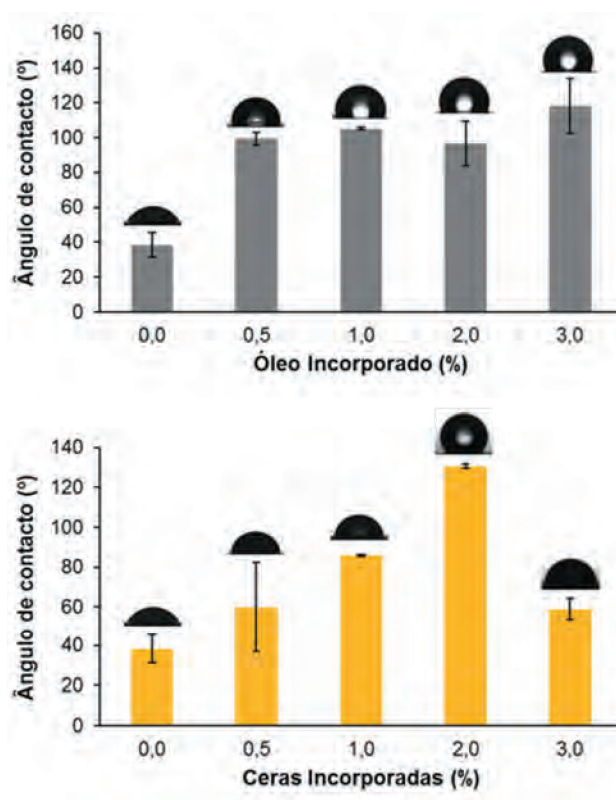


Figura 3 – Ângulo de contacto de uma gota de água aplicada na superfície de filmes bioplásticos à base de amido/óleo/ceras recuperados dos subprodutos da indústria de batata.

dade, o que demonstra a versatilidade da utilização destes biopolímeros para o desenvolvimento de novos bioplásticos. O próximo desafio consiste na preparação de materiais adequados para o processo de extrusão, com vista à sua transposição ao nível industrial.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido nas unidades de investigação QOPNA (FCT UID/QUI/00062/2013) e CI-CECO-Aveiro Institute of Materials, POCI-01-0145-FEDER-007679 (FCT UID/CTM/50011/2013), no âmbito do projeto Copromoção I&D Empresas intitulado “POTATO-PLASTIC – Desenvolvimento de um composto bioplástico biodegradável à base dos subprodutos de batata” (POCI-01-0247-FEDER-017938), financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI). I. Gonçalves, C. Nunes e P. Ferreira agradecem também à FCT a atribuição das bolsas SFRH/BPD/104712/2014, SFRH/BPD/100627/2014 e IF/00300/2015, respetivamente.

Referências

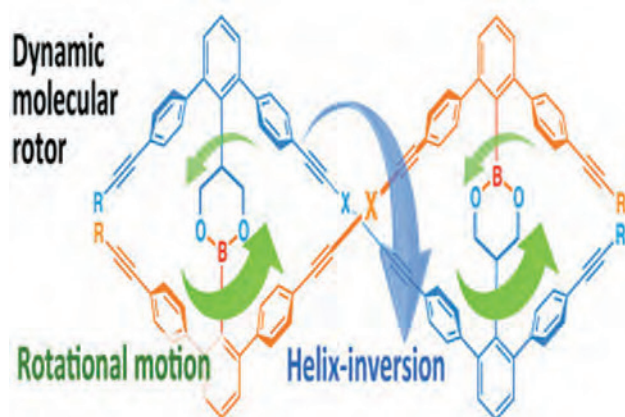
- [1] E.J. North, R.U. Halden, *Rev. Environ. Health*, **28** (2013) 1–8.
- [2] R.J. Slack, J.R. Gronow, N. Voulvoulis, *Sci. Total Environ.* **337** (2005) 119–137.
- [3] S.M. Emadian, T.T. Onay, B. Demirel, *Waste Manag.* **59** (2017) 526–536.
- [4] S. Brockhaus, M. Petersen, W. Kersten, *J. Clean. Prod.* **127** (2016) 84–95.
- [5] P. Morone, V.E. Tartiu, P. Falcone, *J. Clean. Prod.* **90** (2015) 43–54.
- [6] D. Pleissner, Q. Qi, C. Gao, C.P. Rivero, C. Webb, C.S.K. Lin, J. Venus, *Biochem. Eng. J.* **116** (2016) 3–16.
- [7] K. Alvani, X. Qi, R.F. Tester, C.E. Snape, *Food Chem.* **125** (2011) 958–965.
- [8] E. Basiak, A. Lenart, F. Debeaufort, *Int. J. Biol. Macromol.* **98** (2017) 348–356.
- [9] X. Chen, X. Du, P. Chen, L. Guo, Y. Xu, X. Zhou, *Carbohydr. Polym.* **157** (2017) 637–642.
- [10] L. Schreiber, R. Franke, K. Hartmann, *Planta* **220** (2005) 520–530.
- [11] B.M. Szafrank, E.E. Synak, *Phytochemistry* **67** (2006) 80–90.
- [12] D. Kowalczyk, B. Baraniak, *Food Hydrocoll.* **41** (2014) 195–209.
- [13] D. Muscat, R. Adhikari, S. McKnight, Q. Guo, B. Adhikari, *J. Food Eng.* **119** (2013) 205–219.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Motor molecular baseado numa estrutura em dupla hélice

O desenho e síntese de motores moleculares artificiais capazes de executar movimentos rotativos complexos têm atraído grande interesse na comunidade científica no contexto das máquinas moleculares. Por exemplo, a maioria dos motores moleculares preparados até à data consiste em motores rotativos unidirecionais onde um rotor central está ligado a um estator (parte fixa do motor). Ao mesmo tempo, a síntese de oligómeros e polímeros que adotam uma conformação semelhante à da dupla hélice da estrutura do ADN tem sido desafiante para a comunidade científica. Recentemente, estruturas supramoleculares baseadas em ésteres cíclicos de ácidos borónicos foram identificadas como podendo adotar uma conformação semelhante à da dupla hélice da estrutura do ADN e que, devido às suas propriedades dinâmicas, poderiam ser exploradas no contexto das máquinas moleculares.

Investigadores da Universidade de Shimane e da Universidade de Nagoya, Japão, exploraram o uso daqueles sistemas tendo sintetizado boronatos cíclicos com estruturas em dupla hélice. Estudos por difração de raios-X, RMN e dicroísmo circular, além de cálculos teóricos, mostraram que as duplas hélices funcionam como um “rotor molecular”, nas quais as unidades de éster cíclico giram, originando a formação de dois rotâmeros estáveis a baixa temperatura. Ao mesmo tempo, verifica-se também um movimento de inversão helicoidal interconvertível das unidades de boronato cíclico, o que torna, na prática, este sistema capaz de executar dois tipos de movimentos (rotação e inversão helicoidal). Segundo os autores, os seus estudos podem ser úteis no desenvolvimento de rotores moleculares oticamente ativos pela introdução de substituintes quirais nas unidades do éster borónico.



Fontes:

Double helices as a molecular rotor, http://www.chemistryviews.org/details/ezone/10477335/Double_Helices_as_a_Molecular_Rotor.html?elq_mid=16303&elq_cid=3941189 (Acedido em 16/04/2017)

H. Iida, K. Ohmura, R. Noda, S. Iwahana, H. Katagiri, N. Ousaka, T. Hayashi, Y. Hijikata, S. Irle, E. Yashima. **Double-stranded helical oligomers covalently-bridged by rotary cyclic boronate esters.** *Chem. Asian J.* **12** (2017) 927–935.

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)



Onomástica organometálica. 2.

Richard F. Heck: o americano tranquilo e a sua reação revolucionária

Carlos C. Romão

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

Organometallic Onomastics. 2. Richard F. Heck: the quiet American and his revolutionary reaction – *The late 1970s witnessed a tremendous revolution in the way complex organic structures were assembled due to the emergence of a series of new catalytic C–C coupling technologies. On the background of these technologies rests the Heck reaction, discovered by Richard F. Heck, published in its original form in 1967 and later perfected to its actual shape in 1974. Making this discovery as a researcher at an explosives factory, Hercules Powder Company, Heck had a crucial role in the development of organometallic homogenous catalysis and its use in organic synthesis. His aloof and modest attitude kept him out of the academic limelight while watching the astonishing repercussion of his discoveries. A late Nobel Prize finally brought him the deserved recognition, which he acknowledged with a quiet and clear conscience of having contributed his share to the History of Chemistry.*

O final da década de 1970 testemunhou uma tremenda revolução na forma de sintetizar estruturas orgânicas complexas devido ao aparecimento duma série de novas tecnologias de acoplamento C–C. Por detrás destas tecnologias encontra-se a reação de Heck, descoberta e publicada em 1967 por Richard F. Heck, e por ele aperfeiçoada para a sua forma atual em 1974. Fazendo esta descoberta como investigador numa fábrica de explosivos, a Hercules Powder Company, Heck teve um papel crucial no desenvolvimento da catálise homogénea organometálica e no uso desta em síntese orgânica. A sua postura reservada e modesta manteve-o afastado da ribalta académica, mas sempre atento à espantosa repercussão das suas descobertas. Um Prémio Nobel tardio trouxe-lhe finalmente o merecido reconhecimento, que ele aceitou duma forma discreta mas com a clara consciência da importância da sua contribuição para a História da Química.

A montagem de estruturas orgânicas complexas através de metodologias organometálicas de formação de ligações C–C é uma realidade incontornável na atual estratégia de síntese. Tais processos aparecem ao estudante que os contempla pela primeira vez como uma espécie de caixa preta, ou instrução de computador para realizar uma operação que poderia ser fastidiosa e mesmo um quebra-cabeças se tivesse de ser resolvida pelos métodos que se ensinavam nos tempos em que estudei química orgânica nos finais dos anos 1960. Não sei mesmo se essas metodologias já aparecem no ensino de graduação, mas são seguramente ministradas no ensino graduado. O nome geral destas metodologias é “reações de acoplamento de fulano de tal”. Os “fulanos de tal” são quase todos japoneses mas o verdadeiro responsável por esta fulanização é o químico americano Richard F. Heck inventor da reação de Heck (eq. 1) que iniciou uma das maiores revoluções metodológicas já ocorridas na prática da síntese orgânica.



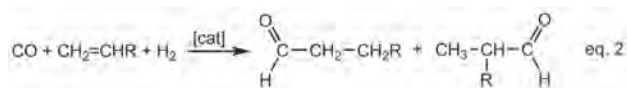
Richard F. Heck nasceu em Springfield, Massachusetts em 1931 e cruzou os EUA para se doutorar (1954) na UCLA (Universidade da Califórnia, Los Angeles), sob a orientação de Saul Winstein, um proeminente químico-físico orgânico.



Figura 1 – Richard Heck em 2010.

Novo salto de fronteiras levou-o até Zurique para um ano de pós-doutoramento numa das melhores escolas de química do mundo, sob a orientação doutra sumidade: Vladimir Prelog na ETH. Retornou à UCLA por mais um ano mas, apesar desta formação académica “vintage”, regressou à costa leste para trabalhar no departamento de investigação da *Hercules Powder Company*, em Wilmington, Delaware. Pode parecer estranho, dentro das expectativas que (erradamente) teremos da investigação numa fábrica de armamento e combustíveis para foguetões, que uma fábrica de pólvora estivesse interessada em química organometálica. O certo é que Heck, depois de dois anos falhados de investigação em polimerização de monómeros vinílicos, foi convidado a abordar a hidroformilação catalítica de olefinas representada na (eq. 2). Esta reação, que como o nome indica adiciona formalmente HCHO a uma ligação C=C, foi descoberta em 1938 por Otto Roelen na Alema-

nha, constituindo um dos primeiros e maiores sucessos de sempre da catálise organometálica industrial [1].



A descoberta da hidroformilação de olefinas (alcenos) teve origem nos estudos de transformação catalítica de CO, cujo arquétipo é a reação de Fischer–Tropsch que sintetiza hidrocarbonetos a partir de misturas de CO e H₂ (gás de síntese). A natureza do catalisador, HCo(CO)₄, foi reconhecida logo de início, mas as peripécias por que passou a indústria química alemã durante e após a segunda guerra mundial não deram espaço ao estudo do seu mecanismo, que se manteve obscuro. Em 1960 Heck e Breslow (seu supervisor na Hercules), propuseram que o primeiro passo da reação catalítica fosse a adição de HCo(CO)₄ ao alceno de acordo com a eq. 3 [2].

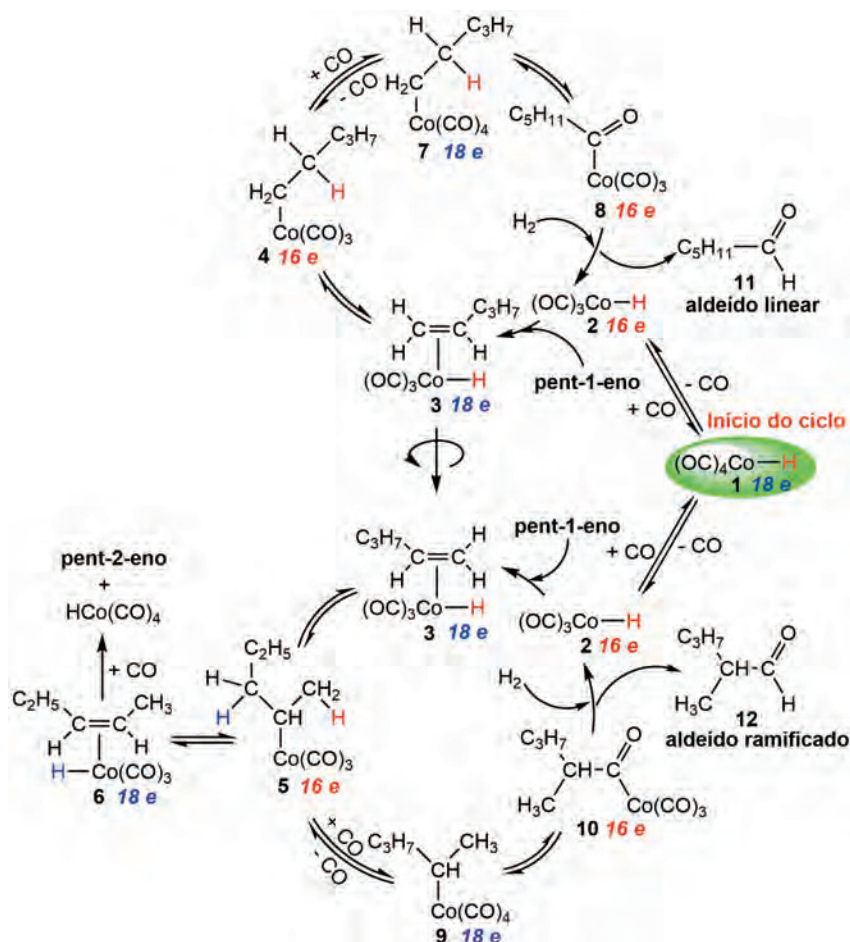


Em 1961, um estudo mais aprofundado levou-os a demonstrar que essa adição era precedida pela dissociação de CO, propondo que o complexo coordenativamente insaturado [HCo(CO)₃] (2; 16 elétrons; 16 e) fosse o verdadeiro catalisador das reações seguidamente observadas: formação de aldeídos (hidroformilação) e isomerização do alceno.

Tomemos como exemplo a hidroformilação do pent-1-eno (esquema 1). A dupla ligação C=C adiciona-se ao complexo insaturado 2 para dar um complexo π (3; saturado, 18 e) que consoante a posição relativa das ligações C=C e Co–H evolui para formar os alquil-complexos coordenativamente insaturados 4 ou 5 (16e). Este passo envolve uma reação de migração do hidreto para um dos átomos da ligação C=C, chamada inserção migratória. Esta migração é reversível por um processo conhecido como eliminação β. Neste caso, o complexo 5 tem duas possibilidades de evoluir: ou retorna ao complexo inicial de pent-1-eno (3) ou forma o complexo (6) o qual pode reagir com CO para formar HCo(CO)₄ e libertar pent-2-eno. O resultado deste processo é a indesejada isomerização de algum pent-1-eno em pent-2-eno, que se observa experimentalmente nas reações de hidroformilação.

O processo principal no caminho da formação de aldeídos continua com a adição reversível de CO aos complexos insaturados 4 e 5, para originar as espécies 7 e 9 respetivamente. A migração do ligando alquilo para um CO adjacente gera os acil-complexos coordenativamente insaturados 8 e 10. Por fim, estes complexos reagem com H₂, para formar os aldeídos 11 e 12, respetivamente, e regenerar o catalisador 2. Note-se que esta reação de hidrogenólise é inibida por CO, tal como a transformação 1 → 3 e todo o processo de isomerização do esquema 1.

Como se vê, formam-se dois tipos de aldeídos: um aldeído linear 11 e outro ramificado 12. O controlo da formação relativa de isómeros lineares vs. ramificados foi o



Esquema 1 – Mecanismo da reação de hidroformilação de alcenos, o primeiro mecanismo catalítico correto dum processo organometálico.

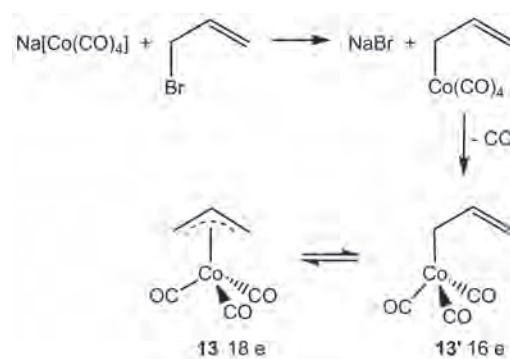
ponto central da investigação subsequente sobre a hidroformilação, e envolve aspetos estereoquímicos e eletrônicos. Estes aspetos podem ser controlados substituindo alguns dos ligandos CO do catalisador **2** por outros ligandos, como fosfinas, que modulam a reatividade da ligação Co–H e o espaço da esfera de coordenação. Se, por exemplo a fosfina for muito volumosa, num catalisador do tipo $\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)$, a limitação de espaço livre na esfera de coordenação favorecerá a formação de aldeídos lineares visto que os isómeros ramificados requerem mais espaço e estão portanto estereoquimicamente impedidos. O metal também acabou por ser substituído por Rh, mas a fascinante discussão de todos os parâmetros que controlam a hidroformilação catalítica não cabe neste texto.

Do que foi dito importa reter duas noções. A primeira é a de que esta reação constitui o maior processo industrial de catálise homogénea e é responsável pela produção de 6,8 Mton/ano de aldeídos e álcoois usados como matéria-prima industrial. As instalações mais modernas operam em meio aquoso, mediante o uso de catalisadores solúveis em água. A segunda é a de que, na sua aparente simplicidade, este mecanismo é considerado o primeiro mecanismo correto dum processo de catálise organometálica. Ao estabelecer que todos os passos deste mecanismo envolviam um intermediário coordenativamente insaturado, Heck mostrou que a reação principal e a reação colateral ocorrem por uma sucessão de transformações de espécies de 18 eletrões (saturadas) em espécies de 16 eletrões (insaturadas), ou vice-versa, tal como assinalado no esquema 1. Hoje em dia este mecanismo parece evidente pois uma das primeiras coisas que os estudantes de Química Organometálica aprendem é a regra dos 18 eletrões logo seguida das regras de Tolman (publicadas em 1972) que dizem que as reações catalíticas não radicalares ocorrem por passos de $18 \rightarrow 16 \rightarrow 18$ eletrões ou $16 \rightarrow 14 \rightarrow 16$ eletrões no caso dos catalisadores quadrangulares planos d^8 (Rh^I , Ir^I , Pd^{II} , Pt^{II}). Deve-se a Heck o aparelho da pedra angular onde assentam estes princípios [3].

Um outro aspeto interessante deste trabalho é a forma como Heck apresenta as reações de adição do hidreto à ligação C=C e à adição de alquilos ao CO coordenado. Estas reações são normalmente conhecidas como reações de inserção, respetivamente do alceno na ligação M–H e do CO na ligação M– CR_3 . Heck não as chama assim e usa o termo adição. Só anos mais tarde é que o estudo do mecanismo íntimo deste tipo de reações levou a que passassem a ser chamadas reações de inserção migratória de hidreto ou alquilo pois há uma migração de H ou R para o alceno coordenado numa posição adjacente. A reação inversa da inserção migratória do hidreto no alceno (e.g. **4** \rightarrow **3**, **5** \rightarrow **3** ou **5** \rightarrow **6**) era já conhecida por eliminação β sendo típica de ligações M– $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n > 1$) que eram normalmente muito instáveis.

Uma outra descoberta de Heck, realizada no âmbito desta investigação, foi a do primeiro complexo π -alilo (**13**) (esquema 2) [4].

