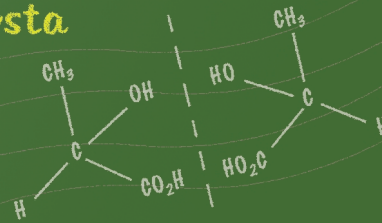


Rotação de Luz Polarizada por Moléculas Quirais: Uma Abordagem Histórica com Proposta de Trabalho em Sala de Aula



Olga Bagatin, Fernanda Ibanez Simpício, Silvana Maria de Oliveira Santin e Ourides Santin Filho

A rotação de luz polarizada é uma propriedade física importante apresentada por moléculas quirais. Ela serve, por exemplo, para diferenciar pares de enantiômeros entre si, o que não é possível a partir de medidas clássicas de laboratório tais como ponto de fusão e ebulição, densidade, índice de refração, solubilidade e outros. Este artigo faz uma abordagem acerca do trabalho de Louis Pasteur sobre a rotação de luz polarizada por cristais e propõe um experimento simples que permite visualizar de modo qualitativo a rotação da luz polarizada por uma solução de substância quiral, comparando-se o resultado com aquele obtido em água e em solução de substância aquiral.

▶ atividade óptica, luz polarizada, Louis Pasteur ◀

Recebido em 17/11/03; aceito em 16/2/05

34

Um entendimento mais significativo dos aspectos que envolvem a Química Orgânica passa, necessariamente, pela noção de isomeria óptica e por conceitos como isômeros ópticos, atividade óptica, luz polarizada e outros. A importância fundamental que substâncias opticamente ativas assumem na constituição e funcionamento dos seres vivos é explicitada, por exemplo, nos mecanismos de ação enzimática (tipo chave-fechadura). Diversos outros exemplos podem ser colhidos no estudo de fármacos (Barreiro, 2001).

Existe uma série de substâncias de mesma fórmula molecular, mas cujos arranjos espaciais dos átomos são tais que suas estruturas são relacionadas entre si como a imagem uma da outra refletida num espelho, não sendo sobreponíveis. Estas duas estruturas espaciais são conhecidas como pares enantioméricos e cada uma delas é um enantiômero. Estas espécies são isômeros entre si e, mais especificamente, são classificadas como estereoisômeros. É o campo da Estereoquímica que se ocupa de estudar as diversas possibilidades

de arranjo espacial das moléculas e suas conseqüências.

É interessante notar que cada uma das moléculas de um par de enantiômeros pode exercer efeitos completamente diferentes em um organismo vivo. Um exemplo interessante é dado pelo aspartame. Uma de suas formas enantioméricas tem sabor adocicado [a forma (*S,S*)-aspartame], enquanto seu enantiômero [a forma (*R,R*)-aspartame] tem sabor amargo (ver Esquema 1). Também muitos medicamentos têm como princípio ativo apenas uma das formas enantioméricas, cuja substituição por aquela que é sua imagem especular pode levar ao desaparecimento da atividade biológica ou mesmo trazer conseqüências danosas ao organismo.

A discussão sobre as causas moleculares da rotação da luz polarizada não será feita aqui, nem o detalhamento sobre a estereoquímica de compostos. Neste caso sugere-se ao

leitor a consulta dos excelentes trabalhos sobre o assunto publicados em um número dos *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, em especial aquele sobre fármacos e quiralidade (Coelho, 2001), e ainda o trabalho de Lima (1997) bem como a obra de Romero (1998).

Pelo exposto acima, percebe-se que é fundamental a caracterização e separação de pares enantioméricos. Entretanto,

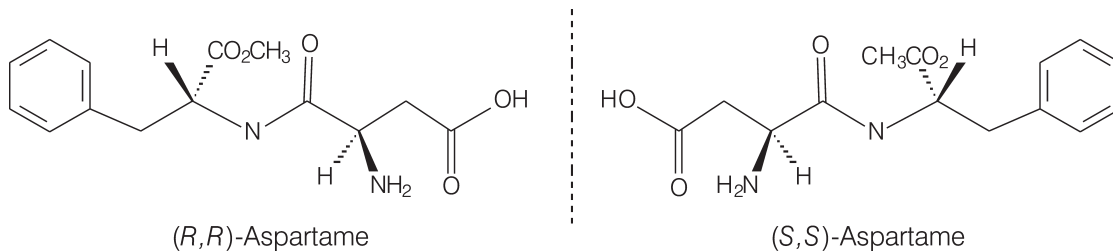
métodos clássicos, tais como ponto de fusão, ponto de ebulição, solubilidade, índice de refração e outras, não permitem sua diferenciação e separação pois, para cada um dos enantiômeros individuais, estas propriedades são idênticas. Por outro lado, cada enantiômero tem a propriedade de girar o plano da luz polarizada em direções opostas.

