

# Astrobiologia

Mestrado e Doutorado em Física e Astronomia

Prof. Dr. Sergio Pilling

Alunos: Caroline Gonçalves de Góes

Alexandre Bergantini de Souza

Williamary Portugal



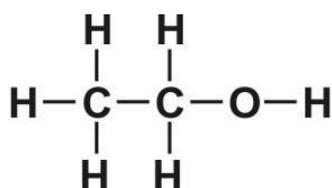
## Aula 1 - Introdução à Química Orgânica e Bioquímica Básica (Aminoácidos, Proteínas, RNA e DNA); Quiralidade molecular

### 1 Introdução - A Química Orgânica

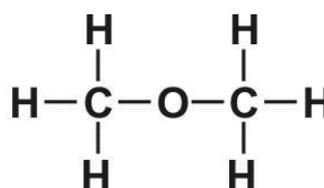
A Química Orgânica foi proposta em 1777 pelo químico sueco Torbern Bergman, como uma divisão da Química que estudava os compostos extraídos dos organismos vivos. Em 1807 Jöns Jacob Berzelius formulou a Teoria da Força Vital, que dizia, sucintamente, que todo composto orgânico precisa de uma *força maior* para ser sintetizado, neste caso, a vida. Por meio dessa teoria, chamada de “vitalismo”, segundo Solomons; Fryhle (2001, p. 3) compostos orgânicos jamais poderiam ser sintetizados em laboratório, a partir de compostos inorgânicos. Mas, em 1828, Friedrich Wöhler, discípulo de Berzelius, produziu ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) a partir do sal cianato de amônio (NH<sub>4</sub>OCN), uma fonte inorgânica, questionando profundamente a teoria da *força vital*. Outro químico que sintetizou um composto orgânico em laboratório foi Pierre Eugene Marcellin Berthelot, em 1862, obtendo a polimerização do acetileno (HC CH) em benzeno e derrubando de vez a teoria da *força vital*. Não servindo mais a definição de Bergman para a química orgânica, o químico alemão Friedrich August Kekulé propôs a nova definição: “*Química Orgânica é o ramo da Química que estuda os compostos do carbono que fazem ligações com pelo menos um hidrogênio*”. Mas, na realidade não há uma definição oficial para um composto orgânico e a sua distinção em relação aos compostos inorgânicos acaba sendo arbitrária. Alguns autores definem-o como sendo um composto que contém uma ou mais ligações C-H. Outros incluem a ligação C-C na definição e outros ainda indicam que se a molécula contém carbono, é orgânica. Contudo, é preciso lembrar que nem todo composto que contém carbono é orgânico. O CO<sub>2</sub>, por exemplo, não é. Já a definição C-H exclui compostos que são historicamente considerados orgânicos, como a ureia e o ácido oxálico, chaves no debate sobre o vitalismo e mencionados pela IUPAC na nomenclatura orgânica. Resumindo, muitos compostos contendo carbono são orgânicos e muitos com ligações C-H também são orgânicos, mas, nem todos compostos contém necessariamente ligações C-H (ex.: ureia). ([http://en.wikipedia.org/wiki/Organic\\_compound](http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_compound))

De acordo com Solomons; Fryhle (2001, p. 2), a química orgânica inclui os ácidos ribonucléicos (RNAs), os ácidos desoxirribonucléicos (DNAs), os quais contém toda a informação genética, os aminoácidos, as proteínas que catalisam as reações químicas do nosso corpo, os açúcares, os lipídios etc. Tais moléculas, já foram detectadas no espaço em meteoritos do tipo carbonáceo (ex. Glavin et al., 2011; Cronin & Pizzarello, 1983) e podem ser encontradas no meio interestelar (ex. Ehrenfreund & Charnley 2000), além de estarem presentes em produtos associados a outros aspectos da nossa vida como: combustível, óleos de motores, tintas solventes, plásticos, dentre outros produtos sintéticos.

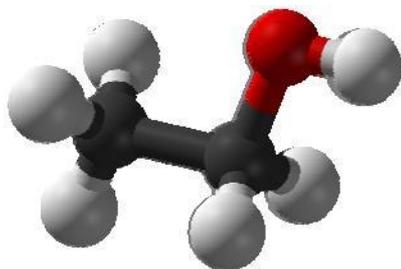
A química orgânica, além de estudar a estrutura, propriedades, composição, reações e síntese de compostos de carbono, estuda também compostos com outros elementos, tais como o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, halogênios e, mais raramente, fósforo e enxofre. A teoria estrutural, segundo Solomons; Fryhle (2001, p. 4) possui duas premissas centrais, sendo: 1) O carbono pode formar um número de ligações fixas, sendo tetravalente, isto é, formam quatro ligações. O oxigênio é divalente, o hidrogênio e normalmente os halogênios são monovalentes; 2) Um átomo de carbono pode utilizar uma ou mais de suas valências para formar ligações com outros átomos de carbono, formando as ligações simples, duplas ou triplas. Essa teoria, ainda segundo os autores, auxiliou os teóricos a resolverem o problema do isomerismo, pois, frequentemente encontravam-se compostos diferentes com a mesma fórmula molecular, chamados de isômeros (Figuras 1 e 2).



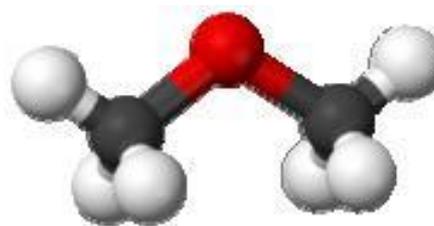
**Figura 1** – Fórmula estrutural do Álcool Etílico



**Figura 2** – Fórmula estrutural do Éter Dimetílico



**Figura 3** – Arranjo 3D do Álcool Etílico



**Figura 4** – Arranjo 3D do Éter Dimetílico

A versatilidade/habilidade do carbono de formar quatro fortes ligações com outros átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio torna possível à existência de um grande número de moléculas diferentes nos organismos vivos. (SOLOMONS; FRYHLE, 2001, p. 44) Esses diversos tipos de agrupamentos/arranjos são chamados, na química orgânica, de grupos funcionais, que juntamente com a estrutura tridimensional de uma molécula orgânica determina a função biológica desse composto.

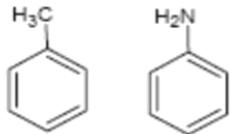
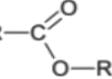
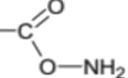
A Química Orgânica, tem assim, ampla aplicabilidade, sendo utilizada nas indústrias como farmacêutica, petroquímica, têxtil, alimentar e até ambiental .

### 1.1 Os Grupos Funcionais

De acordo com Solomons; Fryhle (2001, p. 50) um grupo funcional é a parte da molécula onde ocorre a

maioria das reações químicas e que efetivamente determina as propriedades químicas do composto, além das propriedades físicas. Os principais grupos funcionais são: Hidrocarbonetos (alcanos, alenos, alcinos, cicloalcanos, cicloalenos, cicloalcinos e compostos aromáticos), Álcool, Éter, Éster, Nitrila, Aldeído, Cetona, Ácido Carboxílico, Amina e Amida. Esses grupos podem ser evidenciados pela espectroscopia no infravermelho.