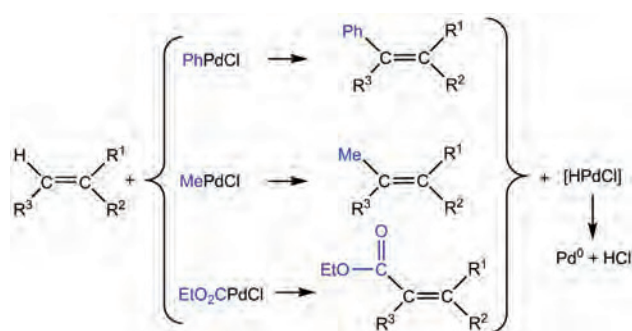
Com a sua ligação deslocalizada, identificada por RMN, este complexo representava um tipo totalmente novo de ligação química, com os três átomos de C do alilo praticamente equidistantes do Co central (coordenação tri-hapto, η^3). A sua possibilidade de variar a coordenação



Esquema 2 – Síntese do primeiro complexo alílico $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**13**) e equilíbrio com o seu isómero coordenativamente insaturado $[\text{Co}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**13'**).

$\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ deu ao ligando alilo um papel destacado na química do Pd (e doutros metais) na qual Heck posteriormente construiria a sua carreira.

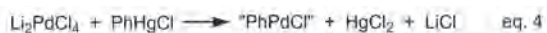
No dia 7 de dezembro de 1967, a partir do seu laboratório no centro de investigação da fábrica de pólvora Hercules, entretanto chamada *Hercules Inc.*, Heck submeteu ao *Journal of the American Chemical Society* seis artigos, como único autor, descrevendo uma série de reações de arilos e alquilos de metais de transição com alcenos, álcoois alílicos e compostos vinílicos, dienos conjugados e CO para produzir uma grande variedade de alcenos monoméricos cujas duplas ligações C=C ostentam agora substituintes arilo (Ar) ou alquilo (R) como se representa no esquema 3 [5–10].



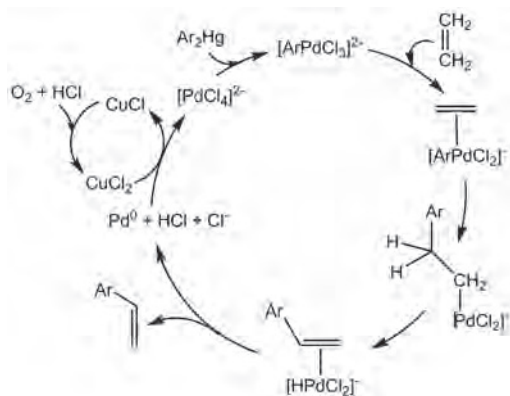
Esquema 3 – Principais tipos de ligações C–C formadas por reação de alcenos com compostos organometálicos de Pd gerados *in situ* por ação de organometálicos de Hg (eq. 4). O Pd era usado em quantidades estequiométricas e reduzido a Pd metálico.

No primeiro, e mais importante artigo desta série, Heck revela que este estudo foi estimulado pela observação de que o número de adições de alquilos metálicos a alcenos era então extremamente limitado (só apresenta dois exemplos da literatura) exceto nos processos de polimerização de olefinas (o processo de Ziegler–Natta já tinha 15 anos) [5]. No seu entender era óbvio que o potencial para adicionar alquilos ou arilos a alcenos existia para além da polimerização, mas não estava explorado. O resultado foi ainda mais saboroso do que inicialmente se esperava pois a reação permitiu substituir um protão dum alceno por um anel aromático ou por um alquilo num único passo: a arilação ($\text{HC}=\text{C} \rightarrow \text{ArC}=\text{C}$) ou alquilação ($\text{HC}=\text{C} \rightarrow \text{RC}=\text{C}$) direta de alcenos. A reação pode ser feita sob atmosfera normal, com O_2 e humidade, e mesmo em água, podendo originar rendimentos quase quantitativos em muitos casos. Os me-

tais de transição usados foram Pd, Rh e Ru, sendo que o Pd foi o mais ativo e o único que catalisou todas as reações descritas. Os arilos e alquilos de Pd foram preparados *in situ* a partir da reação de cloretos e outros sais de Pd^{II}, com arilos ou alquilos de metais dos grupos principais, nomeadamente Hg^{II}, Sn^{IV}, Pb^{IV}. O caso particular da eq. 4 ilustra a essência do caso geral: o agente arilante de Hg reage com um sal derivado de PdCl₂ para dar um “arilo de Pd” e um sal de Hg. “PhPdCl” é o arilo de Pd^{II} que vai ser adicionado aos substratos insaturados acima mencionados.

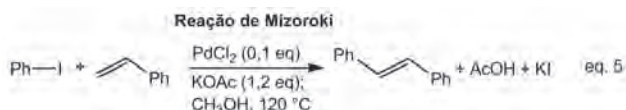


Tal como posto em relevo no esquema 3, a reação de arilação do alceno é acompanhada pela formação de Pd metálico e HCl. Este processo, embora valioso do ponto de vista da funcionalização da olefina tem o inconveniente de usar uma quantidade estequiométrica de Pd, um elemento muito caro. Nesse mesmo artigo Heck propôs uma solução para o problema reoxidando o Pd⁰ a Pd^{II} por adição de CuCl₂, que se reduz a CuCl. Como este se reoxida a CuCl₂ na presença de O₂ e HCl, o processo pode ser tornado catalítico tanto em Pd como em Cu. O mecanismo da reação pode então ser escrito como no esquema 4.



Esquema 4 – Mecanismo proposto para a primeira reação de Heck (1967). Os arilos foram escolhidos porque não sofrem eliminação β.

Como é evidente, o ponto fraco da reação era o uso de agentes arilantes de Hg, Sn ou Pb cuja toxicidade é notória. Talvez por isso, o impacto deste artigo não foi logo sentido, mas a força da catálise organometálica espalhava-se rapidamente e havia quem estivesse atento. De facto, em 1971 numa comunicação de uma página, Mizoroki referindo o trabalho de Heck relatou a preparação do estilbena pela reação descrita na eq 5 [1].



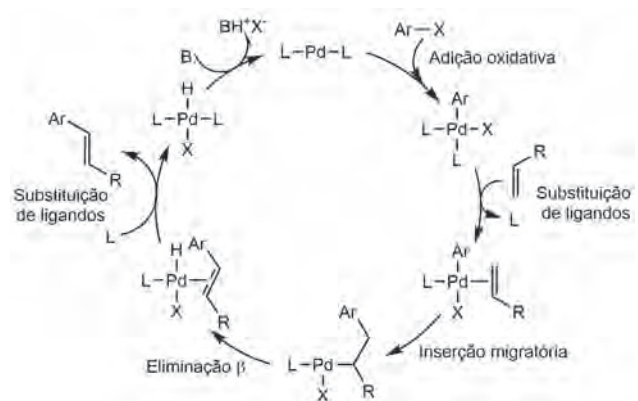
Esta reação tem lugar a alta temperatura em autoclave em condições em que o PdCl₂ se reduz a Pd⁰. Este sofre a adição oxidativa de Ar-I formando a espécie do tipo Ar-Pd^{II} sem necessidade de usar agentes arilantes de Hg ou Sn. Mais importante ainda é o facto de a reação ser automaticamente catalítica, desde que o HI que se forma seja neutralizado por uma base conveniente e não compita com o

ArI pela adição oxidativa ao Pd⁰. Assim, as quantidades estequiométricas de PdCl₂ usadas inicialmente por Heck deixam de ser necessárias bem como o uso de Cu para reoxidar o Pd⁰. De facto, Mizoroki provou que Pd⁰ preparado *in situ* (Pd black) é um catalisador ativo da reação da eq 5. Infelizmente, Mizoroki adoeceu pouco depois e não voltou a participar ativamente nestes desenvolvimentos, falecendo em 1978. Apesar disso, o seu nome não foi totalmente esquecido pois a reação de Mizoroki-Heck é o nome muitas vezes dado à reação de Heck.

Entretanto, em 1971 Heck deixava a Hercules ingressando na Universidade de Delaware onde continuou esta pesquisa. Logo no início de 1972, citando Mizoroki, publicou uma reação semelhante, obtida independentemente, mas com várias vantagens práticas: usa NBu₃ como base e 10% de Pd(OAc)₂ como precursor catalítico. Este é reduzido pelo alceno a Pd⁰, a 100 °C e à pressão atmosférica, e ativa iodetos de arilo adicionando-os ao estireno e outros alcenos, na ausência de solvente. Ao contrário do método que usa reagentes de Hg (esquema 4), esta reação não adiciona MeI ou ICH₂COOMe e é portanto exclusiva para a arilação [12].

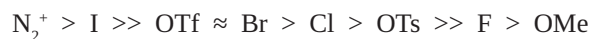
O grande salto seguinte deu-se quando Heck introduziu fosfinas na reação. Facilitando a redução de Pd(OAc)₂ e estabilizando as espécies de Pd⁰ e Pd^{II} a reação de Heck tomou a sua forma definitiva (eq 1) [13]. Este estudo baseou-se numa observação de outros autores que verificaram que ArBr se adiciona rapidamente a Pd(PPh₃)₄ mas não a Pd metálico, como o que se forma no processo de Mizoroki. Assim, a introdução de PPh₃ na mistura reacional na proporção de Pd(OAc)₂: PPh₃ = 1:2 tornou viáveis as reações de acoplamento com brometos de arilo e vinilo que são muito mais fáceis de sintetizar do que os correspondentes iodetos. Na prática verificou-se que a PPh₃ era a melhor das fosfinas testadas e melhor do que uma larga panóplia de outros ligandos de P e N adicionados à reação para o mesmo efeito. Na presença de PPh₃ a formação de produtos de isomerização é fortemente inibida e a estereosseletividade da reação aumentada. O mecanismo atualmente aceite está representado no esquema 5 na sua versão neutra, i.e. com todos os intermediários isentos de carga.

Sem espaço para entrarmos em detalhes sobre esta reação deixam-se aqui algumas das suas características fundamentais. As ligações X-C(sp²) (X = Br, I) são as mais reativas (arilos, benzilos ou vinilos).



Esquema 5 – Mecanismo da reação de Heck com carga neutra no complexo de Pd.

Os cloretos, $\text{Cl-C(sp}^2\text{)}$ e os halogenetos de alquilo, $\text{X-C(sp}^3\text{)}$ são menos reativos. Para um dado arilo a reatividade decresce com a natureza de X *grossa modo* na ordem inversa do aumento de energia da ligação Ar-X :



Em termos do substrato, a reatividade relativa dos alcenos em reações de competição decresce na ordem da Figura 2:

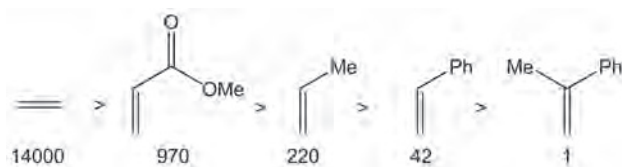
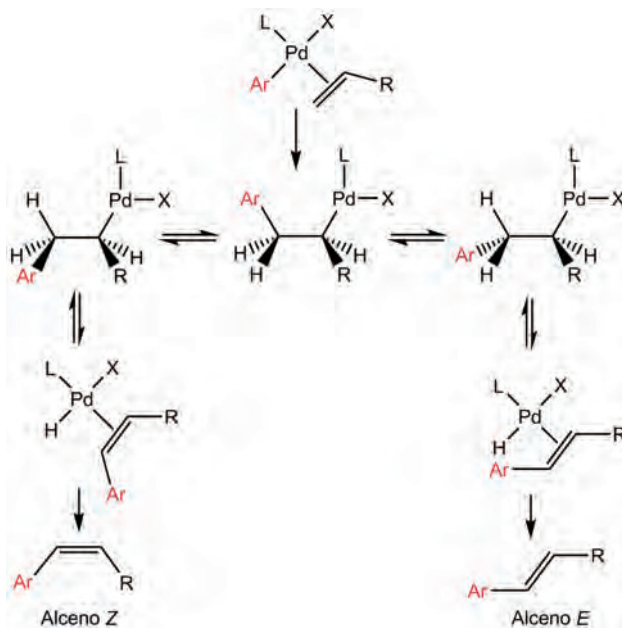


Figura 2 – Ordem de reatividade relativa dos alcenos com um dado arilo.

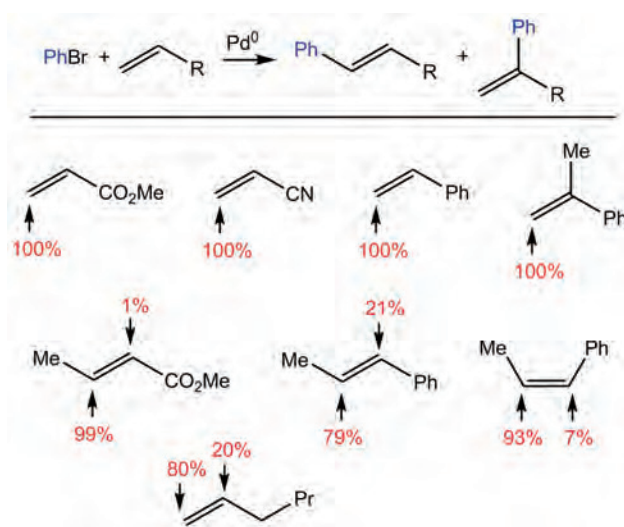
A estereosseletividade da arilação conduz maioritariamente a alcenos com configuração *E* (ou *trans*) de acordo com o mecanismo descrito no esquema 6. A repulsão estereoquímica dos substituintes Ar e R leva-os a afastarem-se, favorecendo a formação do estereoisómero *E*.



Esquema 6 – Estereosseletividade da reação de Heck. O produto com configuração *E* é favorecido sobre o *Z*.

A regioselectividade da reação foi inicialmente estabelecida por Heck (1978) com base na adição de bromobenzeno a diversos alcenos (esquema 7) [14]. Como se pode ver as posições terminais (não substituídas) são francamente preferidas para a adição do arilo. No caso de alcenos internos as posições com substituintes menos volumosos são favorecidas, tudo indicando que a regioselectividade é controlada pela estereoquímica.

Os precursores de Pd são tipicamente Pd(OAc)_2 , Pd(dba)_2 ou $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. O primeiro é reduzido por uma variedade de reagentes que podem estar presentes na mistura reacional, como alceno, fosfina, álcool (solvente), amina (base). Os outros são complexos estáveis de Pd^0 com dibenzilideno acetona (dba) (Figura 3).



Esquema 7 – Regioselectividade da reação de PhBr com variados alcenos. Os valores numéricos são a percentagem do produto arilado formado na reação de Heck.

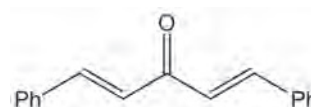
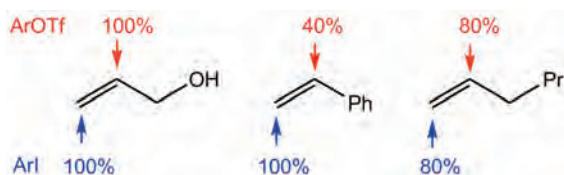


Figura 3 – Dibenzilideno acetona.

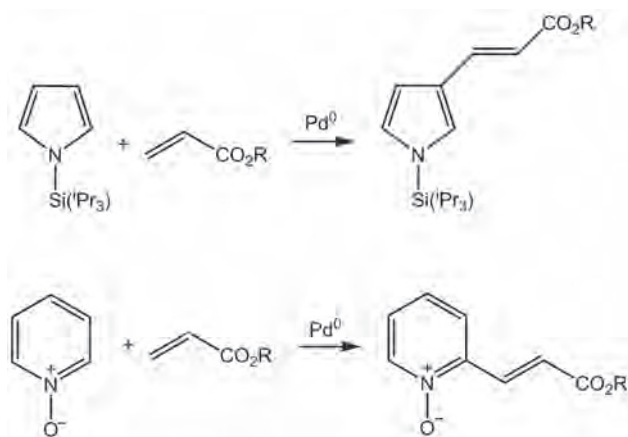
Os solventes podem variar numa gama imensa de polaridades como sejam: tolueno, THF, MeOH, H_2O , DMF ou mesmo DMSO. As fosfinas são normalmente PPh_3 ou P(tolilo)_3 exceto em casos especiais como o das fosfinas quirais necessárias para induzir assimetria na reação de Heck (ver abaixo). As bases mais vulgarmente usadas são NEt_3 , Cy_2NEt , NaOAc e Na_2CO_3 e as reações têm lugar normalmente acima de 100°C . No entanto, esta temperatura baixa nas condições do protocolo de Jeffery que usa bases insolúveis como K_2CO_3 , um equivalente de NBu_4Cl como catalisador de transferência de fase e DMF como solvente. A reação acelera de tal modo que pode ser feita à temperatura ambiente em alguns casos [15].

A adição de AgNO_3 à mistura reacional é uma outra modificação importante. A precipitação de AgX forma o catalisador catiónico $[\text{PdArL}_2]^+$ favorecendo a coordenação do alceno e tornando praticamente irreversível o passo da eliminação β . Assim sendo, acelera-se a reação, inibe-se a isomerização do alceno (indesejada) e altera-se o controlo da regioselectividade. De facto, a coordenação do alceno ao catalisador polariza a ligação C=C coordenada de modo a que o carbanião do arilo ou vinilo migra seletivamente para o carbono com a carga δ^+ mais elevada. O controlo regioquímico existente no caso dos catalisadores neutros (PdL_2) é ultrapassado pelo efeito eletrónico. O uso de triflatos (ArOTf) em vez de halogenetos, produz o mesmo efeito da adição de Ag^+ , pois os triflatos de Pd são essencialmente iónicos. No esquema 8 compara-se a regioselectividade da arilação de alguns alcenos usando triflatos de arilo ou halogenetos de arilo [16].

Para além da clássica adição de arilo, benzilos e vinilos a olefinas também é possível adicionar heterociclos como indóis, tiazóis, oxazóis, pirróis, furanos e piridinas ativas, como exemplificado no esquema 9.

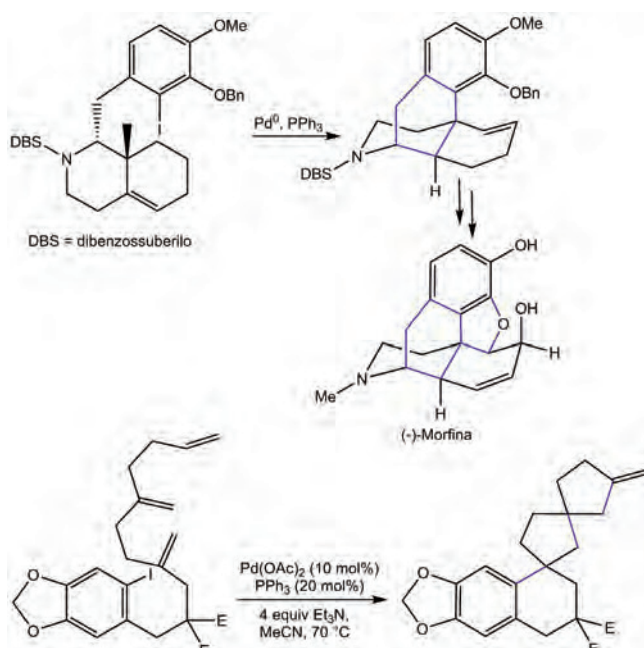


Esquema 8 – Regioseletividade das arilações de Heck com iodetos de arilo (a azul) e com triflatos de arilo (a vermelho). Os valores numéricos são a % do produto final arilado na posição indicada.



Esquema 9 – Exemplos de reações de Heck em heterociclos.

Na conclusão do seu primeiro artigo de 1967 Heck escreve: “A reação de arilação de olefinas proporciona portanto um caminho muito conveniente para uma extensa variedade de derivados de olefinas.” Como se veio a demonstrar, este é mais um daqueles monumentais “*undersatements*” da História da Ciência. De facto, ela constitui uma ferramenta totalmente inovadora da síntese orgânica que lentamente foi adquirindo maior importância até se tornar quase omnipresente na atual estratégia de síntese. Para se ter uma ideia do seu lento mas inexorável avanço, note-se que em 1982 Heck publicou um capítulo no *Organic Reactions* onde, em 45 páginas, descrevia toda a química

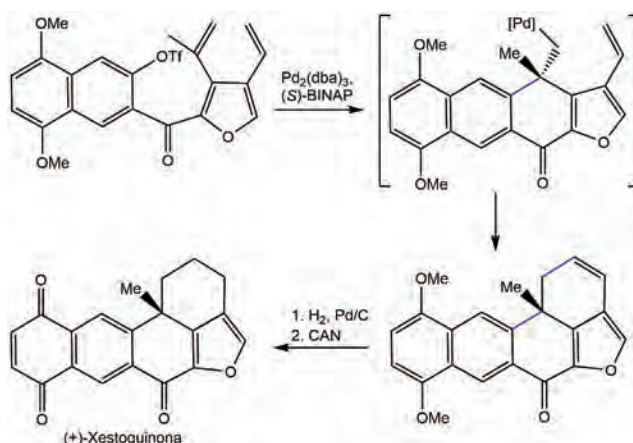


Esquema 10 – Exemplos de formação de anéis complexos (a azul) usando reações de Heck. O exemplo de baixo é uma cascata de Heck sp^2 .

realizada com esta tecnologia, desde 1967. Em 2002, a descrição limitada apenas às reações de Heck intramoleculares ocupava 377 páginas. O livro “*The Mizoroki–Heck reaction*”, de 2006 tem 600 páginas.

