

Prémio Nobel da Química 1985

A. Lopes Vieira ^a

O Prémio Nobel da Química de 1985 foi dado a dois cristalógrafos, Jerome Karle do Naval Research Laboratory em Washington e Herbert A. Hauptmann da Medical Foundation of Buffalo, New York, U.S.A., que se distinguiram pela sua contribuição no progresso dos métodos de determinação de estruturas por técnicas de difracção de Raio X.

Apesar da análise estrutural da matéria ter começado com a descoberta e estudo do Raio X (Roentgen, 1886 e Max Von Laue, 1912), ainda hoje, a cristalografia nem sempre é reconhecida como ramo científico independente. Em nenhuma Universidade Portuguesa se ensina sistematicamente difracção de Raio X e cristalografia, como ciência básica indispensável para os químicos. Todavia, o Prémio Nobel de Química de 1985 foi atribuído a dois cristalógrafos.

Para avaliar da importância da teoria e dos métodos matemáticos que desenvolveram, basta pensar que após 14 anos dos seus primeiros trabalhos (1950) já existiam conjuntos de programas baseados nas suas teorias, espalhados pelos laboratórios de Raio X de todo o mundo.

O curso da NATO inteiramente dedicado aos Métodos Directos da Cristalografia dirigido pelo Prof. M. Woolfson, em 1974, resultou da necessidade sentida pelos cristalógrafos em dominarem estes métodos. Neste curso, recordo o Professor H. Hauptmann que me impressionou com a sua calma lição de matemática sobre a teoria dos invariantes e semi-invariantes nos factores da estrutura.

Hoje, estimam-se em cerca de 50 000 os compostos cujas estruturas foram determinadas pelos seus métodos.

Os olhos dos animais, incluindo os dos homens, formam imagens dos objectos recombinao a radiação visível difractada por esses objectos. Estes, quando muito pequenos, não podem ser detectados pelos olhos humanos, mas podem obter-se ampliações através dos microscópios.

O comprimento de onda da luz visível ($\approx 6 \times 10^2 \text{ nm}$) limita a resolução máxima de qualquer ampliação.

Como os átomos que constituem as moléculas são da ordem de 0.1 nm, só a radiação cujo comprimento de onda seja dessa ordem (feixes de Raio X, de neutrões ou electrões de alta energia 10-50 KeV) poderá dar informação detalhada da arquitectura das moléculas.

Como não existem lentes para qualquer destas radiações incluindo feixes de electrões de muito alta energia, não é possível recombinar fisicamente essa radiação depois de difractada pelas moléculas de modo a obter-se a sua imagem.

Todavia é possível fazer matematicamente (Transformada de Fourier) essa imagem e representá-la graficamente desde que se conheçam os valores da radiação difractada em várias direcções (Factores de Estrutura),

isto é, que se conheça a intensidade e a fase dos feixes difractados pelo objecto. As intensidades podem ser medidas experimentalmente, mas informação directa sobre as fases não é possível.

Antes de Hauptmann e Karle considerava-se perdido o conhecimento das fases. Apenas em certos casos particulares era possível recalculer os valores das fases e reconstruir a imagem sem ambiguidade. Por exemplo, no caso de moléculas pequenas, ou quando existia um átomo pesado numa molécula média ou quando era possível fazer cristais isomorfos de diferentes átomos pesados ligados a uma molécula grande. Estes processos tiveram grande êxito e ainda são actualmente aplicados.

O Prémio Nobel de 1962 foi atribuído a M. Perutz e J. Kendrew por terem determinado a estrutura de algumas proteínas de peso molecular ainda relativamente pequeno ligadas a metais e a estrutura da insulina foi determinada em 1968 com cristais isomorfos de diferentes metais.

Os trabalhos de Hauptmann e Karle constituem um processo de determinar as fases dos factores de estrutura a partir duma análise das relações das intensidades observadas. Os critérios aplicados resultam de considerações sobre dois factores: a densidade electrónica num cristal não pode ser negativa. Os átomos têm uma individualidade própria, podendo ser consideradas esferas discretas contendo electrões que provocam a difracção da radiação X.

Na máxima simplicidade dum cristal unidimensional e centro simétrico, o que implica todas as fases só podem ser +1 ou -1, é evidente que se este cristal revelar serem muito fortes as intensidades $|F_h|$ e $|F_{2h}|$ a fase de F_{2h} deverá ser positiva para que não venha negativa a densidade electrónica na zona central da malha.

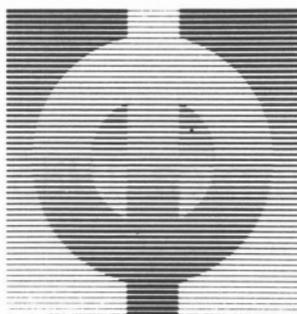
São considerações deste tipo, que conduzem a critérios sofisticados de análise sobre as relações das intensidades observadas e achar um conjunto de fases que permitam obter uma imagem com significado físico e químico.

Pode comparar-se com o que se faz num microscópio, quando focamos até obter uma imagem nítida (faz sentido físico), isto é, quando a luz difractada pelo objecto seja desviada pelas lentes de modo que a cada ponto da imagem venham somar-se apenas as radiações difractadas pelo ponto correspondente do objecto e não a radiação proveniente de pontos vizinhos.

O progresso da cristalografia tem sido no sentido de se estudarem moléculas cada vez maiores e são moléculas de proteínas com algumas dezenas de milhares de átomos e de grande importância biológica a que estes investigadores ultimamente se dedicam.

^a IST, Lisboa.

XI IUPAC



SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY

LISBOA

27 JUNHO - 1 AGOSTO 1986

PROGRAMA CIENTÍFICO

Consiste em lições plenárias (8), lições convidadas (10), painéis (4), comunicações orais (36) e em cartaz.

LIÇÕES PLENÁRIAS

G.PORTER (REINO UNIDO)

Estudos resolvidos no tempo da Unidade Fotossintética

J.JORTNER (ISRAEL)

Aspectos teóricos da Fotoquímica

S.J. FORMOSINHO (PORTUGAL)

Transições não-radiativas e reactividade fotoquímica

N.J. TURRO (EUA)

Fotoquímica em volumes reaccionais microscópicos: das micelas aos zeólitos

T.J. MEYER (EUA)

Fotoquímica de complexos. Estados excitados de transferência de carga metal-ligando

M. HASEGAWA (JAPÃO)

Fotopolimerização topoquímica de cristais de diolefinas

D. OELKRUG (RFA)

Fotoquímica em superfícies

A. HELLER (USA)

Produção de hidrogénio por células solares de catalisadores metálicos transparentes depositados em semicondutores

PAINÉIS

1. REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA — TRANSFERÊNCIAS DE ELECTRÃO E PROTÃO
2. ASPECTOS MECANÍSTICOS EM FOTOQUÍMICA ORGÂNICA
3. REACÇÕES FOTOQUÍMICAS EM MEIOS ORGANIZADOS
4. FOTOIMAGEM, FOTORRESISTÊNCIA E FOTOPOLIMERIZAÇÃO