A Tabela 1 apresenta algumas características desses compostos.

CLASSE FUNCIONAL	GRUPO CARACTERÍSTICO	NOMENCLATURA	EXEMPLOS	
Hidrocarbonetos	Alcanos	C-C	Terminam em ano	Metano, etano CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	Alenos	C=C	Terminam em eno	Eteno H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>
	Alcinos	C≡C	Terminam em ino	Etino HC≡CH
	Cicloalcanos Cicloalenos Cicloalcinos	Cadeia fechada de átomos de carbono	Ciclo...ano Ciclo...eno Ciclo...ino	Ciclohexano Ciclopropeno Ciclobutino 
	Aromáticos	Contém pelo menos um anel de benzeno	Se o anel é o grupo principal o nome termina em benzeno. Se o anel é um substituinte o nome termina em fenilo	Metilbenzeno Fenilamina 
Grupo de átomos de carbono pode designar-se por alquilo	CH <sub>3</sub>	Metilo		R <sub>1</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etilo		R <sub>2</sub>
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Propilo		R <sub>3</sub>
			Etc	
Álcoois	R-OH	Terminam em ol	Metanol, etanol	H <sub>3</sub> C-OH    H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH
Éteres	R-O-R'	O nome inicia com éter+il+ílico. R e R' devem ser indicados por ordem alfabética	Éter etilmetílico Éter dietílico	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Aminas	R-NH <sub>2</sub> - amina primária	Amina primária	Os nomes terminam em amina. Exemplo metilamina, dimetilamina	H <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-NH-CH <sub>3</sub>
	R-NH-R	Amina secundária		
		Amina terciária		
Aldeídos	R-CHO	Terminal em al	Metanal, propanal	H <sub>3</sub> C-C(=O)-H    H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-H
Cetonas		Terminam em ona	Propanona, butanona	H <sub>3</sub> C-C(=O)-CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -C(=O)-CH <sub>3</sub>
Ácidos carboxílicos		Ácido + nome de R que termina em óico	Ácido etanóico	H <sub>3</sub> C-C(=O)-OH
Ésteres		Nome de R + ato de R	Etanoato de metilo	H <sub>3</sub> C-C(=O)-O-CH <sub>3</sub>
Amidas		Nome de R + amida	Etanamida	H <sub>3</sub> C-C(=O)-O-NH <sub>2</sub>

**Tabela 1** – Principais grupos funcionais dos compostos orgânicos.

Fonte: [http://www.onossaescola.com/fariasconcelos/recursos/Qu%C3%ADmicaOrg%C3%A2nica-](http://www.onossaescola.com/fariasconcelos/recursos/Qu%C3%ADmicaOrg%C3%A2nica-GruposCaracter%C3%ADsticos.pdf)

[GruposCaracter%C3%ADsticos.pdf](http://www.onossaescola.com/fariasconcelos/recursos/Qu%C3%ADmicaOrg%C3%A2nica-GruposCaracter%C3%ADsticos.pdf). Acesso em 20/08/12.

## 2 Bioquímica – A química da vida

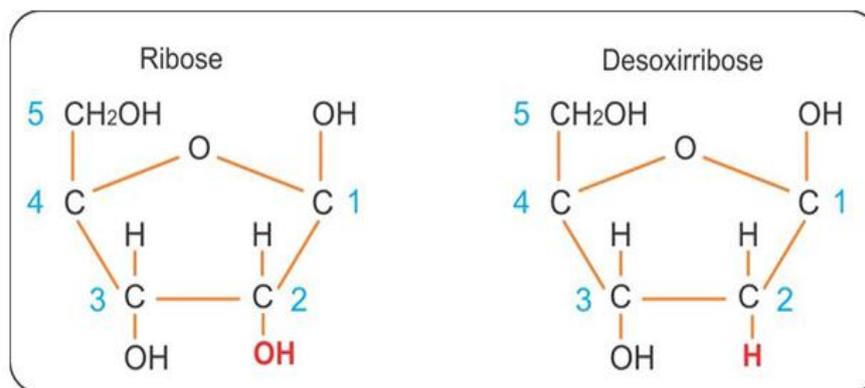
A Bioquímica estuda os mecanismos, as estruturas moleculares e os processos químicos responsáveis pela vida (MOTTA). Dentre as inúmeras espécies moleculares e minerais existentes, pode-se dizer que todas as formas “modernas” de vida na Terra usam basicamente quatro tipos de biomoléculas, cada uma com uma função essencial na célula: carboidratos, lipídios, aminoácidos e ácidos nucleicos (DNA e RNA).

### 2.1 Carboidratos

Carboidratos são açúcares e possuem basicamente funções estruturais da membrana celular (construtora ou plástica), fornecimento de uma fração significativa de energia, armazenamento energético nos animais, sob a forma de glicogênio e principalmente nos vegetais, sob a forma de amido.

Também tem função anticoagulante (heparina), lubrificante, estrutural (quitina que forma o exoesqueleto dos artrópodes - insetos e aranhas - e constitui a parede celular dos fungos e bactérias) e antigênica (ativa o sistema imunológico, por exemplo, a alergia causada por crustáceos). Os carboidratos também são conhecidos como açúcares.

Os carboidratos podem ser divididos em dois subgrupos, como os monossacarídeos (fórmula geral:  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ) que são compostos formados por até sete carbonos, destes, os mais conhecidos são as hexoses (glicose) e as pentoses, a ribose e a desoxirribose, pois elas constituem os ácidos nucléicos, RNA e DNA, respectivamente, porém com uma diferença sutil, mas importantíssima, a ribose tem um grupo hidroxila ligado ao carbono dois e a desoxirribose não tem (desoxi = sem hidroxila) (figura 5). E os polissacarídeos (fórmula geral:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  que são compostos formados por mais de sete carbonos, formam o glicogênio e o amido, que são compostos armazenadores de energia, em células animais e vegetais, respectivamente.



**Figura 5:** Molécula de RNA (ribose), com a hidroxila (-OH) ligada ao carbono dois, e de DNA (Desoxirribose), sem a hidroxila ligada ao carbono dois.

Fonte: [www.facom.ufms.br](http://www.facom.ufms.br)

### 2.2 Lipídios

Os lipídeos são substâncias orgânicas hidrofóbicas (gorduras, óleos, ceras, esteroides e outros), presentes em todos os tipos de tecidos, tanto animais quanto vegetais, formam também a membranas celulares, pois são moléculas anfifílicas, e que podem ser extraídos de células e tecidos por solventes como clorofórmio e éter. Em contato com a água, alguns lipídeos podem vir a formar micelas. Isso se deve ao fato da molécula possuir um grupo carboxila em

uma de suas extremidades, conferindo-lhe certo grau de hidrofília e um grupo apolar na outra. Possuem diversas funções como: são fontes de energia química, constituem as membranas celulares e auxiliam na manutenção da umidade e temperatura em animais, o que nas plantas acontece com a formação de uma capa cerosa.