Perante esta vastíssima panóplia de aplicações em síntese orgânica, e em particular em química medicinal, não é fácil escolher exemplos para apresentar num texto deste cariz [17, 18]. Sem embargo, no esquema 10 ilustram-se duas reações de ciclização, um tipo de transformação que habitualmente coloca questões de muito difícil abordagem na síntese de produtos naturais. No esquema 10 ilustra-se o poder da reação de Heck na síntese da (-)-morfina [19], e da formação em cascata de 3 anéis alicíclicos (reação em cascata ou *zipper*) [20].

O uso de fosfinas quirais pode condicionar a estereoquímica da inserção migratória levando à formação de produtos de forma enantiosseletiva. Este processo ainda aumenta o valor da reação de Heck normal, particularmente na síntese de produtos naturais, como se pode ver no esquema 11 com a síntese de (+)-xestoquinona, um potente inibidor de proteínas oncogénicas, extraído duma esponja marinha. Note-se que o primeiro passo é uma reação *tandem* que envolve duas reações de Heck, a primeira das quais é enantiosseletiva [21].

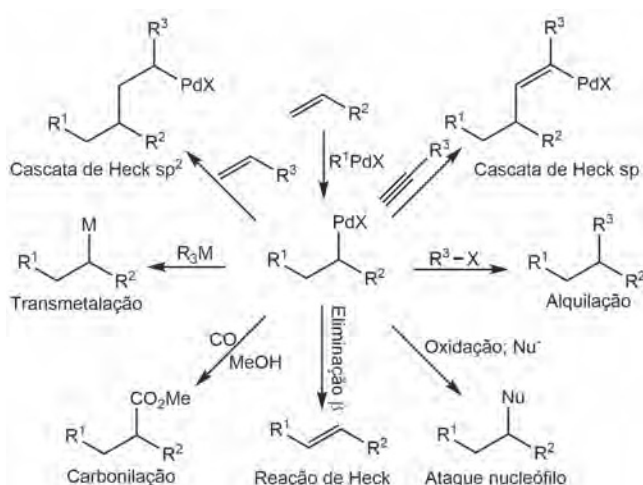


Esquema 11 – Duplo acoplamento de Heck (ligações a azul) usado na síntese da (+)-xestoquinona. O primeiro intermediário (entre parêntesis) resulta da versão enantiosseletiva da reação de Heck, proporcionada pelo uso da fosfina quiral (S)-BINAP. O segundo acoplamento fecha o anel de 6 membros.

Há muitas outras reações *tandem* de Heck nas quais o Pd catalisa mais do que um passo reacional, após uma primeira ativação duma ligação R–X. De facto, se atentarmos no mecanismo do esquema 5, a espécie insaturada gerada após a inserção migratória pode reagir intra ou intermolecularmente com outras funções, caso a eliminação β não ocorra ou não possa ocorrer. O esquema 12 mostra várias das possibilidades desta química riquíssima na qual o químico orgânico de síntese pode espriar a sua imaginação e criatividade.

As aplicações na indústria e investigação farmacêutica são inúmeras mas os produtos mais conhecidos que envolvem a reação de Heck são o naproxeno (anti-inflamatório não esteroide) e o metoxicinamato de octilo (écran de UV em cremes solares) (Figura 4).

Testemunha calma, aparentemente tímida e reservada de toda esta revolução, Richard Heck retirou-se para a Fló-



Esquema 12 – Possíveis ramificações reacionais do intermediário central da reação de Heck.



Figura 4 – Produtos de grande consumo produzidos industrialmente por via da reação de Heck.

rida em 1989, quando o seu financiamento foi cancelado e não conseguiu obter fundos públicos ou privados para a sua investigação! Talvez os amantes da bibliometria justifiquem isto rapidamente pois certamente consideram modesto o volume do trabalho publicado de Heck: 120 artigos (*Web of Science*), *h index* = 57 e nº de citações por artigo: 114,11.

Todavia, o impacto do seu trabalho (entre 1980 e 2015, havia cerca de 120 mil menções da reação de Heck na literatura) tornou irrelevante e risível qualquer apreciação bibliométrica tirando-o lentamente da sombra e trazendo-lhe o reconhecimento ativo da comunidade científica. Em 2004 a Universidade do Delaware estabeleceu a cátedra com o seu nome (*Richard F. Heck Lectureship*). Em 2005 recebeu o *William Carothers Award* que reconhece inovação química com elevado impacto comercial. Em 2006 recebeu o *Herbert C. Brown Award for Creative Research in Synthetic Methods* atribuído pela *American Chemical Society* e patrocinado pela Universidade de Purdue. Finalmente, em 2010, foi agraciado com o Prémio Nobel da Química que compartilhou com dois dos principais exploradores das sequelas da sua química: Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki.

O ponto de partida para uma série de reações de formação de ligações C–C catalisadas por Pd, e desenvolvidas na segunda metade da década de 1970, é a espécie resultante da adição oxidativa do esquema 5: $[PdRXL_2]$ ou equivalente. Se for alquilada com um reagente $R'M$ para dar $[PdRR'L_2]$ uma eliminação redutiva posterior regenera

PdL_2 e forma o produto de acoplamento R–R'. Estas reações diferem essencialmente na natureza de M', podem acoplar $C(sp^2)-C(sp^3)$, $C(sp^2)-C(sp^2)$ (acoplamentos de Stille, Negishi, Suzuki, Hiyama e Kumada) e $C(sp^2)-C(sp)$ (acoplamento de Sonogashira) e revolucionaram a síntese orgânica. Serão objeto dum outro artigo, dada a sua semelhança mecanística. Em boa verdade tanto o acoplamento de Sonogashira como o de Suzuki foram descobertos por Heck em 1975. O primeiro foi depois aperfeiçoado por Sonogashira que introduziu um passo de ativação do alcino. O segundo foi aperfeiçoado por Suzuki para se tornar numa metodologia extremamente abrangente e suave do ponto de vista de impacto ambiental. Para além destas derivações, há outras extensões da reação de Heck, como a oxoarilação de Heck, a reação de Heck desidrogenativa (ativação Ar–H), a reação de amino-Heck (acoplamento C–H) e muitas outras variantes experimentais como a reação em líquidos iónicos ou com nanopartículas de Pd. Basta googlar!

Decisivamente, a criatividade e a inovação, marcaram a carreira científica de Richard Heck, cientista de postura tranquila e modesta, forjado em ambientes de altíssima qualidade científica e protegido da permanente “distração” da vida académica pelos muros da “sua” fábrica de pólvora onde encontrou o ambiente e os meios para uma pesquisa livre e profunda. O seu projeto começou por ser a pesquisa de polímeros vinílicos e acabou mudando para sempre o papel desses e doutros monómeros. Tudo por força de aliar a sua curiosidade à inexorável tendência do Pd para orquestrar adições oxidativas e eliminações redutivas, coordenar alcenos e facilitar a eliminação β ! Devido a um colega seu se queixar da irritante ubiquidade desta última, Heck cogitou sobre o que se passaria se usasse um substituinte que não pudesse sofrer tal eliminação. Fez reagir $PhHg(OAc)$ com $[PdCl_4]^{2-}$ sob uma atmosfera de C_2H_4 e viu precipitar Pd metálico enquanto o etileno era rapidamente incorporado em estireno (80%) e estilbeno (20%). Estava descoberta a reação de Heck que mudou a história da Química numa forma particularmente invulgar pois duvido que tenha havido mais alguém que publicasse sozinho seis artigos com este impacto no mesmo número do JACS!

Segundo os media, o seu maior sucesso é atribuído ao acoplamento alceno–alcino (Sonogashira) que é usado para a marcação de bases de DNA com sondas fluorescentes, num processo que permitiu a automação da sequenciação do DNA no *Human Genome Project*. Porventura, do ponto de vista comercial e também do nosso “*way of life*”, o maior impacto parece resultar da aplicação da sua química na síntese farmacêutica e na síntese dos materiais que permitem o fabrico de circuitos mais finos e materiais para ecrãs de telemóveis inteligentes e outros aparelhos controlados por computador. Quanto aos fármacos um colega seu disse a um jornalista do NY Times: “se tomar um remédio para qualquer coisa, agradeça ao Dick”. Quanto aos materiais, a Dow agradeceu-lhe com o anúncio reproduzido na Figura 5.

Em 2006 radicou-se nas Filipinas donde a sua mulher era natural. Como foi um apaixonado das plantas desde a sua infância não admira que a sua derradeira atividade tenha sido o cultivo de orquídeas. Sem ressentimentos nem falsas modéstias disse numa das suas raras entrevistas: “Não estou a fazer mais química nenhuma mas penso que já fiz a minha parte”.

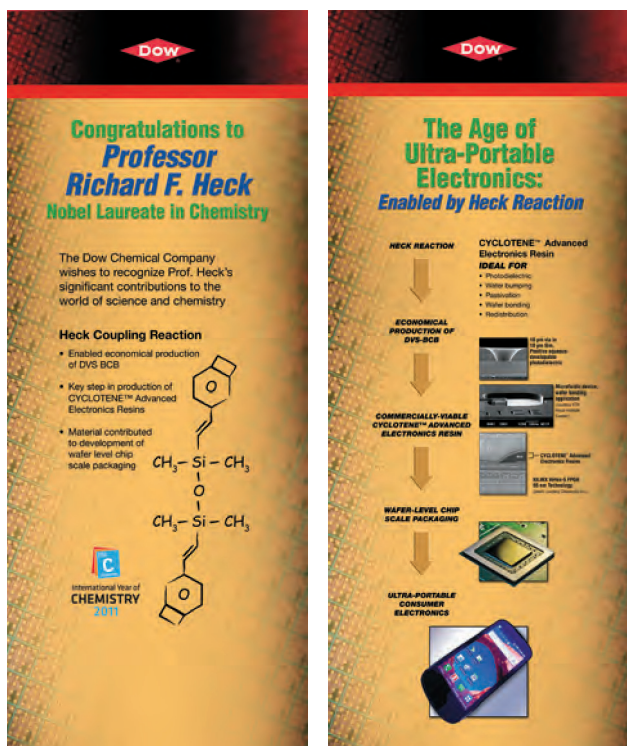


Figura 5 – Poster da Dow Chemicals homenageando Heck pelo Prêmio Nobel.

Referências

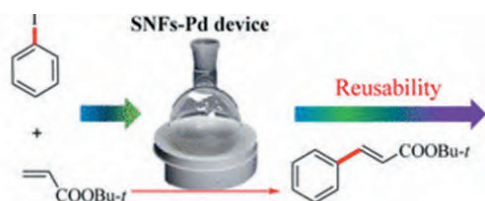
- [1] B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33** (1994) 2144–2163.
- [2] R.F. Heck, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4023–4027.
- [3] C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 337–353.
- [4] R.F. Heck, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 750–751.
- [5] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5518–5526.
- [6] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5526–5531.
- [7] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5531–5538.
- [8] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5538–5542.
- [9] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5542–5546.
- [10] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5546–5548.
- [11] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 581.
- [12] R.F. Heck, J.P. Nolley, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2320–2322.
- [13] H.A. Dieck, R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1133–1136.
- [14] R.F. Heck, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 691–701.
- [15] T. Jeffery, *Tetrahedron: Asymmetry* **52** (1996) 10113–1130.
- [16] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 2–7.
- [17] J.G. De Vries, *Can. J. Chem.* **79** (2001) 1086–1092.
- [18] F.-X. Felpin, L. Nassar-Hardy, F. Le Gallonnet, E. Fouquet, *Tetrahedron: Asymmetry* **67** (2011) 2815–2831.
- [19] C.Y. Hong, N. Kado, L.E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 11028–11029.
- [20] M.M. Abelman, L.E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2328–2329.
- [21] S.P. Maddaford, N.G. Andersen, W.A. Cristofoli, B.A. Keay, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 10766–10773.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Catalisador suportado num balão de vidro

As nanopartículas de metais nobres possuem atividade catalítica relevante. Uma vez que estes materiais são dispendiosos, o interesse pela sua recuperação e reutilização após a sua atividade catalítica tem aumentado nos últimos anos. Uma abordagem para facilitar a separação e recuperação do catalisador após a reação é a sua imobilização num substrato de suporte, o qual pode ser separado da mistura reacional por meios físicos (centrifugação ou filtração, por exemplo). No entanto, frequentemente é necessário um trabalho laborioso após a separação para restaurar o catalisador à sua forma inicial e durante o qual há necessariamente perdas do mesmo. Intuitivamente, a situação ideal seria que o catalisador estivesse suportado diretamente nas paredes internas do reator e, portanto, pudesse ser reutilizado sem necessidade de proceder aos processos onerosos de recuperação.

Investigadores da Tailândia e da Suíça desenvolveram um sistema catalítico reutilizável de nanopartículas de paládio que pode ser aplicado às paredes internas de um reator de vidro. A equipa começou por depositar nanofilamentos de silicone (SNF) sobre o vidro usando CH_3SiCl_3 como precursor e a superfície obtida foi posteriormente revestida com polidopamina. As nanopartículas de paládio foram então geradas *in situ* por imersão das fibras funcionalizadas numa solução de K_2PdCl_4 tendo-se ligado fortemente à superfície modificada de SNF. A equipa testou o sistema catalítico SNF-Pd numa reação de acoplamento cruzado de Heck e obteve uma atividade e seletividade elevada, superior à do sistema tradicional Pd/C. O nanocatalisador pôde ser reutilizado simplesmente após lavagem do reator com acetato de etilo e etanol. Mesmo após 20 ciclos de reutilização, foram obtidos rendimentos de 90%. Esta abordagem é altamente versátil e, segundo os autores, pode ser aplicada a reatores químicos de laboratório de diferentes formas, tamanhos e configurações e ainda ser estendida a nanopartículas de outros metais.



Fontes:

Glassware with a Built-In Catalyst, http://www.chemistryviews.org/details/news/10478746/Glassware_with_a_Built-In_Catalyst.html?elq_mid=16128&elq_cid=3941189 (Acedido em 03/04/2017)

X. Fei, W. Kong, X. Chen, X. Jiang, Z. Shao, J. Y. Lee. **A recycling-free nanocatalyst system: the stabilization of in situ-reduced noble metal nanoparticles on silicone nanofilaments via a mussel-inspired approach.** *ACS Catal.* **7** (2017) 2412–2418.

Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)

Encapsulação de ácidos nucleicos em nanotubos de carbono: termodinâmica e cinética

Fernando J.A.L. Cruz* e José P.B. Mota

LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa. fj.cruz@fct.unl.pt

Encapsulation of nucleic acids in carbon nanotubes: thermodynamics and kinetics – *Selective and controlled delivery of genetic cargo to a living cell, using encapsulation into nanoporous solids, involves a three step kinetics: i) confinement of the biomolecule, followed by ii) diffusion along the endohedral volume, and finally iii) ejection of the biological material towards the cellular interior. In order to study the thermodynamic and kinetic properties associated with the process, we employ atomically detailed computer experiments to probe the encapsulation of double-stranded canonical B-DNA, (5'-D(*CP*GP*CP*GP*AP*AP*TP*TP*CP*GP*CP*G)-3'), into hydrophobic and hydrophilic carbon nanotubes with diameters in the range $D = 3-4$ nm. For that purpose, Classical Molecular Dynamics simulations are run coupled with well-tempered metadynamics and umbrella sampling algorithms. Physiological conditions employed (310 K, [NaCl] = 134 mM) allow the extrapolation of results to in vivo systems, constituting a landmark for biomolecular encapsulation in the context of cellular delivery.*

A entrega controlada e seletiva de material genético à célula viva, recorrendo à encapsulação em sólidos nanoporosos, é um mecanismo de três fases: *i)* confinamento da biomolécula, seguida de *ii)* difusão ao longo do poro e, finalmente, *iii)* ejeção da carga biológica em direção ao interior da célula. De forma a estudar as propriedades termodinâmicas e cinéticas envolvidas no processo, utilizam-se experiências computacionais ao nível atómico para sondar o confinamento de duplas hélices de B-DNA canónico (5'-D(*CP*GP*CP*GP*AP*AP*TP*TP*CP*GP*CP*G)-3') em nanotubos de carbono de características hidrofóbicas e hidrofílicas, utilizando diâmetros na gama $D = 3-4$ nm. Para o efeito, realizam-se simulações de Dinâmica Molecular Clássica acoplada a algoritmos de metadinâmica (*well-tempered*) e amostragem de chapéu de chuva (*umbrella sampling*). A utilização de condições fisiológicas (310 K, [NaCl] = 134 mM) permite extrapolar os resultados obtidos para sistemas *in vivo*, constituindo assim uma contribuição pioneira na área do encapsulamento de moléculas biológicas com vista à entrega celular.

1. Introdução

Desde a sua preparação em laboratório pelos grupos de Iijima e Bethune [1–3], os nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) são considerados um dos pilares fundamentais da nanotecnologia. Devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e físico-químicas [4], vários estudos têm-nos proposto para aplicações tão diversas [5] como *design* de compósitos [6], sensores químicos [7], agentes de separação de vapores orgânicos [8] e nanomateriais para armazenamento de H_2 e CH_4 [9,10].

Geralmente são sintetizados recorrendo a técnicas de deposição de vapor químico (CVD) ou descarga de arco elétrico [4,11,12], conduzindo a sólidos puramente hidrofóbicos; podem no entanto ser modificados com o objetivo de se obter uma distribuição de carga elétrica positiva: *i)* dopando quimicamente a rede de grafeno com dopantes do tipo *p*, *ii)* aplicando um campo elétrico ao longo do sistema, e/ou *iii)* utilizando estratégias de funcionalização química [13–15]. Sob o ponto de vista geométrico, os SWCNTs são essencialmente estruturas unidimensionais (1D) que podem ser racionalizadas pensando numa folha de grafite dobrada no espaço de acordo com um certo vetor diretor. O cilindro resultante é constituído por uma malha hexagonal de átomos de carbono sp^2 , circunscrivendo um volume interno de diâmetro D (Figura 1), e formando assim um paradigma para estudar a adsorção física de moléculas orgânicas leves (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , CO_2 , CO) em sólidos nanoporosos [10,16–21].

Quando carregados eletricamente, os nanotubos de carbono podem interagir de forma seletiva com macromoléculas biológicas, tais como proteínas e ácidos nucleicos, de forma semelhante à condução biomolecular através de canais na membrana celular, tais como o poro de α -hemolisina [22,23]. Sendo a entidade responsável pela transmissão de informação genética entre gerações, o ácido desoxirribonucleico (DNA) é uma molécula fundamental para as ciências da vida. Os estudos pioneiros de Watson e Crick permitiram decifrar a estrutura da dupla hélice de DNA [24], e muito se tem acrescentado desde então ao manancial de informação disponível sobre ácidos nucleicos. À semelhança dos SWCNTs, também a molécula de DNA pode ser considerada como uma entidade 1D, com as respetivas nucleobases alinhadas ao longo de um eixo central que percorre toda a dupla hélice (Figura 1).