### 2.3 Aminoácidos

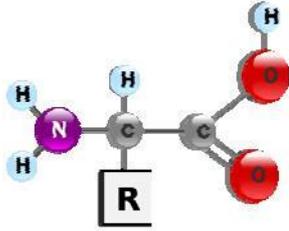
Os aminoácidos são as unidades fundamentais que constituem as proteínas, moléculas mais abundantes na natureza. Existem 20 tipos principais (tabela 2), que podem se unir por ligações covalentes formando sequências próprias. É formado por um grupo carboxila (ácido carboxílico) e um grupo amina, ligados a um carbono central, que é chamado de carbono assimétrico ou carbono quiral. Além de átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, alguns aminoácidos também podem conter enxofre. Essas biomoléculas unem-se através de ligações peptídicas (ligação entre o grupo carboxílico de uma molécula e o grupo amina de outra), liberando água e formando as proteínas. Para produção das proteínas, os aminoácidos podem ser obtidos com a alimentação ou serem fabricados pelo próprio organismo. Todas as proteínas são formadas a partir da ligação em seqüência de no mínimo 20 aminoácidos. Os 20 principais aminoácidos são listados na tabela 2.

Nome	Símbolo	Abreviação	Nomenclatura
Glicina ou Glicocola	Gly, Gli	G	Ácido 2-aminoacético ou Ácido 2-amino-etanóico
Alanina	Ala	A	Ácido 2-aminopropiônico ou Ácido 2-amino-propanóico
Leucina	Leu	L	Ácido 2-aminoisocapróico ou Ácido 2-amino-4-metil-pentanóico
Valina	Val	V	Ácido 2-aminovalérico ou Ácido 2-amino-3-metil-butanóico
Isoleucina	Ile	I	Ácido 2-amino-3-metil-n-valérico ou ácido 2-amino-3-metil-pentanóico
Prolina	Pro	P	Ácido pirrolidino-2-carboxílico
Fenilalanina	Phe ou Fen	F	Ácido 2-amino-3-fenil-propionico ou Ácido 2-amino-3-fenil-propanóico
Serina	Ser	S	Ácido 2-amino-3-hidroxi-propionico ou Ácido 2-amino-3-hidroxi-propanóico
Treonina	Thr, The	T	Ácido 2-amino-3-hidroxi-n-butírico
Cisteína	Cys, Cis	C	Ácido 2-bis-(2-amino-propionico)-3-dissulfeto ou Ácido 3-tiol-2-amino-propanóico
Tirosina	Tyr, Tir	Y	Ácido 2-amino-3-(p-hidroxifenil)propionico ou paraidroxifenilalanina
Asparagina	Asn	N	Ácido 2-aminossuccinâmico
Glutamina	Gln	Q	Ácido 2-aminoglutarâmico
Aspartato ou Ácido aspártico	Asp	D	Ácido 2-aminossuccínico ou Ácido 2-amino-butanodióico
Glutamato ou Ácido glutâmico	Glu	E	Ácido 2-aminoglutárico
Arginina	Arg	R	Ácido 2-amino-4-guanidina-n-valérico
Lisina	Lys, Lis	K	Ácido 2,6-diaminocapróico ou Ácido 2, 6-diaminoexanóico
Histidina	His	H	Ácido 2-amino-3-imidazolpropionico
Triptofano	Trp, Tri	W	Ácido 2-amino-3-indolpropionico
Metionina	Met	M	Ácido 2-amino-3-metiltio-n-butírico

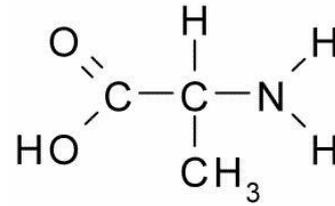
**Tabela 2** – 20 tipos principais de aminoácidos.

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amino%C3%A1cido>

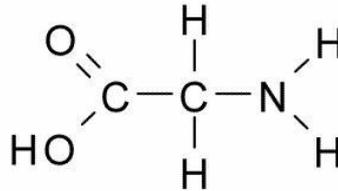
As figuras 6, 7 e 8 apresentam exemplos de fórmulas estruturais de aminoácidos.



**Figura 6:** Estrutura geral um aminoácido.  
**Fonte:** Wikipédia



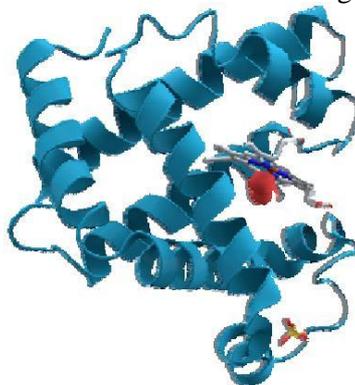
**Figura 7:** Estrutura da L-Alanina.  
**Fonte:** Wikipédia



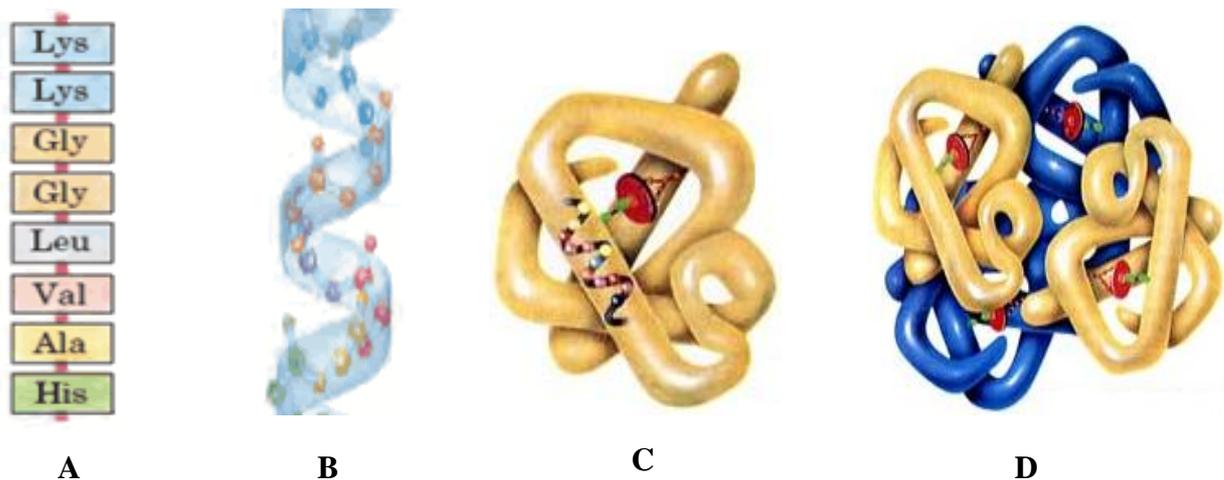
**Figura 8:** Fórmula estrutural da Glicina.  
**Fonte:** Wikipédia

## 2.4 Proteínas

As proteínas são compostos orgânicos (macromoléculas), essenciais à célula, pois realizam diversas funções catalíticas e estruturais. São formadas por polipeptídios (polímero linear formado por uma grande cadeia com 50 ou mais aminoácidos estabelecendo ligações peptídicas entre si), dobrada em forma globular ou fibrosa, o que facilita sua ação biológica; tendo assim quatro estruturas: 1) estrutura primária: é a sequência linear de aminoácidos ao longo da cadeia polipeptídica da proteína, possuem essa forma quando estão sendo sintetizadas nos ribossomos; 2) estrutura secundária: é a forma como os aminoácidos se organizam entre si na sequência primária da proteína. Podendo ser alfa hélice ou folha beta; 3) estrutura terciária: é o enovelamento das hélices e das folhas pregueadas de uma estrutura secundária e é mantida nessa posição por interações hidrófugas e hidrófilas; 4) estrutura quaternária: é a união de várias moléculas proteicas enoveladas num complexo multi proteico (figura 9). São sintetizadas pelos organismos vivos pela condensação de um grande número de moléculas, por meio de ligações peptídicas entre aminoácidos. Constituem mais de 50% da massa de uma célula e uma grande parte é completamente sintetizada no citosol da célula pelo RNA.



**Figura 8:** Estrutura 3D da Mioglobina, proteína globular de 154 aminoácidos.  
**Fonte:** Wikipédia



**Figura 9:** A) estrutura primária; B) estrutura secundária;  
 C) estrutura terciária; D) estrutura quaternária.  
 Fonte: Wikipédia

## 2.5 RNA

O RNA é constituído por uma ribose (açúcar), por um grupo fosfato e uma base nitrogenada (adenina, citosina, guanina, uracila, abreviadas por A, C, G e U). É uma molécula do tipo polímero, composta por nucleotídeos. A estrutura do nucleotídeo do RNA é bastante similar ao nucleotídeo do DNA, contudo apresenta algumas diferenças:

- a diferença principal é que a ribose estrutural no RNA é do grupo hidroxila (-OH) e a do DNA não é;
- o DNA usa a base timina (T), no lugar da uracila (U) usada pelo RNA. Contudo, apesar da grande semelhança estrutural, DNA e RNA executam papéis muito diferentes um do outro nas células;
- o RNA é formado por uma cadeia simples de nucleotídeos e não uma de dupla hélice como o DNA (figura 10);
- o RNA, como a proteína, mas não como DNA, pode catalisar importantes reações biológicas. As moléculas de RNA que funcionam como proteínas enzimáticas são chamadas de ribozimas.

RNA executa um papel muito importante no caminho que leva a fabricação de proteínas no interior celular. (Ver vídeos nos links: <http://www.youtube.com/watch?v=NJxobgkPEAo> (modeling) e [http://www.hhmi.org/biointeractive/media/DNAi\\_translation\\_vol1-lg.wmv](http://www.hhmi.org/biointeractive/media/DNAi_translation_vol1-lg.wmv) (real time) )

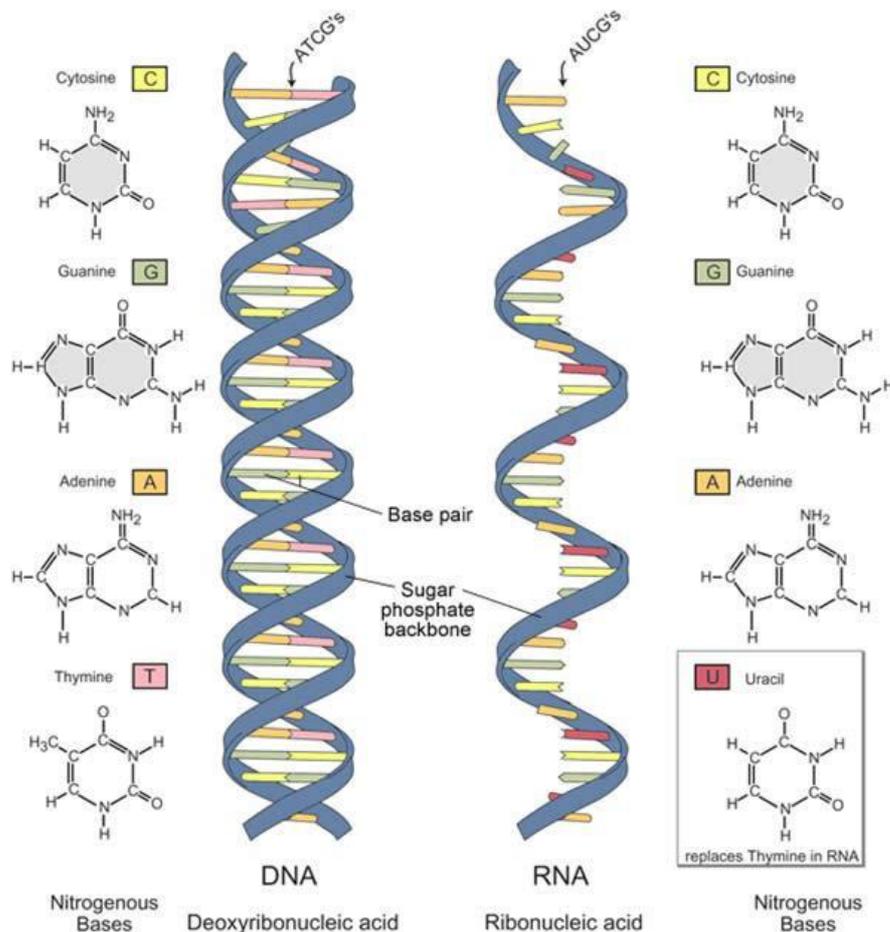
A informação genética de um organismo é codificada como uma sequência linear de bases no DNA da célula. Durante o processo de transcrição, uma cópia RNA de um segmento de DNA é feita (RNA mensageiro – mRNA). Após o processo de transcrição, o RNA, agora chamado de transcrito primário, passa por um processo chamado de maturação do RNA, onde este poderá:

- ✓ Receber uma guanina invertida (chamada de cap 5') e uma cauda (com ~ 20-30 adeninas), chamada de cauda poli A (em eucariotos), *splicing* (retiradas dos introns) tornando-se um RNA mensageiro (mRNA);
- ✓ Sofrer um processamento (rRNA) e ser unido a proteínas para formar os ribossomos;

- ✓ Ou, uma clivagem da sequência inicial 5'; o *splicing* e a substituição do terminal 3' UU por CCA, a qual carreará o aminoácido, e a modificação de várias bases, tornando-se um RNA transportador (tRNA).

Ou essa fita de RNA deixa o núcleo celular, adentrando no citosol, onde pode ser lida por um ribossomo, iniciando a síntese proteica.

O dobramento (folding) do RNA ocorre por pareamento de bases em diferentes regiões de uma fita simples (single strand) de RNA. Outra grande diferença entre DNA e RNA é que o DNA é comumente encontrado na forma de Double-stranded nas células, enquanto o RNA é tipicamente encontrado na forma single-stranded. A falta de strands pareados permite ao RNA dobrar-se em estruturas complexas e tridimensionais.