Dada a semelhança dimensional entre a molécula de DNA e os SWCNTs, sistemas mistos contendo o ácido nucleico encapsulado no nanoporo foram recentemente propostos como formas alternativas de entregar (seletivamente) material genético ao interior de células. A entrega controlada de cargas biológicas utilizando esta estratégia [26,27] ajuda a mitigar os problemas clássicos associados à terapêutica via oral, que geralmente conduzem à degradação das biomoléculas causada pelas condições drásticas de pH características do trato gastrointestinal. Geng *et al.* [28,29] demonstraram recentemente a penetração espontânea de nanotubos através da bicamada lipídica de um

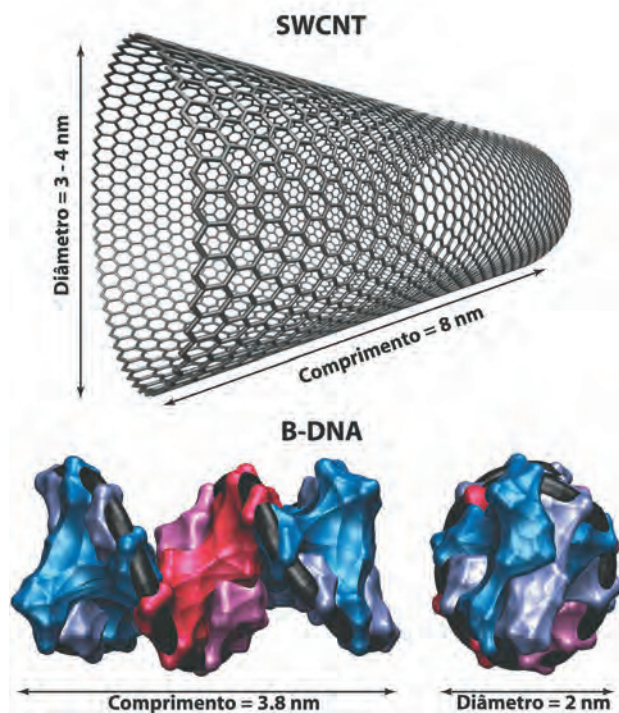


Figura 1 – *Cima*) Nanotubo de carbono de parede única: o sólido é representado pela malha de ligações sp^2 C – C. *Baixo*) Dodecâmero de Dickerson da forma canônica de B-DNA, 5'-D(*CP*GP*CP*GP*AP*AP*TP*TP*CP*GP*CP*G)-3' [25]. As nucleobases individuais são coloridas de acordo com a sua natureza química: (encarnado) adenina, (púrpura) timina, (azul) guanina e (azul claro) citosina; o esqueleto de fosfatos é representado por uma linha negra ao longo da dupla hélice. Figura adaptada da ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society.

lipossoma, formando um híbrido que é incorporado em células vivas de mamíferos e que atua como um nanoporo através do qual fluem íons e DNA em direção ao interior da célula; o mecanismo global depende fortemente das diferenças de pressão osmótica através da membrana celular [29].

Para poder ser considerada uma forma eficaz e segura de terapêutica para o Homem, os sistemas DNA@SWCNT necessitam prementemente de serem caracterizados quanto à dinâmica e energética dos fenômenos que conduzem ao encapsulamento. O mecanismo global [27,30] é descrito por uma cinética de três passos: *i*) encapsulação da biomolécula no nanotubo, seguida de *ii*) difusão ao longo do nanoporo e finalmente *iii*) saída/ejeção do material biológico em direção ao interior celular.

O presente trabalho aborda estes aspetos utilizando uma metodologia derivada da mecânica estatística, combinando Dinâmica Molecular Clássica (CMD) com Metadinâmica (*well-tempered*) e amostragem de chapéu de chuva (*umbrella sampling*), escolhendo sistemas modelo para descrever os nanotubos e as cadeias de DNA; para o efeito, utilizam-se dois tipos distintos de nanotubos, hidrofóbicos e hidrofílicos. Torna-se importante salientar que são utilizadas condições fisiológicas em todos os sistemas estudados (310 K, 1 bar, [NaCl]= 134 mM), permitindo assim aos resultados e conclusões serem extrapoláveis para sistemas *in vivo*. Os métodos e moléculas utilizados são descritos na Secção seguinte, os resultados obtidos apresentados e discutidos ao longo da Secção 3 e finalmente estabelecem-se algumas considerações gerais na Secção 4.

2. Moléculas e Métodos

2.1. DNA, solvente fisiológico e SWCNTs

Todas as moléculas utilizadas no presente trabalho são descritas utilizando campos de força atômicos, incluindo carga elétrica em cada átomo; considerando a natureza atômica dos modelos, os híbridos DNA@SWCNT contêm $1,5\text{--}1,8 \times 10^5$ partículas. As energias dispersivas são calculadas utilizando o potencial (12,6) de Lennard-Jones e regras de mistura de Lorentz-Berthelot [31, 32]. A dupla hélice de DNA é conferida flexibilidade total, utilizando para o efeito o campo de forças AMBER99sb-ildn [33,34], e incluindo os refinamentos propostos por Lindorff-Larsen *et al.* [34]. A parametrização clássica de Åqvist e Dang [35] é utilizada para descrever o par iónico Na^+Cl^- , [NaCl]=134 mM, e o modelo de 3 centros proposto por Jorgensen e colaboradores para descrever as moléculas de H_2O [36]. A forma canônica B-DNA é a conformação predominante em células vivas, e portanto utiliza-se o dodecâmero de Dickerson [25], 5'-D(*CP*GP*CP*GP*AP*AP*TP*TP*CP*GP*CP*G)-3' (Figura 1), para estudar o encapsulamento de ácidos nucleicos. Apesar de possuir um comprimento inferior ao seu análogo genómico, o dodecâmero de Dickerson possui características estruturais semelhantes ao DNA de λ -bacteriófagos [37], tais como o raio de giração e o diâmetro da dupla hélice, $R_{\text{gyr}} \approx 0,7\text{--}1$ nm e $D \approx 2$ nm, tornando-o o candidato ideal para propósitos biológicos.

Cálculos teóricos anteriores utilizando feixes de nanotubos [38], verificaram a existência de um diâmetro crítico, $D = 4.16$ nm, para além do qual os sólidos colapsam quando expostos à pressão hidrostática atmosférica. Recentemente, Kobayashi *et al.* [39] validaram experimentalmente aquele limite superior utilizando uma técnica refinada de deposição de vapor químico, e sintetizaram SWCNTs com $D = 4$ nm, assim obtendo sólidos de diâmetro maior do que aqueles preparados por CVD convencional. Considerando este importante desenvolvimento experimental, utilizam-se aqui dois nanotubos de diâmetro distinto, ambos de simetria ziguezague e com comprimento $L = 8$ nm, nomeadamente $D = 4$ nm (51,0) e $D = 3$ nm (40,0). O efeito de densidade de carga elétrica sobre a encapsulação é monitorizado utilizando nanotubos com cargas elétricas nominais $q = +0.05$ e^-/C , [13,14,40,41], mimetizando sólidos dopados com agentes do tipo *p* e nanotubos puramente hidrofóbicos expostos a um campo elétrico; os nanoporos resultantes possuem carga elétrica total $Q = +156$ e^- (40,0) e $Q = +199$ e^- (51,0), que é neutralizada em solução adicionando uma quantidade apropriada de NaCl para obter força iónica fisiológica.

2.2. Metodologia e Dinâmica Molecular Clássica

O DNA é inicialmente colocado numa célula de simulação ortorrômbica contendo o SWCNT, $(x \times y \times z) = (11 \times 11 \times 15)$ nm, alinhado com o eixo principal do sólido (*z*) e a uma distância de 0,5 nm do término mais próximo. A célula é solvatada com H_2O ($\rho = 1$ g/cm³), a força iónica do meio ajustada com NaCl (134 mM) e o sistema monitorizado até atingir o equilíbrio (*p*, *T*) (Figura 2).

A implementação técnica é realizada utilizando o motor de CMD Gromacs 4.6.7 [42] e o esquema de Verlet para integrar as equações de Newton com um passo temporal

de 2 fs; a visualização das trajetórias moleculares é feita com o VMD 1.9.3 [43]. De forma a manter um controle estrito sobre as condições fisiológicas, utilizou-se um termostato de Nosé-Hoover (310 K) [44,45] e um barostato de Parrinello-Rahman (1 bar) [46], em solução aquosa de NaCl, e aplicaram-se condições fronteira tridimensionais. Para as interações de Coulomb e de van der Waals truncou-se o potencial a 1,5 nm (*cut-off*), e aplicou-se o método de malha de partículas de Ewald (*particle-mesh*) para calcular a eletrostática de longo alcance [47,48] utilizando interpolação cúbica e um espaçamento máximo da rede de Fourier de 0,12 nm.

2.3. Metadinâmica (*well-tempered*)

Por forma a obter superfícies de energia-livre associadas ao mecanismo de encapsulamento, utilizou-se o algoritmo de metadinâmica (*well-tempered*) proposto por Parrinello e colaboradores [49, 50]. Sumariamente, o método altera a dinâmica de Newton ao introduzir um potencial Gaussiano dependente do tempo, $V(\Phi, t)$, no Hamiltoniano clássico, assim evitando que o sistema fique constantemente preso em mínimos de energia locais e conduzindo a uma exploração mais eficiente do espaço termodinâmico.

O potencial $V(\Phi, t)$ é uma função dos chamados parâmetros de ordem (ou variáveis coletivas), $\Phi(u) = [\phi_1(u), \phi_2(u), \dots, \phi_n(u)]$, estando eles próprios relacionados com coordenadas microscópicas do sistema real, u , de acordo com a equação 1:

$$V[\Phi(u), t] = W \sum_{t'=0}^{t'} \exp\left\{-\frac{V[\Phi(u(t')), t']}{\Delta T}\right\} \exp\left\{-\sum_{i=1}^n \frac{[\Phi_i(u) - \Phi_i(u(t'))]^2}{2\sigma_i^2}\right\} \quad (1)$$

onde t é o tempo de simulação, $W = \tau_c \omega$ é a altura de um Gaussiano individual, τ_c é o intervalo de tempo a que a contribuição para o potencial $V(\Phi, t)$ é adicionada, ω é a altura inicial dos Gaussians, ΔT é um parâmetro com dimensões de temperatura, σ_i é a amplitude dos Gaussians e n é o número de variáveis coletivas do sistema real; no presente caso utilizou-se $\tau_c = 0,1$ ps, $\omega = 0,1$ kJ/mol, $\Delta T = 310$ K e $\sigma_i = 0,1$ nm. De notar que quando $\Delta T \rightarrow 0$, o algoritmo aproxima-se de uma simulação clássica recuperando a dinâmica de Newton.

Uma vez que os nanotubos de carbono são essencialmente 1D simétricos, as superfícies de energia-livre são construídas em função de dois parâmetros de ordem, $\phi_1 = |\overline{R}_{DNA} - \overline{R}_{SWCNT}|$ e $\phi_2 = |\overline{R}_{GC,1} - \overline{R}_{GC,12}|$, onde \overline{R} é o vetor posicional do centro de massa da biomolécula ((\overline{R}_{DNA})) e do nanotubo ((\overline{R}_{SWCNT})), projetado no eixo z , ou dos pares base (GC) localizados em termos opostos da dupla-hélice, ($(\overline{R}_{GC,1})$) e ($(\overline{R}_{GC,12})$). Dadas as definições de parâmetros de ordem, ϕ_1 mede a distância entre a molécula de DNA e o centro do nanotubo e ϕ_2 corresponde ao comprimento da dupla-hélice medido entre pares base terminais (GC). Os nanotubos e o dodecâmero de Dickerson possuem comprimentos de $L = 8$ nm e $L = 3.8$ nm (Figura 1), respetivamente, pelo que qualquer valor $\phi_1 = \Delta L = (L^{SWCNT} - L^{DNA})/2 < 2.1$ nm corresponde a um híbrido DNA@SWCNT onde a biomolécula se encontra completamente encapsulada; a fronteira $\phi_1 > 5.9$ nm indica ausência de encapsulamento.

A superfície tridimensional de energia-livre de Gibbs é construída somando os potenciais Gaussianos de acordo com $F(\Phi, t) = -\{[(T + \Delta T)/\Delta T]V(\Phi, t)\}$. A convergência do método para a obtenção de uma superfície correta encontra-se discutida na literatura [49,51]; no limite de tempos suficientemente longos, $[\partial V(\Phi, t)/\partial t] \rightarrow 0$ e a técnica de metadinâmica garante a convergência da respetiva superfície de energia-livre. Uma abordagem alternativa que conduz à energia-livre independente do tempo assenta na integração de $F(\Phi, t)$ ao longo da porção final do cálculo de metadinâmica [51], e portanto a energia-livre é matematicamente obtida a partir da equação 2, onde t_{tot} é o tempo total de simulação e ν é a janela temporal sob a qual a integração é realizada.

$$F(\Phi) = -\frac{1}{\nu} \int_{t_{tot}-\nu}^{t_{tot}} V(\Phi, t) dt \quad (2)$$

Cruz *et al.* realizaram [40,52] testes de convergência utilizando janelas de $\nu = 10$ ns e verificaram que a propriedade $F(\Phi)$ tinha convergido após os primeiros 40 ns de simulação.

2.4. Amostragem de Chapéu de Chuva (*umbrella sampling*)

Foram também realizadas simulações independentes utilizando a técnica de amostragem de chapéu de chuva [53,54]. Considerando um sistema composto por N partículas idênticas, o método altera o Hamiltoniano clássico, H , que depende da energia potencial, $U(r^N)$, e cinética, $E(p^N)$, adicionando um potencial harmónico e independente do tempo, $V(\Theta) = (k/2)(\Theta - \Theta^0)^2$, de acordo com $H(r^N, p^N, \Theta) = U(r^N) + E(p^N) + V(\Theta)$; k é a constante de força harmónica ($k = 1$ kJ/mol no presente trabalho), Θ é um parâmetro de ordem e $\Theta^0 = 4,1$ nm corresponde à posição da restrição imposta à amostragem de chapéu de chuva; $\Theta = |\overline{R}_{GC,1} - \overline{R}_{GC,12}|$ é o comprimento de DNA medido entre nucleobases complementares (GC) localizadas nos terminos da dupla hélice, e que é análogo ao parâmetro de ordem ϕ_2 utilizado nos cálculos de metadinâmica.

Quando o potencial $V(\Theta)$ é utilizado no Hamiltoniano, obtém-se uma probabilidade de distribuição do sistema enviesada, $P^b(\Theta)$, através de uma distribuição de Boltzmann ao longo de Θ , e portanto assumindo que o sistema é ergódico [54]:

$$P^b(\Theta) = \frac{\int \exp\{-\beta[U(r) + V(\Theta(r))]\} \delta[\Theta(r) - \Theta] d^N r}{\int \exp\{-\beta[U(r) + V(\Theta(r))]\} d^N r} \quad (3)$$

onde $\beta = (1/k_B T)$, k_B é a constante de Boltzmann, é a função delta de Dirac, e N é o número total de partículas do sistema. Uma vez que o potencial $V(\Theta)$ depende apenas do parâmetro de ordem Θ , e a integração do numerador é realizada sobre todos os graus de liberdade exceto Θ , a probabilidade não enviesada do sistema real, $P^u(\Theta)$, é obtida a partir da equação 4:

$$P^u(\Theta) = P^b(\Theta) \exp\{\beta V(\Theta)\} \Gamma \quad (4)$$

onde $\Gamma = -(1/\beta) \ln\langle e^{-\beta V(\Theta)} \rangle$ é independente de Θ e os parênteses triangulares representam uma amostragem feita

sobre o *ensemble*. A reconstrução do perfil real (não enviesado) de energia-livre, ou potencial de força média (PMF) [55], consistente com a energia-livre de Gibbs, $PMF(\Theta) = -k_B T \ln P^u(\Theta)$, é realizada utilizando o método de análise por histogramas médios [55–57].

Todos os cálculos de metadinâmica e amostragem de chapéu de chuva foram realizados em conjunto com as simulações de dinâmica molecular, modificando o código original de CMD com o conjunto de rotinas Plumed 1.2.2 para o cálculo de energia-livre [58].

3. Resultados e Discussão

Inicialmente a uma distância de 0,5 nm do nanotubo (Figura 2a), o ácido nucleico difunde da solução em direção ao término mais próximo (Figura 2b), sujeito a uma atração eletrostática forte ($\sim -3,5 \times 10^3$ kJ/mol). Aí, a dupla hélice equilibra-se dando origem a alguns rearranjos estruturais, e após uma janela temporal de 3,4–15,42 ns, que é função da topologia e carga elétrica do sólido, fica completamente encapsulado (Figura 2c) sendo o único grau de liberdade restante a difusão ao longo do volume interno do nanotubo (Figuras 2d–g).

De forma a tornar a análise mais clara, abordar-se-ão de forma separada as propriedades de equilíbrio e dinâmicas dos híbridos DNA@SWCNT.

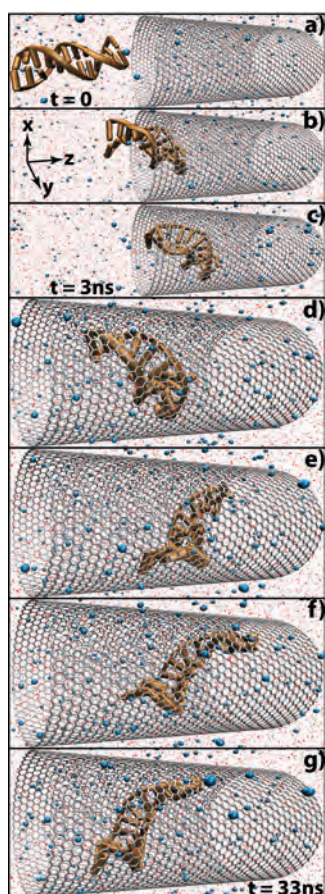


Figura 2 – Trajetória observada para um ácido nucleico exposto a um nanotubo eletricamente carregado e com $D = 4$ nm. a) Configuração inicial com o DNA a uma distância de 0,5 nm do término mais próximo, b) a encapsulação começa em consequência de atrações eletrostáticas fortes entre o DNA e o sólido, conduzindo a c) confinamento completo da biomolécula, e seguido de d-g) translação molecular dentro do volume interno. Legenda: ocre: dupla hélice de DNA; cinzento claro: nanotubo; encarnado: H_2O e azul: íons de Na^+ e Cl^- . Adaptado de [59].

3.1. Energias-livres

As superfícies bidimensionais de energia-livre obtidas a partir do algoritmo de metadinâmica (equações 1 e 2) são representadas na Figura 3, destacando os domínios energeticamente mais estáveis. É de salientar que os resultados foram obtidos em condições isotérmicas e isobáricas (310 K, 1 bar), e, assim, as energias na Figura 3 são equivalentes à energia-livre de Gibbs; o estado de referência corresponde à dupla hélice de DNA em solução eletrolítica, antes de ocorrer encapsulação. É curioso notar que quando a topologia (40,0) é puramente hidrofóbica ($q = 0$), ocorre inibição de encapsulamento por parte do sólido e assim a superfície correspondente não pôde ser determinada, encontrando-se ausente da Figura 3.

Os resultados obtidos para ambos os sólidos (51,0) indicam claramente a existência de vários mínimos locais contidos dentro do nanotubo, $\phi_1 < 2$ nm, e ligados entre eles por uma rota termodinâmica que implica uma penalização ≤ 5 kJ/mol associada à difusão da molécula entre mínimos adjacentes.

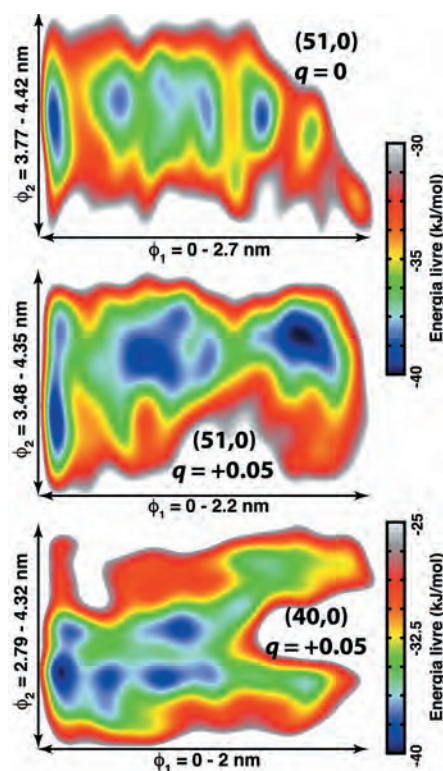


Figura 3 – Superfícies de energia-livre de Gibbs. ϕ_1 é a distância entre centros de massa do DNA e do SWCNT, projetada ao longo do eixo principal do nanoporo (z), e ϕ_2 corresponde ao comprimento da dupla hélice. Os mínimos de energia livre encontram-se sempre distribuídos ao longo do volume interno dos nanotubos, $\phi_1 < 2$ nm, ligados entre eles por uma rota termodinâmica e com uma penalidade de energia-livre ≤ 5 kJ/mol. O *ensemble* completo de mínimos locais é, (ϕ_1, ϕ_2) nm: (0,12; 4,11), (0,62; 4,16), (1,31; 4,16) e (1,80; 4,12) para (51,0; $q=0$); (0,1;3,78), (0,67;4) e (1,75;4,1) para (51,0; $q=+0.05$ e/C); (0,1;3,31), (0,4;3,25), (0,65;3,25), (0,85;3,6), (1,05;3,25) e (1,2;3,25) para (40,0; $q=+0.05$ e/C). Figura adaptada da ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society.

O mínimo absoluto de energia-livre a $(\phi_1, \phi_2) = (0,1; 4,1)$ nm ($q = 0$) desloca-se para $(\phi_1, \phi_2) = (1,7; 4,1)$ nm quando o sólido é eletricamente carregado ($q = +0.05$ e/C), indicando que o centro do nanotubo deixa de ser o domínio energeticamente mais favorável. O aumento ligeiro

no comprimento da dupla hélice de $\phi_2 = 3,8$ nm (correspondente à forma canônica B) para $\phi_2 = 4,1$ nm ocorre através de uma expansão elástica da molécula [52].

Quando o diâmetro do nanotubo é reduzido para $D = 3$ nm e mantida uma densidade de carga elétrica não-nula, o mínimo absoluto de energia-livre aparece localizado em $(\phi_1, \phi_2) = (1,05; 3,25)$ nm; por oposição ao seu análogo puramente hidrofóbico, a topologia carregada (40,0) favorece a encapsulação de ácidos nucleicos. É de salientar que o espaço de fases coberto por ϕ_2 é maior do que nas topologias (51,0), e inclui agora formas não estáveis (transientes) que são o resultado de compressão severa ao longo da dupla hélice ($\phi_2 < 3$ nm).

De forma a validar os resultados de metadinâmica e simultaneamente conduzir um teste de autoconsistência aos cálculos, realizaram-se simulações independentes utilizando o método da amostragem de chapéu de chuva (equações 3 e 4). Para o efeito, construiu-se um parâmetro de ordem Θ que por analogia com ϕ_2 corresponde ao comprimento da dupla hélice (Figura 4).

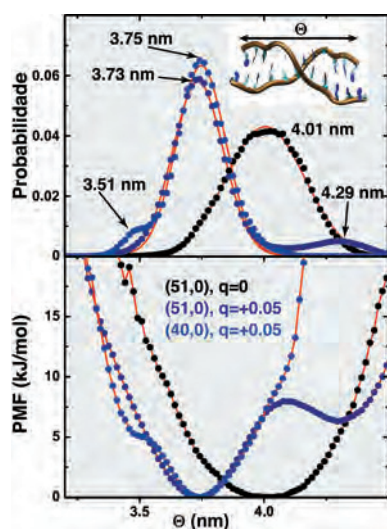


Figura 4 – Probabilidade de distribuição e potencial de força média (PMF) do DNA encapsulado. Porque o parâmetro de ordem Θ foi definido como o comprimento da dupla hélice, os dois picos observados para as topologias eletricamente carregadas identificam claramente o máximo de probabilidade correspondente às conformações de equilíbrio ($\Theta = 3,73$ – $3,75$ nm), mas também duas outras formas não canônicas de DNA, a $\Theta = 4,29$ e $\Theta = 3,51$ nm. Símbolos são os resultados das simulações e as linhas correspondem a ajustes utilizando estatísticas de Gauss; preto: (51,0) $q = 0$, azul escuro: (51,0) $q = +0,05$ e/C e azul claro: (40,0) $q = +0,05$ e/C. A curva Gaussiana para a topologia (40,0) foi obtida no intervalo $\Theta > 3,5$ nm. Figura adaptada da ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society.

Os perfis são Gaussianos em torno de Θ , com máximos no domínio 3,73–3,75 nm de acordo com os mínimos de energia-livre obtidos para ϕ_2 (Figura 3), e, portanto, consistentes com o comprimento de B-DNA canônico de 3,8 nm. Vimos anteriormente que o confinamento de DNA num SWCNT (51,0) hidrofóbico conduz a uma expansão elástica da dupla hélice de cerca de 0,3 nm, localizada essencialmente em termos opostos [52]. Apesar dos máximos de probabilidade dominarem por completo a paisagem energética, é de notar o aparecimento de duas outras formas de DNA quando $q = +0,05$ e/C, em lados opostos dos picos Gaussianos a $\Theta = 4,29$ nm (51,0) e $\Theta = 3,51$ nm (40,0): o diâmetro de nanotubo desempenha um

papel crucial no comprimento assumido por um ácido nucleico encapsulado.

3.2. Eletrostática

Considerando apenas os nanotubos eletricamente carregados, os híbridos DNA@SWCNT revelam claramente uma separação de densidade de carga elétrica, $\Gamma(x,y)$ (Figura 5), com contribuições dominantes do próprio sólido mas também do par iônico Na^+Cl^- .

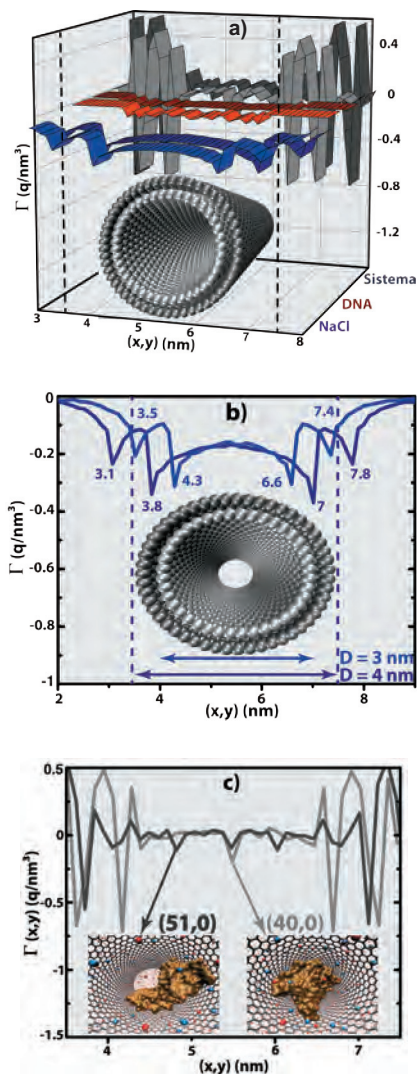


Figura 5 – Densidade de carga elétrica. As caixas de simulação com os híbridos DNA@SWCNT foram divididas em 100 fatias de 0,11 nm de largura, e cada fatia integrada ao longo da direção x ou y para obter uma densidade de carga volumétrica, (x, y) . a) NaCl (azul), DNA (encarnado), sistemas completos (DNA@SWCNT+ H_2O +NaCl) (cinzento); b) densidade de carga de NaCl e c) densidade de carga dos sistemas completos. O DNA é representado por uma superfície ocre, o H_2O pelos seus átomos de O (encarnado) e os iões Cl^- por esferas azuis. Cores claras e escuras correspondem às topologias (40,0) e (51,0), respetivamente. Os SWCNTs encontram-se alinhados ao longo da direção (z) e assim o seu eixo principal é perpendicular ao plano (x, y); o volume dos sistemas corresponde a $(x \times y \times z) = (11 \times 11 \times 15)$ nm (as linhas a tracejado indicam as fronteiras externas do sólido (51,0)). Adaptado de [59].

Os picos na Figura 5b são atribuídos aos iões Cl^- , que se encontram em contacto direto com as paredes sólidas e a mediar as interações com o ácido nucleico. Os perfis eletrostáticos obtidos para o NaCl são na realidade uma fotografia nanoscópica em torno das nanotubos, revelando a existência de blindagem entre a solução e o volume

interno do poro. Considerando ξ_1 como a distância entre os picos das paredes externas, 7,8 nm e 3,1 nm (51,0) e 7,4 nm e 3,5 nm (40,0), e ξ_2 como a mesma propriedade em relação às paredes internas, 7 nm e 3,8 nm (51,0) e 6,6 nm e 4,3 nm (40,0), então existe uma constante de blindagem $\zeta = (\xi_1 - \xi_2)$, abaixo da qual o sistema encapsulado não possui memória eletrostática da solução: $\zeta^{(40,0)} = 1,6$ nm e $\zeta^{(51,0)} = 1,5$ nm.

Devido à natureza atomística dos nossos modelos, o desdobramento dos picos de $\Gamma(x, y)$ na Figura 5c marca a distinção entre a parede grafitica externa e interna, a última das quais contacta diretamente com a biomolécula. Estando fortemente correlacionada com as paredes, a densidade de carga no volume interno do sólido corresponde essencialmente ao ácido nucleico e aos iões Cl^- . É de notar que, dependendo do diâmetro exato do nanotubo, a densidade de carga associada ao DNA está fortemente localizada nas paredes ($D = 4$ nm) ou concentrada ao longo do centro do nanoporo ($D = 3$ nm). Esta observação é consequência do volume-livre disponível, pois as energias de interação ácido nucleico/sólido são muito semelhantes para ambas as topologias ($\sim 4,1 \times 10^3$ kJ/mol) [41]; a molécula de DNA não possui graus de liberdade para se acomodar ao longo do sólido (40,0) exceto na direção z paralela ao eixo principal, inibição essa que é levantada para a topologia (51,0) permitindo assim ao ácido nucleico deformar-se elasticamente e explorar as dimensões x e y .

No presente trabalho, o ambiente eletrostático à volta da molécula de DNA é monitorizado utilizando a distribuição de carga associada ao par iónico Na^+Cl^- . Para o efeito, determinaram-se os respetivos mapas de densidade numérica (Figura 6) separando as contribuições do catião e do anião. À parte do volume de exclusão correspondente às paredes do sólido, a densidade de Na^+ encontra-se homoganeamente distribuída dentro e fora dos nanotubos, formando essencialmente uma distribuição de carga contínua. Por oposição, os iões Cl^- encontram-se distribuídos em domínios não-homogêneos, e concentrados ao longo das paredes internas, sendo a sua densidade decrescente à medida que se aproxima do centro (x, y) do nanotubo (zona já fortemente populada por carga negativa resultante da biomolécula).

Considerando o eixo principal z , torna-se evidente que existe um segundo volume de exclusão, modestamente populado por Cl^- , e particularmente evidente na topologia (40,0). Os iões Cl^- são da mesma natureza eletrostática que os grupos fosfato do DNA, constituindo assim espécies que são mutuamente exclusivas, sendo portanto empurrados para os termos do sólido onde a densidade de carga elétrica do DNA $\rightarrow 0$. Como veremos adiante (*cf.* 3.5 – Cinética) este facto provocará efeitos bastante pronunciados sobre a difusão biomolecular ao longo do sólido.

3.3. Densidade biomolecular

De forma a analisar inequivocamente a trajetória do ácido nucleico, determinaram-se mapas bi-dimensionais de densidade numérica correspondentes ao DNA (Figura 7), utilizando histogramas temporais para o centro de massa molecular. Os vastos domínios azuis na Figura 7, onde a densidade é aproximadamente nula, são atribuíveis à solução eletrolítica que o DNA nunca (re)visita após ter ocorrido encapsulação. Que a biomolécula confinada retém mobilidade translacional torna-se agora evidente, identi-

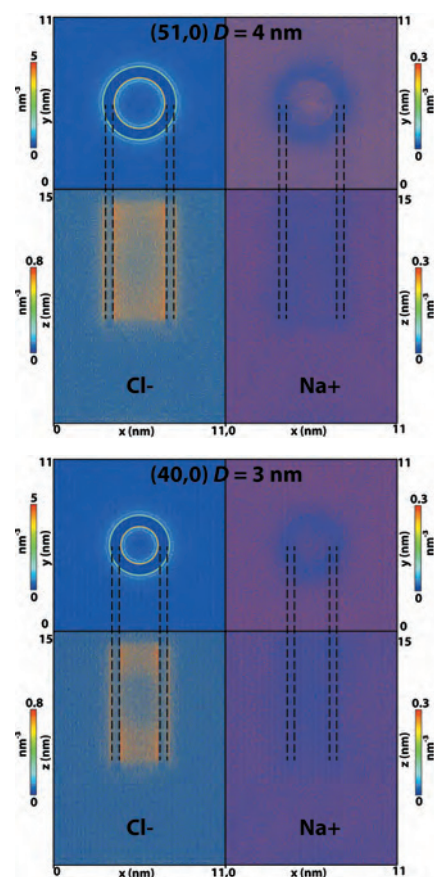


Figura 6 – Mapas de densidade numérica de Na^+Cl^- ($q = +0,05 e^-/C$). É de notar a 2.ª camada de hidratação de iões Cl^- em torno nas paredes interna e externa; as linhas a tracejado são representações pictóricas dos limites das mesmas [59].

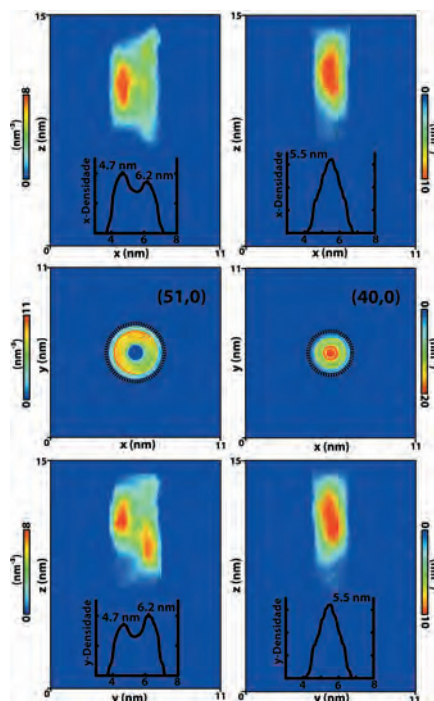


Figura 7 – Mapas de densidade numérica de DNA ($q = +0,05 e^-/C$). Os domínios amarelos e encarnados, onde a densidade se aproxima do máximo, indicam que o DNA mantém mobilidade translacional dentro dos nanoporos; as linhas a tracejado indicam as fronteiras dos SWCNTs e as linhas a preto são perfis de densidade 1D ao longo da direção respetiva. Note-se o volume vazio na topologia (51,0) ao longo do eixo principal do nanoporo e com um diâmetro cilíndrico de 1.5 nm. Figura adaptada da ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society.

ficando para o efeito as zonas amarelas e encarnadas dos mapas de densidade; nessas zonas, que cobrem uma grande porção do volume interno do nanoporo, a densidade aproxima-se do valor máximo.

No entanto, e apesar da conservação de mobilidade, os mapas de densidade da Figura 7 revelam também que a difusão molecular é bastante influenciada pelo diâmetro do nanotubo: com um diâmetro de *ca.* 2 nm (Figura 1), o ácido nucleico é menos constrangido num poro de $D = 4$ nm, e, assim, devido a razões entrópicas (volume-livre), o respetivo deslocamento molecular é mais inibido num SWCNT com $D = 3$ nm. Os perfis de densidade 1D indicados na Figura 7 revelam um único pico no caso da topologia (40,0), ocorrendo desdobramento em dois sinais simétricos em torno do centro para o sólido (51,0). Neste último caso, observa-se uma distância entre picos de 1.5 nm, que permite inferir acerca da existência de um domínio cilíndrico vazio ao longo do eixo principal, onde a densidade se aproxima de zero; além disso, aqueles dois picos estão em contacto próximo com as paredes eletricamente carregadas, indicando que o DNA é agora completamente móvel no plano (x, y).

3.4. Eixos de dupla hélice

A mobilidade molecular entre fronteiras sólidas ocorre via um processo de autodifusão (*cf.* 3.5 – Cinética), mas o ácido nucleico também recorre a um mecanismo que envolve rotação em torno do eixo molecular.

Por forma a conseguir visualizar este último fenómeno em detalhe, o dodecâmero de Dickerson (Figura 1) foi separado nas duas cadeias que o constituem, e cada uma delas foi utilizada para monitorizar o espaço de fases. Atribuindo cores distintas a cada eixo de cadeia única, os resultados encontram-se graficamente ilustrados na Figura 8 para dife-

rentes perspetivas sobre os sistemas DNA@SWCNT; é de salientar que o nanotubo se encontra orientado ao longo da direção z . Apesar de não representados na Figura 8, resultados idênticos foram obtidos para a topologia hidrofóbica (51,0) [52].

Os *ensembles* obtidos para as duas topologias são evidentemente distintos. Globalmente, os resultados para o nanotubo (51,0) estão distribuídos de forma *quasi*-isotrópica, em claro contraste com o *ensemble* anisotrópico característico do sólido (40,0). Este facto pode ser interpretado em termos de penalizações entrópicas impostas à molécula de DNA quando confinada ao nanoporo mais estreito, penalizações essas que são bastante mitigadas quando o volume-livre aumenta. Neste último caso, os *ensembles* conformacionais na Figura 8 evidenciam semelhanças com uma forma tipo toroidal no plano (x, y), cujo centro se encontra largamente despovoado. No entanto, mesmo sendo uma entidade flexível, o dodecâmero não pode ser sobre-esticado sem incorrer num aumento do correspondente PMF (Figura 4), e assim a projeção em (x, y) contém regiões opostas simétricas nas fronteiras (domínios próximo das paredes), onde a densidade de eixos de cadeia única é menor.

Os mapas de densidade molecular (Figura 7) revelaram que a molécula de DNA tende a ocupar uma região espacial centralmente localizada em relação ao volume interno do nanoporo (40,0), e, assim, a distribuição dos respetivos *ensembles* de eixos encontra-se densamente populada naquela região interna. Fisicamente, para se acomodar no plano (x, y) do nanoporo com $D = 3$ nm, a dupla hélice teria que sofrer uma deformação severa, forçando o esqueleto de fosfatos a dobrar-se em direção ao centro, e assim provocando repulsões eletrostáticas entre eles [60].

3.5. Cinética

O estudo das propriedades dinâmicas dos híbridos DNA@SWCNT foi realizado de forma independente e após se terem desligado os potenciais de metadinâmica e de amostragem de chapéu de chuva, $V[\Phi(v), t]$ e $V(\Theta)$, realizando novas simulações de DMC durante $\sim 0,08$ – $0,1$ μ s.

A análise temporal das trajetórias moleculares decorre, habitualmente, no âmbito das equações de Stokes-Einstein ou de Green-Kubo [31,61], que se tornaram no método *de facto* para a obtenção de coeficientes de autodifusão; ambos os formalismos são matematicamente equivalentes [62]. Baidakov e Kozlova determinaram o coeficiente de autodifusão para fluidos de Lennard-Jones monitorizando o deslocamento quadrado médio (equação de Einstein) e as funções de autocorrelação da velocidade (equação de Green-Cubo), concluindo que ambas as metodologias produziam resultados autoconsistentes dentro do erro de cálculo (0,5–1,0%) [63].

Os dados de transporte obtidos a partir das simulações de CMD são analisados neste trabalho calculando o coeficiente de autodifusão da dupla hélice de DNA, D_{eff} utilizando a equação de Stokes-Einstein [64] para relacionar D_{eff} com o deslocamento quadrado médio (MSD) do centro de massa de acordo com a equação 5, onde $\mathbf{r}(t)$ é o vetor posicional no tempo t , e os parênteses triangulares representam uma amostragem feita sobre o *ensemble* de todas as configurações. O cálculo de D_{eff} a partir da equação 5

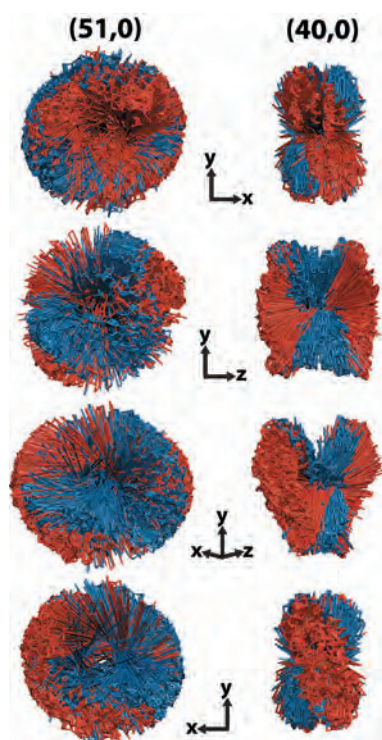


Figura 8 – *Ensembles* de eixos de cadeia única para o DNA encapsulado ($q = +0.05$ e-/C). Cada eixo individual liga dois átomos de fósforo localizados em termos opostos de cada cadeia, resultando assim duas cores para duas cadeias que compõem a dupla hélice. Os nanotubos estão alinhados de forma paralela ao eixo z , com diâmetros $D^{(51,0)} = 4$ nm e $D^{(40,0)} = 3$ nm.

resulta do mapeamento tridimensional do espaço de fases, assim constituindo uma propriedade translacional efetiva.

$$D_{eff} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle \quad (5)$$

Os resultados para nanotubos hidrofílicos encontram-se registados na Figura 9, juntamente com os componentes individuais de MSD ao longo das direções x , y e z ; foram já apresentadas as conclusões para um sólido hidrofóbico (51,0) [65]. A título de comparação, apresentam-se também os regimes clássicos de difusão indicados por linhas cinzentas, nomeadamente balístico ($MSD \propto t^2$), Fick ($MSD \propto t$) e carreira-única ($MSD \propto t^{1/2}$). A análise cuidadosa dos dados revela que a translação biomolecular começa no regime de Fick e é de curta duração (≤ 2 ns), permitindo nesse regime calcular $D_{eff}^{(51,0)} = 0,954 \times 10^{-9}$ m²/s e $D_{eff}^{(40,0)} = 0,537 \times 10^{-9}$ m²/s, utilizando a equação de Einstein (equação 5). A magnitude destes valores é metade da propriedade correspondente à topologia hidrofóbica (51,0), $D_{eff} = 1,713 \times 10^{-9}$ m²/s; a atração eletrostática entre as paredes sólidas e o ácido nucleico induz um abrandamento na difusão molecular em topologias hidrofílicas quando comparada com sólidos puramente hidrofóbicos.