**Figura 10:** Representação físico-química do DNA e do RNA.  
[http://www.ibb.unesp.br/Museu\\_Escola/4\\_diversidade/alimentacao/imagens/dna\\_rna.jpg](http://www.ibb.unesp.br/Museu_Escola/4_diversidade/alimentacao/imagens/dna_rna.jpg)

## 2.6 O DNA

O DNA é uma molécula orgânica formada por duas cadeias na forma de uma dupla hélice, constituídas por um açúcar (desoxirribose), um grupo fosfato e uma base nitrogenada (timina (T), citosina (C), guanina (G) e adenina (A)). A dupla hélice é um fator essencial na replicação do DNA durante a divisão celular, sendo que cada hélice serve de molde para a formação de outra. O código genético está registrado na sequência das bases nitrogenadas (timina ligada à adenina e citosina ligada à guanina). O DNA está presente nos núcleos da célula e contém informações vitais que passam de uma geração à outra, além de ter a função de “fabricar” a célula e alguns de seus componentes, como as proteínas. O DNA não é o fabricante de proteínas, mas, para isso forma um tipo específico de RNA, o RNA mensageiro, em um processo chamado de transcrição. Essa produção ocorre no citoplasma em estruturas específicas chamadas de ribossomos. Essas proteínas implementam todas as funções de um organismo vivo e determinam as características desse organismo. Quando a célula se reproduz, ela passa todas essas informações para as células-filhas.

Conforme citado, o DNA carrega todas as informações de suas características físicas que, essencialmente, são determinadas pelas proteínas que possuem muitas funções:

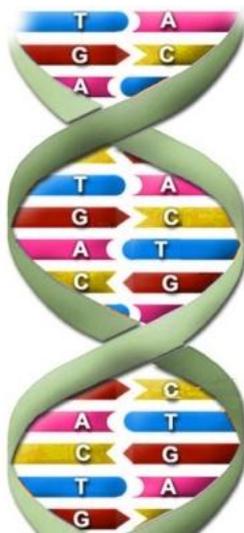
- enzimas - realizam as reações químicas (como as enzimas digestivas);
- proteínas estruturais - são os materiais de construção (como colágeno e queratina das unhas);
- proteínas de transporte - carregam as substâncias (como a hemoglobina, que carrega o oxigênio no sangue);
- proteínas de contração - que fazem os músculos se comprimirem (como a actina e a miosina);
- proteínas de armazenamento - que agarram-se nas substâncias (como a albumina, nos ovos brancos, e a ferritina, que armazena ferro no baço);
- hormônios - mensageiros químicos entre as células (incluindo insulina (em inglês), estrogênio (em inglês), testosterona, cortisona, etc.);
- proteínas protetoras - anticorpos do sistema imunológico, proteínas de coagulação do sangue;
- toxinas - substâncias tóxicas (como veneno de abelha e de cobra).

Pequenas alterações do DNA podem ter consequências graves e a sua destruição leva à morte celular. Mudanças no DNA das células, chamadas de mutações, produzem variações nas características genotípicas e que podem, ou não, tornar-se fenotípica. Durante muito tempo, a mutação tem tido papel importante na evolução das espécies, agindo sobre essas variações para desenvolver ou mudar a espécie, porém a evolução não é seletiva, ela ocorre ao acaso, assim, a seleção natural encarrega-se de ‘selecionar’ a espécie mais adaptada.

Quando a enzima DNA-polimerase copia a sequência do DNA de qualquer ser vivo, alguns erros, como a troca de uma base de DNA por outra, podem ocorrer neste processo. Isso é uma mutação ou variação no gene. Em virtude do código genético ter redundâncias embutidas, esse erro pode não ter muito efeito na proteína produzida pelo gene, contudo, em alguns casos o erro pode estar em uma parte crucial da proteína, o que gera uma modificação no funcionamento daquele organismo. Essa mutação pode ser benéfica ou não, e constitui a base da evolução darwiniana.

Os ácidos nucleicos foram originalmente descobertos em 1868 por Meischer, um biólogo suíço. Em 1943, cientistas da Rockefeller University mostraram que alterações no DNA de uma bactéria como o *Streptococcus pneumoniae* poderia transformar bactérias não infecciosas em infecciosas. Esses resultados indicaram que o DNA era a parte da célula que guardava as informações sobre suas características. Em 1953, Watson e Crick desvendaram

a estrutura de dupla-espiral do DNA na Cambridge University, tendo ambos recebidos o Prêmio Nobel de Medicina por essa descoberta.

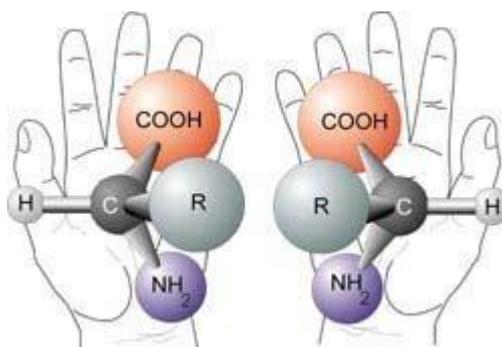


**Figura 11:** Desenho esquemático de DNA dupla-hélice.

**Fonte:** [http://www.biyolojisitesi.net/tum%20uniteler/Genetik%20Bilgi%20Tasiyan%20Molekuller/nukle130k\\_as130tler/dna\\_yapisi\\_b.jpg](http://www.biyolojisitesi.net/tum%20uniteler/Genetik%20Bilgi%20Tasiyan%20Molekuller/nukle130k_as130tler/dna_yapisi_b.jpg)

### 3 Quiralidade molecular

A quiralidade é uma propriedade de assimetria importante em vários ramos da ciência. Para que ocorra isso ocorra e um composto seja quiral é necessário que a molécula possua pelo menos um átomo de carbono com quatro radicais diferentes PAIVA (2006). Um objeto quiral e a sua imagem especular são designados enantiômeros, quando referem-se a moléculas. Sendo os enantiômeros um par de compostos químicos diferentes, espera-se, então, que exibam propriedades físico-químicas diferentes.



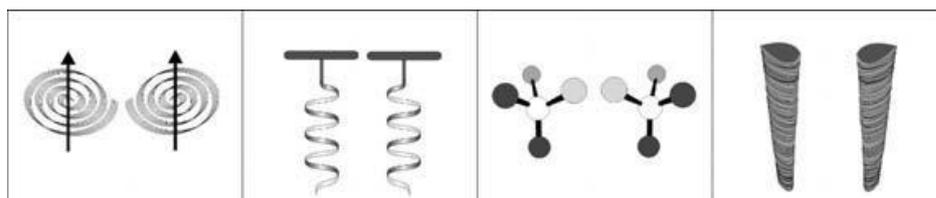
**Figura 1:** Um par de enantiômeros de um aminoácido

**Fonte:** Wikipedia

De acordo com Paiva (2006), essa propriedade associada à química é um fenômeno que se manifesta principalmente em tudo o que é vivo. Os cientistas ainda não encontraram uma resposta sobre origem de tal

ocorrência. Se a quiralidade é típica dos compostos químicos associados à vida, ela deverá ter acontecido antes da própria vida, de modo a condicioná-la e a construí-la tal como a conhecemos hoje. No entanto, pelo menos à luz dos conhecimentos científicos atuais, a quiralidade nunca surge de modo espontâneo. Então, existirá quiralidade nos compostos químicos constituintes dos seres vivos terrestres por acaso? Ou a quiralidade é antes uma predestinação nascida nos confins do Universo? Ainda segundo a autora, no homem existem vinte e dois tipos de aminoácidos que constituem as proteínas e as enzimas. A glicina é o único que não é quiral, mas, os outros vinte e um são e existem no homem na forma de apenas um dos seus enantiômeros.

Os átomos de carbono exibem duas características marcantes em relação à vida: homoquiralidade (também chamada de one-handedness, ou não sobreponível) e distribuição isotópica estável. A homoquiralidade (Figura 1) das proteínas sintetizadas via código genético é uma característica de todos os sistemas vivos. Cada átomo central de carbono da molécula de aminoácido, exceto da glicina, ocupa o centro de um tetraedro. A quiralidade é um fenômeno que permeia o universo. “O corpo humano é estruturalmente quiral com o coração à esquerda do centro e o fígado à direita” (Fonte: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABfMYAG/isomeria>). Algumas entidades físicas, tais como vórtices de fluídos, certas arquiteturas moleculares, ondas eletromagnéticas circularmente polarizadas, parafusos e alguns padrões cristalinos, também podem existir em dois estados geométricos, os quais não podem ser superpostos em suas imagens espelhadas (Figura 2).

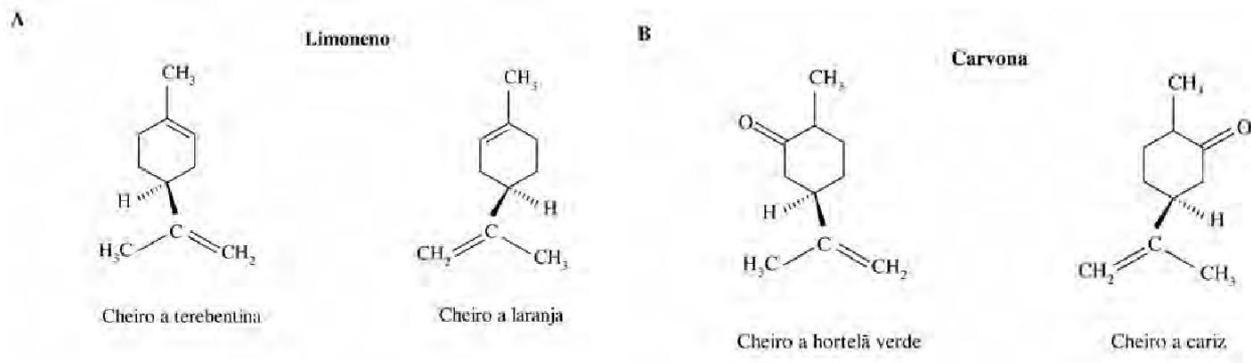


**Figura 2:** Exemplos de quiralidade, ou não sobreposição da imagem espelhada.

A descoberta da quiralidade foi feita por Pasteur, em um experimento realizado em 1848 com cristais de um sal de ácido tartárico. Com a recristalização desse sal Pasteur obteve dois tipos de pequenos cristais, cada um com a imagem espelhada do outro.

### 3.1 Compostos Quirais na natureza

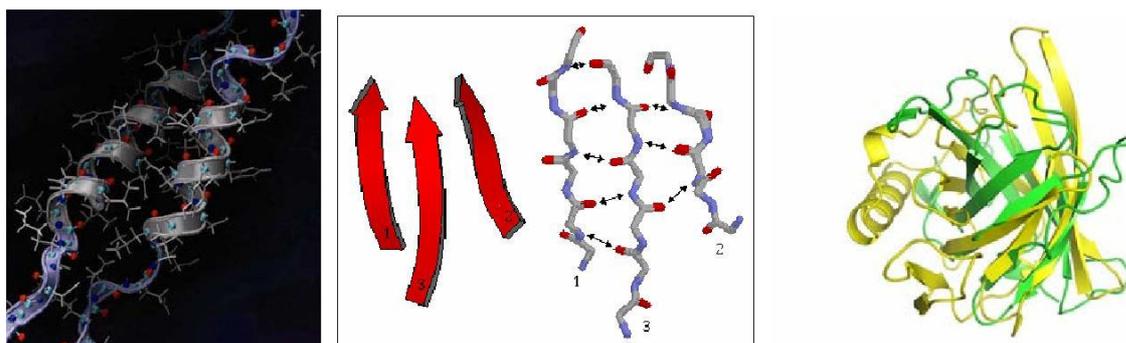
Muitos compostos extraídos de matérias-primas naturais são quirais, podendo aparecer na forma de somente um enantiômero ou de misturas racêmicas (misturas em quantidades iguais dos dois enantiômeros). Por exemplo, o limoneno (Figura 3) é constituído por dois enantiômeros, sendo que um deles (limoneno-L) tem odor a terebentina (aroma forte de pinho, usado como solvente) e pode ser isolado a partir dos frutos do abeto (pinheiro) e o outro (limoneno-D) é o responsável pela fragrância característica das laranjas e limões. Outro exemplo é o da molécula de carvona, muito utilizada como essência em perfumes. Cada um dos seus enantiômeros tem diferentes odores: um cheira a hortelã verde e o outro a cominho ou cravo. É óbvio que as respectivas misturas racêmicas terão ainda um cheiro diferente dos dois enantiômeros constituintes.



**Figura 3:** Enantiômeros do limonemo e da carvona.

Como é que através do sentido do olfato nós somos capazes de distinguir cheiros diferentes num par de enantiômeros, dado estes terem estruturas tão semelhantes? Acredita-se que é devido ao fato de os sensores olfativos existentes no nariz também serem quirais, pelo que um dado enantiômero só se adapta a um receptor, tendo o outro que se adaptar a um receptor diferente. Sendo assim, a informação referente às interações químicas, que é transferida pelo sistema nervoso até ao cérebro por cada um dos sistemas, é obviamente distinta.

A talidomida foi uma droga usada nos anos 60 do século XX, sob a forma de mistura racêmica, para aliviar sintomas de enxaqueca. No entanto, quando mulheres grávidas tomaram a droga, os recém-nascidos revelaram deficiências graves. Veio depois a descobrir-se que só um dos enantiômeros tem efeito analgésico, sendo o outro responsável pelas deformações encontradas nos bebês. No ibuprofeno (princípio ativo muito utilizado como analgésico e anti-inflamatório), também só um dos enantiômeros é fisiologicamente ativo, sendo o outro inativo. Se o medicamento for tomado sob a forma de mistura racêmica, a quantidade a ser ingerida terá que ser aumentada para surtir o efeito desejado.



**Figura 4:** L-aminoácidos ligados em uma cadeia proteica geram estruturas “destras”, como as estruturas “single-strand  $\alpha$ -helices” e “asymmetrical, multi-strand beta-sheet”

Os aminoácidos alfa (cerca de vinte) são constituintes de todas as proteínas e peptídeos, portanto, de toda a matéria viva. Nucleotídeos, os blocos de construção do DNA e RNA, também são homoquirais. Por convenção, nucleotídeos são destros e geralmente geram ácidos nucléicos helicoidais também destros.