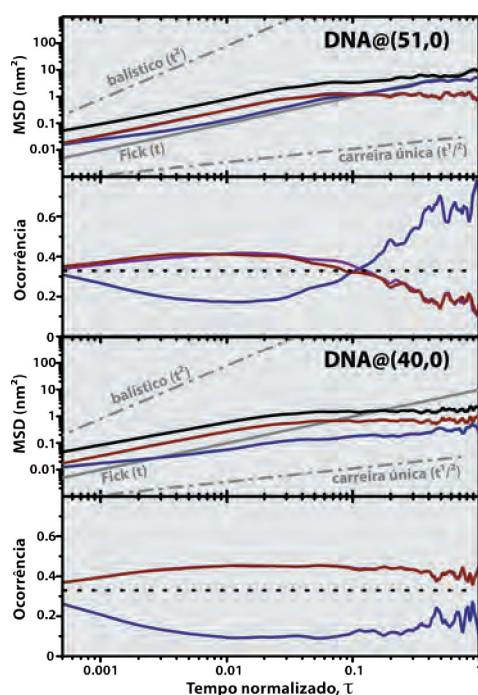


Figura 9 – Representação logarítmica de deslocamento quadrado médio, $MSD = [r(t) - r(0)]^2$ e curvas de ocorrência relativa ($MSD^{(x),(y),(z)}/MSD^{3D}$) ($q = +0.05$ e⁻/C). As linhas cinzentas correspondem aos regimes clássicos de difusão, balístico ($MSD \propto t^2$), Fick ($MSD \propto t$) e carreira única ($MSD \propto t^{1/2}$), e as linhas tracejadas a preto indicam um patamar de 0,33 nos perfis de ocorrência. O tempo normalizado (τ) corresponde a $\tau = t/t^{tot}$, onde t é o tempo medido e t^{tot} é o tempo total de simulação. Legenda de cores: preto) 3D, púrpura) x , encarnado) y e azul) z [59].

Para além do domínio de aplicabilidade da lei de Fick ($t > 2$ ns), ocorre uma transição para o regime de carreira-única e a difusão do DNA segue uma lei $t^{1/2}$. A normalização dos perfis de MSD unidirecionais pela correspondente quantidade 3D de acordo com $MSD^{(x),(y),(z)}/MSD^{3D}$, revela a existência de um mecanismo nunca antes observado: a

difusão é altamente anisotrópica ao longo do nanoporo (51,0), mas não necessariamente no análogo (40,0). Na verdade, a curva de ocorrência de $MSD^{(z)}$ normalizado (Figura 9) contribui com mais de 66% para o respetivo valor de MSD^{3D} , contribuindo com menos de 33% no caso do poro (40,0). A existência de um volume de exclusão ao longo de z foi já discutida anteriormente, cuja consequência é o deslocamento dos iões Cl^- em direção a términos opostos e tornando o ácido nucleico responsável pela densidade de carga negativa no centro do poro. Esse volume de exclusão é também responsável por dois mecanismos distintos de translação entre topologias: enquanto que no sólido (51,0) o DNA move-se ao longo do poro favorecendo a direção z , quando o diâmetro é reduzido para 3 nm o modo predileto de translação corresponde a uma rotação ao longo do eixo da dupla hélice [59].

Regra geral, o deslocamento quadrado médio, $MSD = \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle$, pode ser descrito por uma lei do tipo $MSD \propto t^\kappa$, onde o expoente é um indicador do modo predominante de translação, nomeadamente $\kappa = 2$ (balístico), $\kappa = 1$ (Fick) e $\kappa = 1/2$ (carreira única). Este último caso, onde o MSD aumenta menos do que linearmente com o tempo, cai na categoria geral de sub-difusão, e é trivial demonstrar que, incorporando a lei t^κ na equação 5 conduz a $D_{eff} \propto t^{-(1-\kappa)} \propto MSD^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}$. Torna-se assim evidente que o coeficiente de autodifusão decresce com o aumento do tempo, sendo uma consequência natural à resistência à translação causada pela existência das paredes do sólido; para nanoporos, apenas no limite de tempos muito longos (μ s) é que este regime sub-difusivo volta ao mecanismo de difusão normal [64]. Assim, os coeficientes de autodifusão obtidos a partir dos dados de MSD registados na Figura 9 devem ser considerados com especial atenção, e utilizados como estimativas da difusão de ácidos nucleicos genomicamente longos em nanotubos carregados.

Para analisar mais detalhadamente este fenómeno determinaram-se curvas de densidade de probabilidade relativas às velocidades instantâneas, como indicado na Figura 10; os resultados são correlacionados utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann a três dimensões (equação 6) e uma dimensão (equação 7):

$$p(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad v(x, y, z) \quad (6)$$

$$p(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad v(x), v(y), v(z) \quad (7)$$

onde $p(v)$ é a probabilidade, m é a massa, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e v a velocidade medida ao longo da direção respetiva.

Torna-se assim evidente que apesar da mobilidade molecular ser anisotrópica, tal facto deve-se essencialmente a razões entrópicas (volume-livre), pois as energias cinéticas ($E = \frac{1}{2}mv^2$) são muito semelhantes independentemente da direção espacial considerada. Geng e Noy realizaram experiências *in vitro* com nanotubos incrustados em purinas [28], e demonstraram que os correspondentes híbridos são capazes de transportar cadeias únicas de DNA (ssDNA)

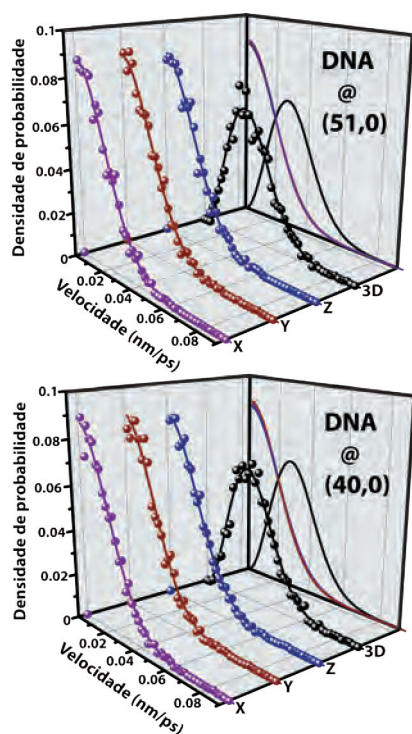


Figura 10 – Perfis de velocidade do centro de massa do DNA@SWCNT ($q = +0.05 \text{ e}^-/\text{C}$). As linhas correspondem a distribuições de Maxwell–Boltzmann (equações 6 e 7), excluindo os primeiros pontos onde a probabilidade ($v = 0 \text{ nm/ps}$) = 0.

em direção ao interior celular com uma velocidade média de 1,5 nucleótidos/ms. Pei e Gao estudaram a dinâmica de ssDNA's curtos (3 oligonucleótidos) utilizando simulações computacionais [66] enquanto aplicavam um campo gravitacional para induzir difusão; para as suas topologias estreitas, $D = 1,36 \text{ nm}$ e $D = 1,89 \text{ nm}$, observaram uma velocidade de translação média de $\langle v \rangle \approx 16,67 \text{ m/s}$. Mais recentemente, Liu *et al.* construíram transístores elétricos com SWCNTs [67] (comprimentos de $2 \mu\text{m}$) e realizaram medidas elétricas para monitorizar a translação de cadeias longas de DNA num padrão de $[\text{KCl}] = 1\text{--}2 \text{ M}$, mas não reportaram os respetivos dados cinéticos.

Tanto quanto é do nosso conhecimento o presente trabalho é o primeiro a estudar a difusão de duplas hélices de DNA através de nanotubos eletricamente carregados, em condições fisiológicas. Considerando que as velocidades instantâneas de translação (3D) são satisfatoriamente descritas por estatísticas de Maxwell-Boltzmann (Figura 10), os respetivos máximos de ocorrência, $\langle v \rangle^{\text{max}} = 27,14 \text{ m/s}$ ($D = 4 \text{ nm}$) e $\langle v \rangle^{\text{max}} = 27,04 \text{ m/s}$ ($D = 3 \text{ nm}$), são aproximadamente o dobro do valor observado por Pei e Gao em nanotubos hidrofóbicos [66] e $3,7\text{--}3,8 \text{ m/s}$ mais lentos do que a difusão de duplas hélices em topologias (51,0) primitivas ($\langle v \rangle^{\text{max}} = 30,8 \text{ m/s}$) [65].

4. Conclusão e Perspetivas Futuras

Quando exposta a sólidos nanoporosos, hidrofóbicos ou hidrofílicos, a dupla hélice de DNA é rapidamente encapsulada de uma forma termodinamicamente espontânea (3,4–15,42 ns), conduzindo a híbridos DNA@SWCNT que exibem um decréscimo significativo da correspondente energia livre de Gibbs ($\sim 40 \text{ kJ/mol}$); no entanto, existe um diâmetro crítico de $D = 3 \text{ nm}$ em sólidos hidrofóbicos, abaixo do qual o ácido nucleico evita o encapsulamento

preferindo permanecer em solução aquosa de NaCl.

O comprimento da biomolécula confinada é semelhante à forma canónica de B-DNA (*ca.* 3,8 nm), no entanto, as superfícies termodinâmicas exibem mínimos locais de energia-livre consecutivos (separados por $\sim 5 \text{ kJ/mol}$) e correspondentes a uma compressão/expansão da dupla hélice de 0,25–0,5 nm. O ácido nucleico encapsulado mantém mobilidade translacional entre os terminos do nanoporo, recorrendo a um mecanismo de difusão anisotrópica e de rotação em torno do eixo da dupla hélice. As imagens nanoscópicas obtidas para os mapas de densidade molecular e de eixos de cadeia única indicam que a molécula favorece o posicionamento em contacto próximo com as paredes internas do nanotubo ou num volume localizado ao longo do eixo principal z, onde $(x, y) \approx (0,0)$, dependendo do diâmetro e da densidade de carga elétrica do sólido.

A topologia maior ($D = 4 \text{ nm}$) induz sempre uma difusão anisotrópica na molécula de DNA, mecanismo esse que é aniquilado quando o diâmetro decresce para 3 nm e a translação se torna aproximadamente simétrica ao longo de qualquer direção espacial; para além de uma janela inicial de 2–4 ns, onde o DNA se difunde de acordo com a lei de Fick ($\propto t$), existe uma transição para o regime de carreira única ($\propto t^{1/2}$). Além do mais, a existência de carga elétrica positiva nos sólidos conduz a um abrandamento de $\sim 12\%$ na velocidade instantânea da biomolécula, quando comparada com um sólido (51, 0) puramente hidrofóbico.

Para poderem ser utilizados em terapêuticas como agentes de entrega de biomoléculas ao interior da célula viva, os híbridos DNA@SWCNT têm ainda que ser estudados quanto à reversibilidade do mecanismo de encapsulamento. Xue *et al.* utilizaram agentes de enchimento (C_{60}) e atuadores mecânicos (nanofios de Ag) para ejetarem ssDNA de dentro de SWCNTs hidrofóbicos [68], relacionando a possibilidade de ejeção com as interações dispersivas resultantes da externalização da biomolécula. Os agentes C_{60} utilizados evidenciam interações dispersivas com os nanotubos de $\sim -1800 \text{ kJ/mol}$ ($\sim -7000 \text{ kJ/mol}$ para os nanofios de Ag), uma ordem de magnitude acima dos valores observados para encapsulamento em sólidos (51,0) [52], e assim validando a hipótese daqueles mecanismos serem empregues na externalização de dsDNA.

Agradecimentos

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório Associado para a Química Verde LAQV que é financiado por fundos nacionais da FCT/MEC (UID/QUI/50006/2013) e cofinanciado pelo FEDER ao abrigo do Acordo de Parceria PT2020 (POCI-01-0145-FEDER – 007265); alguns dos resultados foram obtidos com o apoio da Iniciativa de Rede Nacional Portuguesa (<https://wiki.ncg.ingrid.pt>). e/ou no Departamento de Engenharia Química da Univ. Wisconsin-Madison. F.J.A.L. Cruz agradece o apoio financeiro da FCT/MCTES (Portugal) através dos projetos e bolsas SFRH/BPD/45064/2008, EXCL/QEQ-PRS/0308/2012 e REQUIMTE/BPD/004/2016.

Dedicatória

Para Fernando Lino da Cruz, por ocasião do seu 78.º aniversário, em reconhecimento da sua força de viver e incessante apoio. Bem hajam...

Bibliografia

- [1] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56–58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603–605.
- [3] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S.d. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vaszquez, R. Beyers, *Nature* **363** (1993) 605–607.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [5] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science* **297** (2002) 787–792.
- [6] S.B. Sinnott, R. Andrews, *Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci.* **26** (2001) 145–249.
- [7] S.Y. Hong, G. Tobias, B. Ballesteros, F.E. Oualid, J.C. Errey, K. Doores, A.I. Kirkland, P.D. Nellist, M.L.H. Green, B.G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 10966–10967.
- [8] Z. Mao, S.B. Sinnott, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6916–6924.
- [9] D. Cao, X. Zhang, J. Chen, W. Wang, J. Yun, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 13286–13292.
- [10] P. Kowalczyk, L. Solarz, D.D. Do, A. Samborski, J.M.D. MacElroy, *Langmuir* **22** (2006) 9035–9040.
- [11] M.R. LaBrosse, W. Shi, J.K. Johnson, *Langmuir* **24** (2008) 9430–9439.
- [12] T. Shiraki, A. Tsuzuki, F. Toshimitsu, N. Nakashima, *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 4774–4779.
- [13] W. Lv, *Chem. Phys. Lett.* **514** (2011) 311–316.
- [14] X. Zhao, J.K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 10438–10445.
- [15] P. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 13517–13527.
- [16] F.J.A.L. Cruz, I.A.A.C. Esteves, S. Agnihotri, J.P.B. Mota, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 2622–2629.
- [17] F.J.A.L. Cruz, E.A. Müller, J.P.B. Mota, *RSC Advances* **1** (2011) 270–281.
- [18] F.J.A.L. Cruz, J.P.B. Mota, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 165426.
- [19] F.J.A.L. Cruz, E.A. Müller, *Adsorption* **15** (2009) 1–12.
- [20] D.S. Rawat, M.M. Calbi, A.D. Migone, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 12980–12986.
- [21] G. Stan, M.J. Bojan, S. Curtarolo, S.M. Gatica, M.W. Cole, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 2173–2180.
- [22] U. Zimmerli, P. Koumoutsakos, *Biophys. J.* **94** (2008) 2546–2557.
- [23] M. Wiggan, C. Tropini, V. Tabard-Cossa, N.N. Jetha, A. Marzialiy, *Biophys. J.* **95** (2008) 5317–5323.
- [24] J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature* **171** (1953) 737–738.
- [25] H.R. Drew, R.M. Wing, T. Takano, C. Broka, S. Tanaka, K. Itakura, R.E. Dickerson, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **78** (1981) 2179–2183.
- [26] S. Kumar, R. Rani, N. Dilbaghi, K. Tankeshwara, K.-H. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 158–196.
- [27] S.K. Vashist, D. Zheng, G. Pastorin, K. Al-Rubeaan, J.H.T. Luong, F.-S. Sheu, *Carbon* **49** (2011) 4077–4097.
- [28] J. Geng, K. Kim, J. Zhang, A. Escalada, R. Tunuguntla, L.R. Comolli, F.I. Allen, A.V. Shnyrova, K.R. Cho, D. Munoz, Y.M. Wang, C.P. Grigoropoulos, C.M. Ajo-Franklin, V.A. Frolov, A. Noy, *Nature* **514** (2014) 612–615.
- [29] K. Kim, J. Geng, R. Tunuguntla, L.R. Comolli, C.P. Grigoropoulos, C.M. Ajo-Franklin, A. Noy, *Nano Lett.* **14** (2014) 7051–7056.
- [30] H. Kumar, Y. Lansac, M.A. Glaser, P.K. Maiti, *Soft Matter* **7** (2011) 5898–5907.
- [31] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [32] J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, London, 1982.
- [33] J. Wang, P. Cieplak, P.A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **21** (2000) 1049–1074.
- [34] K. Lindorff-Larsen, S. Piana, K. Palmo, P. Maragakis, J.L. Klepeis, R.O. Dror, D.E. Shaw, *Proteins* **78** (2010) 1950–1958.
- [35] A. Noy, I. Soterias, F.J. Luque, M. Orozco, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 10596–10607.
- [36] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 926–935.
- [37] Y. Wang, D.R. Tree, K.D. Dorfman, *Macromolecules* **44** (2011) 6594–6604.
- [38] James A. Elliott, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, R.J. Young, M.S.P. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 095501.
- [39] K. Kobayashi, R. Kitaura, F. Nishimura, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinohara, *Carbon* **49** (2011) 5173–5179.
- [40] F.J.A.L. Cruz, J.J.de Pablo, J.P.B. Mota, *RSC Adv.* **4** (2014) 1310–1321.
- [41] F.J.A.L. Cruz, J.P.B. Mota, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 20357–20367.
- [42] B. Hess, C. Kutzner, D.v.d. Spoel, E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comp.* **4** (2008) 435–447.
- [43] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **14** (1996) 33–38.
- [44] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 511–519.
- [45] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695–1697.
- [46] M. Parrinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 7182–7190.
- [47] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 10089–10092.
- [48] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L.G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 8577–8592.
- [49] A. Barducci, G. Bussi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 020603.
- [50] O. Valsson, P. Tiwary, M. Parrinello, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **67** (2016) 159–184.
- [51] A. Laio, F.L. Gervasio, *Rep. Prog. Phys.* **71** (2008) 126601.
- [52] F.J.A.L. Cruz, J.J.de Pablo, J.P.B. Mota, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 225103.
- [53] G.M. Torrie, J.P. Valleau, *J. Comput. Phys.* **23** (1977) 187–199.
- [54] J. Kastner, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1** (2011) 932–942.
- [55] B. Roux, *Comp. Phys. Comm.* **91** (1995) 275–282.
- [56] S. Kumar, D. Bouzida, R.H. Swendsen, P.A. Kollman, J.M. Rosenberg, *J. Comp. Chem.* **13** (1992) 1011–1021.
- [57] A. Grossfield, WHAM: the weighted histogram analysis method 2011.
- [58] M. Bonomi, D. Branduardi, G. Bussi, C. Camilloni, D. Provasi, P. Raiteri, D. Donadio, F. Marinelli, F. Pietrucci, R.A. Broglia, M. Parrinello, *Comp. Phys. Comm.* **180** (2009) 1961–1972.
- [59] F.J.A.L. Cruz, J.P.B. Mota, *J. Phys. Chem. C* (submetido), (2017).
- [60] X. Qiu, D.C. Rau, V.A. Parsegian, L.T. Fang, C.M. Knobler, W.M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 028102.
- [61] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley, New York, 1992.
- [62] R. Zwanzig, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **16** (1965) 67–102.
- [63] V.G. Baidakov, Z.R. Kozlova, *Chem. Phys. Lett.* **500** (2010) 23–27.
- [64] J. Karger, *ChemPhysChem* **16** (2015) 24–51.
- [65] F.J.A.L. Cruz, J.J.de Pablo, J.P.B. Mota, *Biochem. Eng. J.* **104** (2015) 41–47.
- [66] Q.X. Pei, C.G. Lim, Y. Cheng, H. Gao, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 125101.
- [67] H. Liu, J. He, J. Tang, H. Liu, P. Pang, D. Cao, P. Krstic, S. Joseph, S. Lindsay, C. Nuckolls, *Science* **327** (2010) 64–67.
- [68] Q. Xue, N. Jing, L. Chu, C. Ling, H. Zhang, *RSC Adv.* **2** (2012) 6913–6920.

Max Ferdinand Perutz

– Lord Hemoglobina –

Raquel Gonçalves Maia¹

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

Max Ferdinand Perutz – Lord Hemoglobin – *The “How can I solve the secret of life?”, asks Maximilian (Max) Ferdinand Perutz, a PhD student at the Cavendish Laboratory, born in Vienna. He thinks, and chooses hemoglobin as the object of study. He performed one of the greatest contributions to science in the twentieth century.*

He devoted more than twenty years to the discovery of the three-dimensional structure of the hemoglobin molecule. Then, to the exploration of border areas: biomechanical, biophysical and biochemical functions; and to the hemoglobin anomalies, which allowed medical and pharmacological success. He was awarded the Nobel Prize in Chemistry (1962), which he shared with John Kendrew.

Perutz did not have an easy life. The World War II turned the student into a refugee and, then, into an enemy and a prisoner. He never became discouraged. Gisela Peiser and their children offered him always hegemony and emotional security.

Max Perutz was an educated man. He liked literature, classical music and art. He liked to climb mountains and uncover secrets of glaciers. His word captivated audiences. He was jealous of “his” hemoglobin. He was founder and chairman of the MRC Laboratory of Molecular Biology in Cambridge, where he introduced the enabling environment for scientific development.

“Como posso desvendar o segredo da vida?”, pergunta Maximilian (Max) Ferdinand Perutz, estudante de doutoramento no Laboratório Cavendish, nascido em Viena. Pensa, e elege a hemoglobina como objeto de estudo. Protagonizou uma das maiores contribuições para a ciência do século XX.

Foram mais de vinte anos dedicados à descoberta da estrutura tridimensional da molécula da hemoglobina. Depois, à exploração de zonas de fronteira: funções biomecânicas, biofísica e bioquímica; e às anomalias da hemoglobina, que permitiram o sucesso médico e farmacológico. Recebeu o Prémio Nobel da Química em 1962, que partilhou com John Kendrew.

Perutz não teve uma vida fácil. A Segunda Guerra Mundial transformou o estudante em refugiado e, logo, em inimigo e prisioneiro. Nunca soçobrou. Gisela Peiser e os seus filhos ofereceram-lhe sempre primazia e segurança emocional.

Max Perutz era um homem culto. Gostava de literatura, música clássica e arte. Gostava de escalar montanhas e desvendar segredos dos glaciares. A sua palavra cativava audiências. Era cioso da “sua” hemoglobina. Foi fundador e *chairman* do *MRC Laboratory of Molecular Biology* em Cambridge, onde introduziu o ambiente propiciador ao desenvolvimento científico.

1. Em Viena de Áustria

O químico Max Perutz nasceu em Viena em 19 de maio de 1914, filho do casal Hugo Perutz e Adele Goldschmidt, “Dely”. O pai nascera em Praga, de ascendência judaica, e a mãe era austríaca. A família dispunha de bons recursos e um estatuto de classe privilegiada. Max e os seus dois irmãos frequentaram boas escolas, aprenderam piano, francês e inglês.

Max foi uma criança reservada, que encontrava nos livros a companhia e o estímulo intelectual; e nos esquis, enquanto deslizava sobre a neve e sonhava o futuro. Desabrochou pelos 16 anos. Recebe as primeiras aulas de química e assim escreverá mais tarde: “A mistura dos produtos químicos, todas aquelas cores maravilhosas, realmente fascinaram-me” [1–3]. Esperava-se que Max estudasse leis, a fim de assumir a sua quota-parte nos negócios familiares [4]. A decisão, porém, estava tomada: depois do ensino secundário, a Universidade de Viena e o curso de quí-



Figura 1 – Max entre os irmãos Lotte e Franz (≈1920). Cortesia de Vivien Perutz.

¹ Professora Catedrática aposentada

mica. Foi difícil convencer os pais, mas Max contou com a ajuda de Friedrich (Frederick) Eirich (1905–2005), que lecionava na Universidade. Foi ainda com a ajuda do mesmo que foi transmitido a Desmond Bernal (1901–1971) que havia em Viena “um estudante graduado para ele”. Bernal, o “Sage”, dirigia o laboratório de cristalografia do Laboratório Cavendish, sob a supervisão suprema de Lawrence Bragg (1890–1971; Prémio Nobel da Física em 1915) [5,6]. Max Perutz partiu, rumo à Universidade de Cambridge. Levava consigo uma boa dose de ambição científica, uma considerável quantia no bolso e um conjunto apropriado de fatos para os jantares formais...

2. Os primeiros cristais

“Como posso desvendar o segredo da vida?”, perguntou Max a Desmond Bernal. “O segredo da vida está na estrutura das proteínas, e a forma de o conseguir é através de cristalografia de raios X”, respondeu-lhe este. Bernal, se não estava totalmente certo, também não estava totalmente errado. A inexperiência de Perutz sobre a temática, teórica e prática, moderou os primeiros desafios. Analisou cristalograficamente um composto metálico, o mineral rodonite. E agora? Agora, esperava-se que fosse o próprio doutorando a sugerir a temática a desenvolver.

Nas férias de verão de 1937, Max retorna à sua terra natal. A família, Viena e as suas montanhas... Tem tempo para pensar. Decide conversar com o médico e bioquímico, então professor na Universidade Alemã de Praga, Felix Haurowitz (1896–1987), seu primo por afinidade. Desde 1925 que Haurowitz estudava a fisiologia da hemoglobina, a metaloproteína que contém ferro e que está presente nos glóbulos vermelhos.

De regresso a Cambridge, partilhou com Bernal a decisão tomada: a sua molécula “mistério” seria a da hemoglobina; propunha-se investigar a estrutura tridimensional da molécula, determinar dimensão e ângulo das ligações entre os seus átomos, e talvez mesmo decifrar a relação entre a estrutura e a sua função distribuidora de oxigénio. Até então, a molécula orgânica mais complexa cuja estrutura fora decidida por cristalografia de raios X tinha pouco mais do que cinquenta átomos. Quereria Max localizar espacialmente as várias centenas, milhares (!), que compunham a molécula da hemoglobina? “Max, deves estar louco!”.

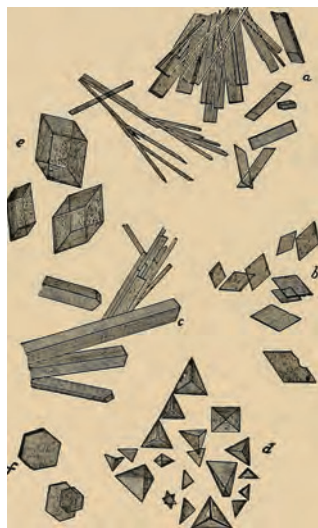


Figura 2 – Cristais de hemoglobina do sangue: a, b – homem; c – gato; d – porquinho-da-índia; e – hamster; f – esquilo (Howell, W.H., “A text-book of Physiology for Medical Students and Physicians”, W.B. Saunders, 4.ª ed., pág. 422, 1911).

Mas, se Max era “louco”, Bernal não lhe ficava atrás. Era preciso começar por obter cristais...

Contactado por Bernal, o fisiologista (Abdul) Gilbert Adair (1896–1979) obteve cristais de metemoglobina [7] de cavalo e, generosamente, ofereceu-os a Max Perutz. Após prolongado tratamento, surgiram cristais bem formados e grandes (0,5 mm) que foram submetidos aos raios X; apresentaram um comportamento muito satisfatório. A intensidade, posição e regularidade das manchas dos diagramas obtidos indicavam a possibilidade de se poder estabelecer um modelo estrutural. Com a preciosa ajuda de Bernal e do norte-americano Isidor Fankuchen (1904–1964), à época seu assistente, emergiu a primeira resposta sobre a hemoglobina: a dimensão da célula unitária, contendo duas moléculas [8]. As condições técnicas e metodológicas disponíveis, todavia, não permitiam ir mais longe. A completa decifração da molécula da hemoglobina teria de esperar.

Entretanto, em 1937–1938, Desmond Bernal aceita o convite da Universidade de Londres para ocupar a cátedra de física no conceituado *Birkbeck College*. Uma amistosa conversa assegurou a “supervisão” de Max por Lawrence Bragg e o aconselhamento científico permanente de Bernal.

3. Perutz glaciologista

O reputado glaciologista Gerald Seligman (1886–1973) preparava uma expedição para o verão de 1938 ao *Jungfrauoch*, no “topo da Europa” (Suíça). Seligman queria levar consigo alguém que esquiase bem e percebesse de cristais – Max Perutz, evidentemente.



Figura 3 – Max Perutz na sua caverna de gelo no *Jungfrauoch*. Cortesia de Vivien Perutz.

Perutz criou um laboratório apropriado numa caverna de gelo. Protege nariz e boca a fim de evitar que o hálito escureça a ocular do microscópio, enquanto sacos cheios de feno lhe conservam o calor nos pés.

Mais tarde, em 1948, Perutz empenhou-se numa nova expedição, igualmente liderada por Seligman, dedicada ao estudo dos fluxos glaciares junto da *Jungfrauoch Research Station*. Foi o primeiro estudo experimental sobre o com-

portamento do gelo, superficial e de profundidade, de um glaciário, tema que virá a ser posteriormente desenvolvido nos glaciares dos Alpes, e também da Gronelândia e do Alasca, tendo em conta os efeitos do aquecimento global. Útil e fascinante.

Em seguida, Max Perutz recebe um honroso convite para integrar, na qualidade de “glaciologista sênior”, uma expedição à Antártida (1948–1950) num contexto internacional (britânico, norueguês e sueco). Em 1953, convite idêntico levá-lo-ia às *Canadian Rockies*. Contudo, consciente das implicações familiares e do impacto na pesquisa química, não aceita. Perutz deu por terminadas as suas pesquisas sobre gelos e glaciares, mas não o seu amor pelas montanhas.

4. Tempos de guerra

Nem a hemoglobina, nem as expedições ao *Jungfrau*, contudo, eram as únicas preocupações de Perutz. Hitler anexara a Áustria em março de 1938. Max Perutz tornara-se, subitamente, um refugiado no Reino Unido. O seu futuro tão promissor tornara-se incerto. Os pais tinham permanecido em Praga com o irmão Franz, tendo seguido depois para Zurique. A situação da família era muito precária. Franz e Lotte decidem-se pelos EUA, Hugo e Dely Perutz juntam-se ao filho em Cambridge. Mas o pior ainda estava por vir.

Numa sucessão rápida, Max e a família são catalogados de “inimigos alienígenas” que, devido ao seu “bom caráter”, podiam permanecer livremente em casa própria; logo, porém, o jovem Perutz é feito prisioneiro. Primeiro esteve detido, juntamente com uma centena de companheiros, em Bury St Edmunds, perto de Cambridge. Depois, em condições cada vez mais precárias, esteve em Huyton (perto de Liverpool) e em Douglas, na Ilha de Man no Mar da Irlanda. Retorna ao continente, onde é imediatamente embarcado no navio H.M.T. Etrick rumo ao Canadá. Condições deploráveis! Esteve gravemente doente, mas sobreviveu.

Por insistência dos pais, de Bernal e de Bragg, e o empenho de Linus Pauling (1901–1994; Prémio Nobel da Química em 1954; Prémio Nobel da Paz em 1962) e de Martin Buerger (1903–1986) que o requisitam para o CalTech e o MIT, respetivamente, Max regressa a Inglaterra em janeiro de 1941, decorridos dez meses de infortúnio.

“Ser preso, internado e deportado como um inimigo estrangeiro pelos ingleses, que eu sempre vi como meus amigos, feriu-me mais do que a própria perda de liberdade”, escreverá Perutz. Mas Cambridge, o Laboratório Cavendish, a sua casa... é onde ele deseja viver. Não suficiente, Max Perutz deseja mesmo contribuir para o esforço de guerra britânico. A oportunidade surgiu com o projeto “Habacuque”.

O projeto “Habacuque” consistia no estudo das potencialidades da estrutura do gelo para construção de uma base de aterragem de aviões no meio do Atlântico. Perutz combinava a sua competência de químico com a de glaciologista; era o homem indicado. Para tal, liderou uma equipa de investigação que trabalhou numa câmara a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, no subsolo londrino. O grupo concebeu uma mistura de gelo e polpa de madeira, o “pykrete”, tão resistente quanto o betão. O plano, considerado imperioso para a segurança mundial, foi entretanto abandonado. Os elevadíssimos

custos de construção e o oferecimento dos aeroportos dos Açores por Portugal ditaram a sua dispensa.

Perutz regressou à hemoglobina, cerca de 10000 átomos, e à sua estrutura 3D. Mas, enquanto aguardamos pela descoberta do efeito da “substituição isomórfica” no desvendar estrutural de macromoléculas, podemos assistir ao encontro de Max e Gisela.

5. Estabilidade emocional

Depois dos duros tempos de aprisionamento, Max vai ser feliz. Numa passagem pela *Society for the Protection of Science and Learning*, ao tempo sediada em Cambridge, é recebido por “uma linda rapariga”, a alemã Gisela Peiser (1915–2005). Gisela, os pais e o irmão tinham trocado Berlim por Zurique, aquando da subida de Hitler ao poder em 1933. Depois, os dois irmãos tinham rumado a Inglaterra. O rapaz estudava na Universidade de Cambridge e Gisela trabalhava na Sociedade como escriturária e tradutora. “Já estava apaixonado por ela ainda antes de sair”, confessará Max. E foi correspondido: “Ele tem uma maravilhosa mistura de inteligência, sensibilidade e entusiasmo”, escreveu Gisela numa missiva aos pais.



Figura 4 – Fotografia do casamento de Max Perutz e Gisela Peiser (ladeados pelos pais de Max e uma amiga de família). Cortesia de Vivien Perutz.



Figura 5 – Max Perutz com os filhos Robin e Vivien. Cortesia de Vivien Perutz.

Casaram na *Shire Hall*, em Cambridge, com votos cumpridos para todo o sempre. Partilhavam o gosto pelos livros, pela música clássica, pelas pessoas, pelos espaços ao ar livre... Gisela teve o dom de proporcionar a Max um

verdadeiro lar. Os seus constantes problemas de saúde, psicossomáticos ou não, atenuaram-se. O casal teve dois filhos: em 1944 nasceu Vivien Angela e, cinco anos depois, Robin Noel.

6. Hemoglobina – a revelação

Foi em 1953 que Max Perutz teve a ideia crucial de aplicar “substituição isomórfica” ao estudo de moléculas proteicas, e à hemoglobina em particular. Neste método, um ou mais átomos do cristal em estudo são substituídos por outros sem significativa adulteração da estrutura cristalina. A comparação das alterações na intensidade das manchas registadas nos mapas de densidade eletrónica, com ou sem substituição, veio permitir uma compreensão estrutural detalhada. Os átomos pesados – mercúrio foi o eleito de Perutz para a hemoglobina – funcionam como “marcadores” de determinadas regiões da molécula [9].

Entretanto, tinha decorrido uma década de trabalho intenso com resultados nulos. E mais seis anos virão ainda. Em 1949, Max decidira propor uma estrutura para a molécula da hemoglobina: formas cilíndricas achatadas, contendo segmentos de hélice alfa, dispostas em camadas; ficou conhecido pelo nome de “*hatbox model*” – o modelo da caixa de chapéus. Dentro da “caixa” enrolavam-se quatro camadas de cadeias proteicas paralelas. John Kendrew (1917–1997), o distinto colega que partilhou com Perutz o Prémio Nobel da Química, “viu” a sua mioglobina como discos, de tal modo que quatro discos empilhados constituiriam a hemoglobina... Pura especulação!

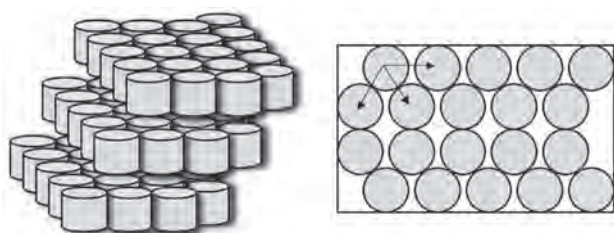


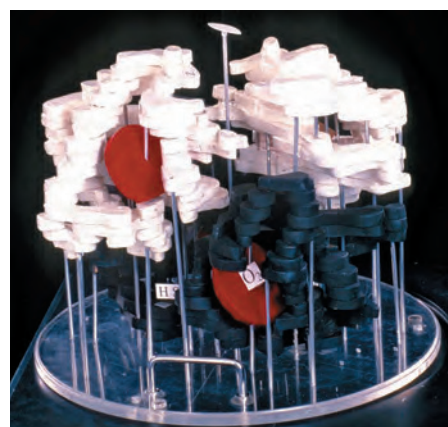
Figura 6 – Modelo “hatbox” da hemoglobina proposto por Perutz (1949).

Foi no decurso de um seminário no Laboratório Cavendish que o modelo foi apresentado. Na assistência, o diretor Lawrence Bragg e os convidados Desmond Bernal, Dorothy Hodgkin (1910–1994; Prémio Nobel da Química em 1964) e William Astbury, entre outros. Mas eis que Francis Crick (1916–2004; Prémio Nobel da Fisiologia ou Medicina em 1962), então estudante de doutoramento de Perutz, demonstra, conclusivamente, que tal abordagem era impossível [10]. Tinha razão.

Finalmente, em 1959, com o precioso auxílio da substituição isomórfica e apurados colaboradores, a estrutura tridimensional da macromolécula biológica hemoglobina, com fraca resolução ($\approx 5 \text{ \AA}$), dá-se a conhecer [11]; também a mioglobina, menos complexa, é decifrada por John Kendrew e colaboradores (resolução: 2 \AA).

A hemoglobina estudada era de cavalo, mas Perutz adianta que as hemoglobinas de todos os vertebrados devem seguir idêntico modelo. A forma exterior da molécula, um tetrâmero, é aproximadamente esferoide. Quatro íons Fe^{2+} encontram-se combinados com protoporfirinas de forma a constituírem quatro grupos heme. Perutz admite ain-

da que os grupos heme “podem mesmo desempenhar um papel importante na transição entre as formas reduzida e oxigenada” da hemoglobina.



MRC Laboratory of Molecular Biology

Figura 7 – Modelo da hemoglobina (1959).

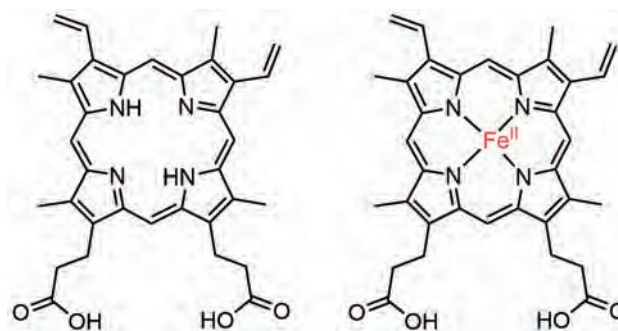


Figura 8 – Estruturas da protoporfirina IX e do heme b.

Os grupos heme rodeiam-se de quatro cadeias polipeptídicas (globina), de tamanho semelhante e iguais duas a duas. Nelas se podem identificar “hélices α ” e “folhas β ”, tal como Linus Pauling as descrevera. Cada íon central tem seis locais de coordenação, quatro deles ocupados pelos nitrogénios da porfirina e um quinto ligado covalentemente ao aminoácido histidina. É a sexta posição de coordenação que permite a ligação a pequenas moléculas, como seja a de oxigénio, formando a tão útil oxi-hemoglobina.

Max Perutz vai mais longe e aponta a semelhança existente entre a forma como se dobram as quatro cadeias da hemoglobina e da mioglobina, o que, a seu ver, se pode explicar através de (i) uma sequência de aminoácidos semelhante, (ii) configuração espontânea das cadeias satisfazendo os requisitos estereoquímicos do encadeamento das suas unidades, (iii) origem evolutiva comum e (iv) relação direta entre estrutura e função. Se atendermos a que, na época, era desconhecida a estrutura primária destas proteínas, podemos entender quão longe foi a previsão de Perutz.

O Prémio Nobel da Química em 1962, partilhado igualmente por Perutz e Kendrew, “pelos seus estudos das estruturas das proteínas globulares” veio galardoar um grande feito de grandes cientistas. Quando a notícia da atribuição chegou ao laboratório, Perutz foi presenteado com uma salva de palmas, um cavalo de brinquedo e uma garrafa contendo sangue...

Perutz não ficou por aqui. Mostrou que as proteínas podiam alterar a sua estrutura. A comprovação passou

pela obtenção das estruturas 3D da oxi-hemoglobina e da desoxi-hemoglobina com uma resolução elevadíssima. O oxigênio desencadeava uma série de pequenas, mas significativas, alterações no arranjo dos átomos na molécula. Os modelos, com finura de detalhe, surgiram em 1968–1970 [12]. “Um dos mais importantes mecanismos biológicos do mundo”, assim o descreveu Aaron Klug (n. 1926; Prêmio Nobel da Química em 1982).

Uma estreita colaboração com o médico e bioquímico Hermann Lehmann (1910–1985) permitiu a identificação de várias hemoglobinas anômalas. Foram detetados mais de uma centena de “erros” nas posições que explicavam propriedades atípicas e sintomas clínicos. Foi um trabalho delicado e de grande relevância [13]. Perutz interessou-se pela coordenação de ligandos à hemoglobina; este estudo levou ao desenvolvimento de fármacos clinicamente úteis para aumentar a prestação de oxigênio na hipóxia tumoral, na terapia de radiação e na regeneração de tecidos danificados por enfarte. Algumas das suas ideias sobre o mecanismo de atuação da hemoglobina vieram a ser reformuladas pelo avanço da ciência. Usando as próprias palavras de Max Perutz, “*In science, truth always wins*”.