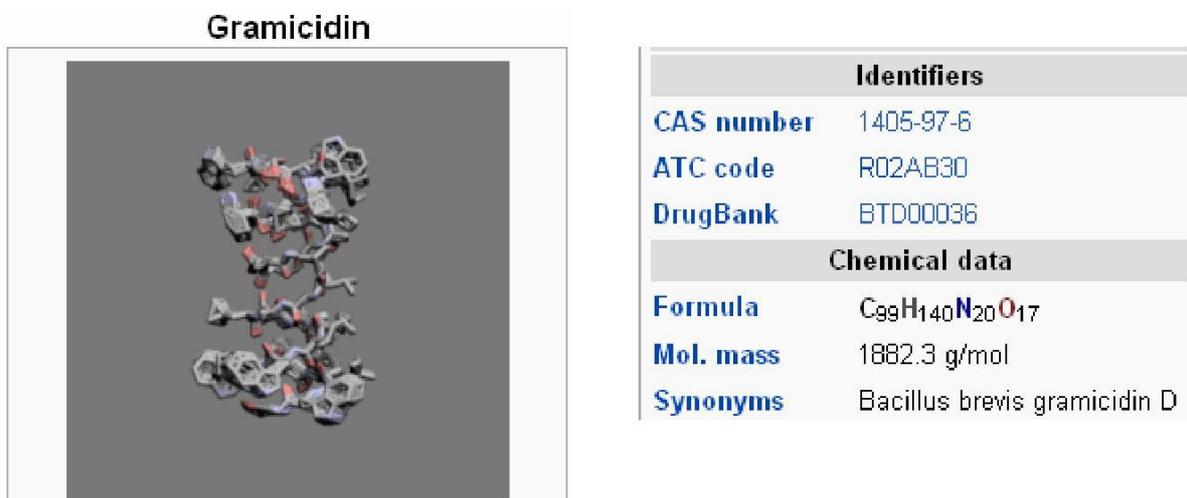
Segundo Brack (2005), Pasteur foi provavelmente o primeiro a perceber que a assimetria biológica poderia

melhor distinguir entre matéria inanimada e a vida. Vida que usasse simultaneamente de ambas formas, direita e esquerda, das mesmas moléculas biológicas, parece muito improvável, por razões geométricas. Por exemplo, estruturas como as “enzyme beta-pleated sheets” não podem ser formadas quando ambos L e D-aminoácidos estão presentes na mesma molécula. Por causa da atividade catalítica da enzima ser intimamente dependente da geometria da cadeia, a ausência de folhas beta-pregueada (beta-pleated) impediria, ou pelo menos reduziria consideravelmente o espectro de atividade das enzimas.

O uso de bio-monômeros também molda a informação sequencial de bio-polímeros. Para um polímero formado por n unidades, o número de combinações sequenciais será dividido por 2n quando os sistemas usarem apenas monômeros homôquiais. Levando-se em conta o fato de que cadeias de enzimas geralmente são formadas por centenas de monômeros e que ácidos nucleicos contêm muitos milhões de nucleotídeos, o ganho tremendo em simplicidade oferecida pelo uso de monômeros restritos à um sentido [(direito ou esquerdo) (one handedness)] é auto-evidente.

Se os biopolímeros a serem replicados contiverem unidades L- e D- localizadas em lugares específicos da molécula, o processo de replicação deve não apenas estar apto a posicionar os monômeros corretos nos locais específicos, além de ter também que selecionar o enantiômero correto entre os dois tipos, os quais diferem apenas pela geometria do átomo de carbono assimétrico.

Um caso peculiar de proteína com aminoácidos L e D é a da produzida pela bactéria *Bacillus brevis*, por exemplo. Esta bactéria é capaz de sintetizar o peptídeo Gramicidin, o qual é construído com uma rigorosa alternância de aminoácidos de mão direita e esquerda. Ver figura abaixo. Entretanto, a biossíntese deste peptídeo envolve um conjunto de complexas e sofisticadas enzimas, as quais são homôquiais.



**Figura 5:** Molécula de Gramicidin D. Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Gramicidin>

A vida na Terra usa aminoácidos homôquiais de do tipo L e açúcares do tipo D. Uma imagem espelhada da vida, usando aminoácidos destrógeros e açúcares levógeros é perfeitamente concebível, e pode ter acontecido em outro planeta. Entretanto, homôquiralidade é geralmente considerada uma crucial assinatura da vida.

### 3 Definindo o sinal de quiralidade em moléculas assimétricas de carbono

A quiralidade molecular (estereoisomeria) não deve ser confundida com atividade óptica. Estereoisomeria indica a configuração de uma molécula, e é chamada de L ou D, enquanto a atividade óptica indica a direção de rotação da luz polarizada, e é chamada de l (levógero) e r (destrógero). Uma mistura que contenha metade de formas L e de formas D é conhecida como estado racêmico. Em objetos espiralados, o sinal de quiralidade (L ou D) é estabelecido a partir da direção de rotação da espiral, e se afasta do observador. Se for no sentido horário, é D; se for no sentido anti-horário, é L (Popa, 2004).

Um exemplo de espécie química com atividade ótica e não quiral é a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Figura 6.

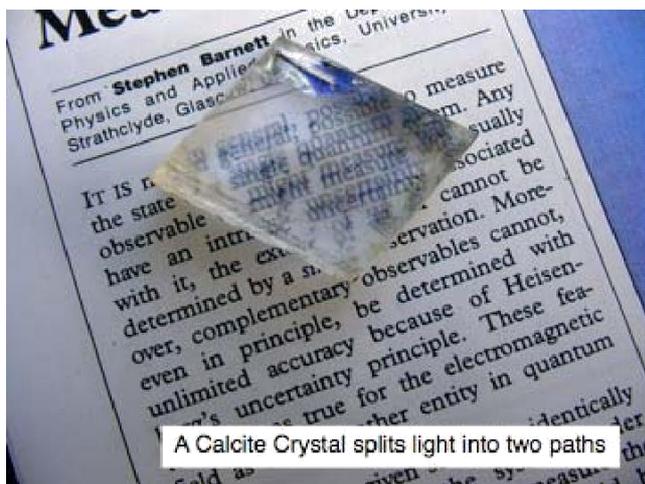
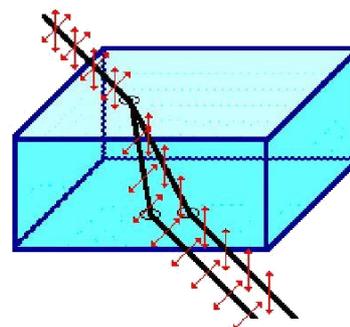


Figura 6 – imagem de um cristal de calcita.



The two refracted rays passing through the Iceland Spar crystal are polarized with perpendicular orientations.

Figura 7 – Orientação do feixe de luz na calcita.