7. Laboratory of Molecular Biology

Em 1947 fora criada, no Laboratório Cavendish, uma minúscula unidade de investigação – *Medical Research Council Unit for Molecular Biology* – para o estudo da estrutura molecular de sistemas biológicos, tendo Max Perutz por diretor e Kendrew como colaborador. No ano seguinte, a Unidade integra o aluno de doutoramento Hugh Huxley (1924–2013) e em 1949 Francis Crick. A *MRC Unit*, altamente interdisciplinar, foi um fenómeno de atração de cientistas, entre os quais James Watson (n. 1928; Prêmio Nobel da Fisiologia ou Medicina em 1962), Vernon Ingram (1924–2006), Sydney Brenner (n. 1927; Prêmio Nobel da Fisiologia ou Medicina em 2002), Jerry Donohue (1920–1985), Alexander Rich (1924–2015), Michael Rossmann (n. 1930), Howard Dintzis... e mesmo Peter Pauling (1931–2003), o filho de Linus Pauling. O espaço disponível tornara-se insuficiente.

Um novo e moderno laboratório abriu em 1962, tendo por *chairman* Max Perutz. Chamou-se *MRC – Laboratory of Molecular Biology* (LMB). Disponha de três divisões, com larga autonomia: “Estudos Estruturais”, “Genética Molecular” e “Química das Proteínas”. Um Conselho de Administração constituído pelos chefes das três divisões e o *chairman* zelava pelo bom funcionamento geral. Quando foi inaugurado os cientistas eram cerca de 40; mas este número aumentou rapidamente com o afluxo de visitantes pós-graduados e alunos de doutoramento. O padrão de qualidade da pesquisa no LMB foi sempre elevado [14].

Max opôs-se à existência de máquinas de café ou chá nos gabinetes e insistiu numa cafetaria, lugar de convívio por excelência; certo é que os cafés sempre foram, ao longo da história, locais aglutinadores de novas ideias científicas. De forma voluntária, sem auferir qualquer salário, Gisela Perutz encarregou-se do seu funcionamento.

Max Perutz foi *chairman* do LMB até 1979. Depois, sempre conservou espaço laboratorial, gabinete e financiamento para as suas pesquisas!



Figura 9 – Conselho de Administração do LMB (1967). Da esquerda para a direita: Hugh Huxley, John Kendrew, Max Perutz, Francis Crick, Fred Sanger e Sydney Brenner.

8. Deixe-me dizer-lhe...

Max Perutz foi convidado pelo *Repository for Germinal Choice* a ser um dador de esperma. Assim respondeu: “*Let me tell you... que sou baixo, careca, míope e vesgo, que os meus testículos foram expostos aos raios X durante 44 anos... e que sou atormentado por múltiplas alergias e afetado por problemas nas costas. Isto mostra que a conquista do Prêmio Nobel não significa necessariamente que acompanhe outras características genéticas desejáveis*”. Colegas e amigos sempre consideraram excessivos os cuidados de Max com a sua saúde. Eram as suas excentricidades, “*The Nobel Art*”... Mas as dores no peito que sentiu, ia pelos 85 anos, eram bem reais; um *bypass* e um *pacemaker* aliviaram a situação e restituíram-no à investigação e às viagens à Europa e aos EUA.

Em 2001, uma aparente verruga teve um diagnóstico calamitoso: carcinoma de células de Merkel. Max tinha apenas algumas semanas de vida. A intensa exposição aos raios solares nas espetaculares subidas às montanhas terá sido influência marcante. Sereno, muito sereno... “Tive 65 anos de uma pesquisa científica fantasticamente produtiva e um casamento feliz, filhos e netos encantadores que me rodearam de carinho e finalmente desfrutei da amizade de tanta gente maravilhosa”, escreveu ele.

Perutz manteve uma convivência sempre cordial com personagens tão diferentes e complexas quanto Lawrence Bragg, John Kendrew ou Francis Crick. Uma grande afeição, e admiração, unia-o a Desmond Bernal e a Dorothy Hodgkin. Quando esta desvendou a estrutura da insulina, Max Perutz foi a Oxford felicitá-la. Disse então que, se o governo britânico decidisse conferir títulos nobiliários, ele provavelmente chamar-se-ia “*Lord Hemoglobina*”, John Kendrew “*Lord Mioglobina*” e Dorothy seria, simultaneamente, “*Lady Colesterol*”, “*Lady Penicilina*”, “*Lady Vitamina B₁₂*” e “*Lady Insulina*”! [15,16]. Mas Perutz tinha também “inimigos científicos”, os cientistas que criticaram alguma das suas propostas de estrutura e dinâmica da mo-

lúcida da hemoglobina, a “sua” molécula; com estes podia ser mesmo descortês.

Legou-nos ensaios e revisões, escritos com espírito arguto e original, que vieram a ser publicados em livro. Citamos: “*That Was the War: Enemy Alien*” (1985), “*Is Science Necessary? Essays on science and scientists*” (1989), “*Science is Not a Quiet Life: Unravelling the Atomic Mechanism of Haemoglobin*” (1997) e “*I Wish I'd Made You Angry Earlier*” (1998).

Recebeu muitas honras e prémios. Entre eles, a *Royal Medal* (1971) e a *Copley Medal* da *Royal Society* (1979), a *Pour Le Mérite* (1987) e a *Order of Merit* (1988) [17]. Em 1997 foi-lhe atribuído o prémio literário *Lewis Thomas Prize* “em reconhecimento do cientista como poeta”.

Agradecimento

A Vivien Perutz, historiadora de arte (Universidade de Cambridge) e a Robin Perutz, professor de química (Universidade de York), filhos de Max Perutz, pela amável disponibilização de algumas fotografias que ilustram este artigo.

Referências

- [1] G. Ferry, “Max Perutz and the Secret of Life”, Chatto & Windus, Londres, 2007.
- [2] R. Gonçalves-Maia, “Perutz”, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 5, LF Editorial, São Paulo, 2017.
- [3] K. Crick, “What Mad Pursuit: A Personal View of Scientific Discovery”, Basic Books, EUA, 1988.
- [4] Tanto a família do pai como a da mãe de Max Perutz eram fabricantes de têxteis, com fortuna alicerçada na introdução mecanizada de fição e tecelagem; o filho mais velho, Franz Perutz, fez estudos técnicos de engenharia na Suíça a fim de trabalhar no desenvolvimento da indústria familiar.
- [5] R. Gonçalves-Maia, *QUÍMICA – Boletim SPQ* (142) (2016) 35–39.
- [6] R. Gonçalves-Maia, “Bernal”, Série “Dos Átomos e das Moléculas”, n.º 3, LF Editorial, São Paulo, 2016.
- [7] A metemoglobina difere da hemoglobina por o seu grupo heme conter Fe^{3+} ao invés de Fe^{2+} , não podendo, por isso, ligar o oxigénio.
- [8] J.D. Bernal, I. Fankuchen, M. Perutz, *Nature* **141** (1938) 523–524.
- [9] D.W. Green, V.M. Ingram, M.F. Perutz, *Proc. R. Soc. Lond. A* **225** (1954) 287–307.
- [10] É conhecida a aversão de Lawrence Bragg pela personalidade efusiva de Crick. Imagine-se o estado em que ficou perante o atrevimento deste em desdizer um investigador sénior numa seleta audiência. Sobre o seu ombro, segredou-lhe: “*You are rocking the boat*”...
- [11] M.F. Perutz, M.G. Rossmann, A.F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A.C.T. North, *Nature* **185** (1960) 416–422.
- [12] M.F. Perutz, *Nature* **228** (1970) 726–734.
- [13] M.F. Perutz, H. Lehmann, *Nature* **219** (1968) 902–909.
- [14] Um novíssimo LMB foi inaugurado em 2013, integrado no *Cambridge Biomedical Campus*.
- [15] Testemunho de M. Vijayan, presidente do Conselho de Investigação do *Indian Institute of Chemical Biology*, em [16].
- [16] R. Gonçalves-Maia, “Dorothy Crowfoot Hodgkin – Pepsina, Penicilina, Colesterol, Vitamina B₁₂, Insulina”, Edições Colibri, Lisboa, 2010.
- [17] É curioso que, durante alguns anos, entre os detentores da *Order of Merit*, insígnia real que apenas 24 membros honorários vivos do Reino Unido podem possuir simultaneamente, se contavam dois químicos: Perutz e Hodgkin.

Submit to your society's journals

www.chempubsoc.eu



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 proposta nesta edição é ideal para se fazer ao ar livre, até porque pode tornar-se um pouco efusiva! Esta experiência ilustra não só a atuação dos catalisadores nas transformações químicas, como também as reações exotérmicas.

A pasta de dentes do elefante

Atenção: Utilizar óculos de segurança durante toda a experiência. A experiência deverá ser supervisionada por um adulto.

Material:

- Garrafa de plástico vazia (meio litro)
- Copo de plástico
- Tabuleiro de 30x20 cm
- Água
- Água oxigenada
- Levedura seca
- Detergente da loiça
- Corantes alimentares
- Copo de medida
- Colheres de medida
- Colher para misturar
- Funil
- Óculos de segurança



Procedimento:

1. Colocar 200 ml de água quente no copo de plástico.
2. Adicionar meia colher de chá de levedura e agitar para que se dissolva.
3. Colocar a garrafa dentro do tabuleiro para que a experiência fique *contida*.



4. Com o auxílio do funil e do copo de medida transferir 100 ml de peróxido de hidrogénio para a garrafa.
5. Adicionar algumas gotas de corante alimentar. Podem fazer-se riscas de corante pelo interior da garrafa.
6. Adicionar um pouco de detergente da loiça. Observar. É possível observar alguma evidência de estar a acontecer uma transformação química?



7. Adicionar o conteúdo do copo da levedura à garrafa e afastar-se um pouco.
8. Observar novamente.



Explicação:

Nas reações químicas os materiais de partida, também chamados de reagentes, transformam-se nos produtos. Por vezes podemos utilizar substâncias que se destinam a fazer com que as reações aconteçam mais rapidamente. Estas substâncias chamam-se catalisadores e atuam fazendo com que os reagentes encontrem um caminho mais fácil para se transformarem nos produtos. Na levedura existem catalisadores, que se chamam peroxidases, cuja função é facilitar a conversão do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio, ou seja, fazer com que a reação se dê de um modo mais rápido. Antes de adicionarmos a levedura a reação era demasiado lenta para que a observássemos mas quando adicionámos a levedura a transformação do peróxido de hidrogénio aconteceu muito rapidamente. Foi assim possível observar a libertação de um gás – o oxigénio. Como tínhamos adicionado o detergente, o gás ficou aprisionado nas bolhas. Durante a reação a garrafa ficou quente. Isso significa que quando se deu a transformação do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio se libertou calor. Ou seja, deu-se uma reação exotérmica!

Bibliografia

[1] Adaptado de Eldridge D.S. *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 1406–1408.

[2] Adaptado de *Bruno the Elephant's Toothpaste* consultado em <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/outreach/kidschemistry/activities/elephant-toothpaste.pdf>. Acedido em 04/05/2017.



XXIII Encontro Galego-Portugués de Química

O XXIII Encontro Galego-Portugués de Química será organizado pelos *nuestro hermanos* de Ferrol, na Galiza (Espanha), entre 15 e 17 de novembro de 2017. Aquele que é um encontro emblemático da cooperação entre a *Sociedade Portuguesa de Química* e o *Colegio Oficial de Químicos de Galicia*, celebrará a XXIII edição destes encontros que se iniciaram em novembro de 1985 e que ocorrem, alternadamente, entre Portugal e a Galiza

Cada Encontro procurou e procura favorecer e fortalecer o intercâmbio científico e tecnológico entre os agentes provenientes das universidades e/ou empresas entre a Galiza e Portugal. A participação no evento é possível mediante registo até 21 de outubro (sem custos adicionais) e submissão de resumos para comunicação até 26 de setembro. Os idiomas oficiais serão o castelhano, português, galego e inglês.

www.encontrogaleoportugues.org



18th European Meeting on Environmental Chemistry

A conferência *European Meeting on Environmental Chemistry* (EMEC) tem lugar anualmente sob a égide da *Association of Chemistry and the Environment* (ACE). Este ano cabe ao Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), a honra de organizar a 18.^a edição no Porto, de 26 a 29 de novembro de 2017. Sob o mote "*Chemistry towards an Infinite Environment*", o EMEC18 continuará a tradição de encontros anteriores, na esperança de contribuir para uma sustentabilidade duradoura do nosso planeta. Proporcionará um amplo fórum para o intercâmbio de ideias sobre progressos recentes nas áreas da química e tecnologias ambientais. Os principais tópicos do evento são: Monitorização ambiental (métodos analíticos para a ciência ambiental; água, ar, solo e biota); Tecnologias ambientais (processos convencionais e avançados de tratamento; gestão e reciclagem de resíduos); Modelação ambiental; Desenvolvimento sustentável (exposição e avaliação de riscos; análise do ciclo de vida; economia circular); Segurança ambiental (ecotoxicologia e biomarcadores); e Processos agroambientais

amigáveis e química alimentar. O encontro EMEC atrai sempre apresentações científicas de alta qualidade de cientistas de renome internacional e de jovens investigadores; os trabalhos de cariz interdisciplinar são bem-vindos. emec18.eventos.chemistry.pt



12.º Encontro Nacional do Grupo da Química dos Glúcidos

Realizar-se-á de 11 a 13 de setembro de 2017, na Universidade de Aveiro, aquele que será o 12.º Encontro Nacional — Glupor-12 — do Grupo de Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química.

A um ano de distância da organização do *International Carbohydrate Symposium*, a realizar de 25 a 30 de julho de 2018 em Lisboa, esta é uma ocasião de reunião da comunidade portuguesa em torno da ciência dos carboidratos com o tema "Carboidratos em Portugal e potencial de diferenciação internacional". Serão abordadas temáticas abrangentes e transversais às áreas da Química, Bioquímica, Farmacêutica e Ciências da Saúde, Têxteis, Compostos Celulósicos, Ciência de Materiais, Ciência dos Alimentos e Ciências Sociais e Humanas.

As inscrições para o evento, sem penalização no custo de registo, encontram-se abertas até 15 de julho do corrente ano. glupor12.eventos.chemistry.pt



MACC_2017: Methods and Applications in Computational Chemistry

Foi recentemente criado o Grupo de Química Computacional da SPQ com o objetivo de interligar a comunidade portuguesa de investigadores nesta área. De modo a contribuir para a dinamização da troca de experiências e divulgação do trabalho desenvolvido, será realizado um encontro de um dia (6 de setembro de 2017), na Universidade de Coimbra, intitulado *MACC_17: Methods and Applications in Computational Chemistry*. Os tópicos a debater incluirão métodos de química computacional e suas aplicações às mais variadas áreas. As palestras serão apresentadas em inglês.

Para estender a participação ao maior número possível de jovens investigadores interessados, a inscrição no evento não tem quaisquer custos, mas é obrigatória, em macc17.qui.uc.pt

junho

26 – 28 de junho de 2017, Oviedo, Espanha
Reunião da *Sociedad Española de Catálisis*
www.secat17.com

27 – 30 de junho de 2017, Budapeste, Hungria
18th Tetrahedron Symposium — New Developments in Organic Chemistry
www.tetrahedron-symposium.elsevier.com

28 – 30 de junho de 2017, Belgrado, Sérvia
7th European Variety in University Chemistry Education — University Chemistry Education for the Challenges of Contemporary Society (7th Eurovariety)
www.chem.bg.ac.rs/eurovariety

julho

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, Colónia, Alemanha
20th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 2017)
www.esoc.uni-koeln.de

2 – 6 de julho de 2017, Cambridge, Reino Unido
12th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC) in conjunction with ISACS: Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry
goo.gl/oVv5zC

7 de julho de 2017, Porto, Portugal
III Encontro em Ensino e Divulgação das Ciências
eedc.fc.up.pt

9 – 13 de julho de 2017, Amesterdão, Países Baixos
22nd European Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXII)
www.eucomc2017.amsterdam

9 – 14 de julho de 2017, São Paulo, Brasil
46th IUPAC World Chemistry Congress (IUPAC 2017)
www.iupac2017.org

16 – 19 de julho de 2017, Lisboa, Portugal
XXV Encontro Nacional da SPQ
xxvenspq.eventos.chemistry.pt

agosto

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 (Se 2017)
www.se2017.se

26 – 29 de agosto de 2017, Bodrum, Turquia
3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS2017)
turcmos.com

27 – 31 de agosto de 2017, Florença, Itália
13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017)
www.europacat2017.eu/

27 – 31 de agosto de 2017, Viena, Austria
7th edition of the EFMC International Symposium on Advances in Synthetic and Medicinal Chemistry (EFMC-ASMC'17)
www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238916357

27 de agosto – 1 de setembro de 2017, Munique, Alemanha
11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017)
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

31 de agosto – 1 de setembro de 2017, Viena, Áustria
4th EFMC Young Medicinal Chemist Symposium
www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cle_menus=1238916413

setembro

4 – 7 de setembro de 2017, Caparica, Portugal
III International Caparica Symposium on Profiling 2017
www.isprof2017.com

5 – 8 de setembro de 2017, Évora, Portugal
International Symposium On Synthesis And Catalysis 2017 (ISySyCat2017)
isysycat2017.eventos.chemistry.pt/

6 de setembro de 2017, Coimbra, Portugal
MACC_17: Methods And Applications In Computational Chemistry
macc17.qui.uc.pt

11 – 13 de setembro de 2017, Mons, Bélgica
6th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers (Biopol-2017)
www.biopol-conf.org

11 – 13 de setembro de 2017, Aveiro, Portugal
12.º Encontro Nacional do Grupo da Química dos Glúcidos (Glupor-12)
glupor12.eventos.chemistry.pt

18 – 21 de setembro de 2017, Caparica, Portugal
3rd International Caparica Conference on Urine Omics & 2nd International Caparica Conference In Translational Nephrology
www.urinomics2017.com

20 – 22 de setembro de 2017, Lisboa, Portugal
5.º Encontro Nacional de Espectrometria de Massa
ms2017.eventos.chemistry.pt

outubro

3 – 6 de outubro de 2017, Lisboa, Portugal
General Meeting of the International Society for Microbial Electrochemistry and Technology (ISMET 6)
www.itqb.unl.pt/ismet6

4 – 6 de outubro de 2017, Budapeste, Hungria
XIX Eurofoodchem Conference
www.eurofoodchem2017.mke.org.hu

22 – 27 de outubro de 2017, Cancún, México
2017 Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition
www.flogen.org/sips2017

novembro

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
www.ptim2017.com

15 – 17 de novembro de 2017, Ferrol, Espanha
XXIII Encontro Galego-Português de Química
www.encontrogalegoportugues.org

26 – 29 de novembro de 2017, Porto, Portugal
18th European Meeting on Environmental Chemistry
emec18.eventos.chemistry.pt

dezembro

4 – 6 de dezembro de 2017, Bragança, Portugal
10.º Encontro Nacional de Cromatografia
10enc.eventos.chemistry.pt

4 – 7 de dezembro de 2017, Caparica, Portugal
2nd International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry
www.ic3tc2017.com

janeiro de 2018

17 – 19 de janeiro de 2018, Coimbra, Portugal
12.º Encontro Nacional de Química Orgânica e 5.º Encontro Nacional de Química Terapêutica
url não disponível

março de 2018

26 – 28 de março de 2018, Faro, Portugal
13.º Encontro Nacional de Química Física e II Simpósio de Química Computacional
url não disponível

junho de 2018

26 – 29 de junho de 2018, Porto, Portugal
8th International Symposium on Carbon for Catalysis (CarboCat -VIII)
carbocatviii.eventos.chemistry.pt

julho de 2018

9 – 11 de julho de 2018, Lisboa, Portugal
X Congresso Ibérico de Espectroscopia
url não disponível

15 – 20 de julho de 2018, Florença, Itália
28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2018)
www.icomc2018.com

agosto de 2018

19 – 24 de agosto de 2018, Coimbra, Portugal
XXXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2018)
www.qui.uc.pt/eucmos2018

setembro de 2018

9 – 14 de setembro de 2018, Coimbra, Portugal
XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise
url não disponível

12 – 14 de setembro de 2018, Viana do Castelo, Portugal
14.º Encontro Nacional de Química dos Alimentos
url não disponível

Dedicated to High Quality Content

ChemPubSoc Europe

Its journals:

CHEMISTRY Lifestyle	EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY	ChemistryOpen	ChemViews Chemical Science Reports
EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY	EUROPEAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY	EUROPEAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY	EUROPEAN JOURNAL OF COMBINATORIAL CHEMISTRY
EUROPEAN JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY	EUROPEAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY	EUROPEAN JOURNAL OF POLYMER SCIENCE	EUROPEAN JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY

Its member societies:

www.chempubsoc.eu