Em moléculas orgânicas, a quiralidade é frequentemente causada pelo fato de que dois possíveis arranjos podem existir em torno de um carbono assimétrico, um átomo de carbono cercado por quatro diferentes radicais. Por convenção, o sinal de quiralidade em moléculas com carbonos assimétricos é feita da seguinte maneira:

1. Os quatro grupos em torno do centro quiral, isto é, o carbono alfa nos aminoácidos, são chamados pelas letras W, X, Y e Z:

- W é o maior número atômico ou o  $\text{NH}_2$  grupo nos aminoácidos;
- X é o grupo  $\text{COOH}$  nos aminoácidos;
- Y é o grupo radical nos aminoácidos;
- Z é o menor número atômico, o H nos aminoácidos.

2. O grupo Z é o que aponta na direção de afastamento do observador.

3. Se a seqüência W, X, Y é anti-horária, o composto é um L-isômero;

Se a seqüência W, X, Y é horária, o composto é um D-isômero.

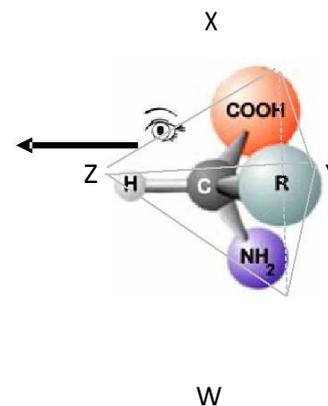


Figura 7 - Exemplo de L-aminoácido

### 3.2 Origem da homoquiralidade nas moléculas da vida

Por muitos anos se pensou que o uso de moléculas do tipo L nos organismos vivos era simplesmente o resultado de um fato aleatório, que ocorreu na Terra primitiva. Porém, pesquisas recentes em meteoritos ricos em matéria orgânica sugerem que esta preferência foi herdada de materiais que provavelmente tenham vindo do espaço, pois, foi descoberto um excesso de 7-9% de quatro L-aminoácidos em alguns meteoritos, tais como o meteorito Murchison, indicando que estes aminoácidos existiram no Sistema Solar antes mesmo de a vida surgir na Terra. Para Cronin & Pizzarello (1997), a homoquiralidade é a chave da questão sobre a origem da vida. A origem de tal distribuição desigual é incerta, mas, cientistas especulam que a radiação eletromagnética emitida a partir dos polos de estrelas com nêutrons giratórios, poderia levar à preferência de um isômero de imagem especular sobre o outro, na formação de moléculas no meio interestelar.

A lei da evolução biológica foi formulada por C. Darwin como uma seleção pela “sobrevivência dos mais bem adaptados”. O sucesso de uma mutação e uma nova espécie depende, de acordo com Darwin, da sua habilidade de se adaptar ao meio ambiente; porém, como sugere Rodrigues (2010), esta lei evidentemente não funciona para um fluido pré-biótico, e a lei não pode explicar porque um dos enantiômeros domina a evolução na sua origem a partir de racematos. Pressupõe-se que a justificativa para a origem da vida implica que a homoquiralidade veio primeiro e a autorreunião das moléculas da vida aconteceu em um fluido quiral ordenado.

Ainda segundo Rodrigues (2010) a origem definitiva da assimetria no universo é uma questão em aberto. Contudo, uma série de experimentos relativamente simples tem demonstrado a possibilidade de se produzir produtos oticamente ativos a partir de materiais aquirais. O químico orgânico sintético faz uso de um indutor quiral ou de um catalisador quiral para introduzir num reagente uma assimetria e, deste modo, gerar produtos com elevada homoquiralidade. Num ambiente pré-biótico, este indutor quiral pode ter vindo do espaço por meio de asteroides, meteoritos e cometas que atingiram intensamente a Terra em seus primórdios. De acordo com Cronin & Pizzarello (1997) meteoritos, especificamente os condritos carbonáceos carregam um registro da evolução da química orgânica do sistema solar. Outra possibilidade pode ter ocorrido através da incidência de raios de luz circularmente polarizada quiral oriunda de outras galáxias, ou mesmo da nossa, que realizaram decomposições fotoquímicas, criando um desbalanceamento quiral em moléculas originalmente racêmicas.

## Referências

- André Brack (Astrobiology: From the Origin of Life on Earth to Life in the Universe).
- Cronin, John R.; Pizzarello, Sandra. Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids. *Science*, VOL. 275, 1997.
- Rodrigues, J. R. Evolução Biomolecular Homoquiral. A Origem e a Amplificação da Quiralidade nas Moléculas da Vida, *Quim. Nova*, 06.05.2010.
- Bailey, J. Astronomical Sources of Circularly Polarized Light and de Origin of Homochirality, 2000.
- PAIVA, Ana Paula. O fenômeno da quiralidade. In: *Química 103 out/dez 06*. P. 56-61. Disponível em: [http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ\\_103\\_056\\_09.pdf](http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_103_056_09.pdf). Acesso: 23/08/12.
- Carneiro, M.S.S; Introdução à Química Orgânica. 2010.
- Cronin, J. R. & Pizzarello, S. 1983. Amino acids in meteorites. *Adv. Space Res.* Vol. 3, N<sup>o</sup> 9, pp. 5-18.
- Ehrenfreund, P., & Charnley, Steven B. 2000. Organics molecules in the interstellar medium, comets and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth. *A. R. Astron. & Astrophys*, 38: 427-83.
- Glavin D.P. et al. 2011 The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 45:1948–1972.
- MOTTA, Valter T. Bioquímica Básica. In: *Autolab Análises Clínicas*. Disponível em: <http://www.gilvan.pro.br/bioquimica.pdf>. Acesso em: 21/08/2012.
- SOLOMONS, T. W. Graham; Fryle, Craig B. *Química Orgânica*. 7 ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.
- [http://www.bioq.unb.br/htm/textos\\_explic/moleculas-intro/carb\\_intro.htm](http://www.bioq.unb.br/htm/textos_explic/moleculas-intro/carb_intro.htm). Acesso em: 21/08/12
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amino%C3%A1cido>
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Prote%C3%ADna>
- [http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_ribonucleico](http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_ribonucleico)
- <http://biologia.ifsc.usp.br/biomolcel1/aulas/aula06.pdf>
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Prote%C3%ADna>
- [http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_ribonucleico](http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_ribonucleico)
- <http://biologia.ifsc.usp.br/biomolcel1/aulas/aula06.pdf>
- Adaptado de: Craig Freudenrich, Ph.D.. "HowStuffWorks - Como funciona o DNA". Publicado em 20 de março de 2007 (atualizado em 05 de setembro de 2008) <http://saude.hsw.uol.com.br/dna3.htm> (29 de Maio de 2010).
- <http://www.algosobre.com.br/biologia/dna-e-rna.html>
- <http://www.exo.net/~jyu/activities/chirality.pdf>. Acesso em 23/08/12.
- A origem da não-simetria (Handedness) R. Popa, *Between Necessity and Probability: Searching for the Definition and Origin of Life*, *Adv. Astrobiol. Biogeophys.*, pp. 81–94 (2004).