O uso de luz polarizada para estudar substâncias opticamente ativas e enantiômeros iniciou-se com Jean Baptiste Biot e Louis Pasteur, cujos trabalhos, em especial os deste último, serão mais bem detalhados.

A polarização da luz foi observada

A importância fundamental que substâncias opticamente ativas assumem na constituição e funcionamento dos seres vivos é explicitada, por exemplo, nos mecanismos de ação enzimática

Esta seção contempla a história da Química como parte da história da ciência, buscando ressaltar como o conhecimento científico é construído.



Esquema 1.

primeiramente por Malus em 1808 e por Huygens, ao estudar o comportamento atípico da luz que atravessava cristais de espató da Islândia (uma das formas cristalinas do CaCO_3). Em 1812, Jean Baptiste Biot observou que, quando luz polarizada atravessava um cristal de quartzo convenientemente cortado, seu plano de polarização era rotacionado em um ângulo proporcional à espessura do cristal. Ele observou também que para alguns cristais a rotação ocorria para a direita e para outros a rotação era para a esquerda. Interessado no fenômeno, Biot estudou-o mais a fundo e percebeu efeitos similares quando a luz polarizada atravessava certos líquidos, como a terebintina e alguns óleos naturais (extrato de limão e louro). Mas, o mais surpreendente é que o mesmo efeito foi observado em soluções alcoólicas de cânfora, de alguns açúcares e de ácido tartárico. O que se constata nesses casos é que não são apenas cristais ou líquidos puros que causam rotação da luz, mas também soluções de algumas moléculas, o que indica que o fenômeno não se deve à estrutura cristalina ou a um arranjo especial do

líquido, mas é decorrente da estrutura molecular em si; isto é, algumas moléculas exibem atividade óptica.

O aparelho inventado por Biot para observar esses fenômenos, chamado de polarímetro (Figura 1), foi aperfeiçoado por Ventzke em 1842, que adaptou um prisma de Nicol ao mesmo, separando o feixe de luz em dois componentes com polarizações perpendiculares entre si, aproveitando somente um dos feixes de luz. Por fim, Mitscherlich introduziu o uso de luz monocromática nas observações.

O desenvolvimento técnico e comercial dos polarímetros ocorreu de modo simultâneo na França e na Alemanha. O instrumento mostrou ser um excelente aliado na análise de açúcares, em especial quando, em 1860, o governo da Prússia resolveu taxar e controlar a qualidade do açúcar refinado. Essa taxação foi rapidamente adotada por outros países, elevando a importância estratégica da boa qualidade das análises. Foi Biot que construiu o primeiro polarímetro especializado na análise de açúcares, o sacarímetro. Basicamente ele é um polarímetro comum, com escala indicando valores já corrigidos para percentual em massa de sacarose.

Aplicações modernas do sacarímetro incluem especialmente a análise de alimentos. As indústrias têm que oferecer aos órgãos de saúde pública, laudos técnicos da composição dos alimentos que pretendem colocar no mercado. Amostras destes são enviadas a laboratórios credenciados que procedem a diversas análises, entre elas de composição e quantidade de açúcares no alimento. Consideremos o caso de um aco-

colatado. No laboratório de análise, o produto passa primeiro pela remoção de gorduras. Depois removem-se os corantes e outros possíveis componentes que podem afetar a análise com luz

polarizada, tais como flavorizantes, fibras e outros. Posteriormente procede-se à identificação dos açúcares contidos na amostra (glicose, sacarose ou outros) e, por fim, os mesmos são quantificados no sacarímetro. Um moderno polarímetro está mostrado na Figura 2: nota-se que a disposição dos componentes ópticos não mudou muito desde os tempos de Biot.

O trabalho de Pasteur

O tártaro, ou tartarato ácido de potássio, era há muito conhecido pelos vinicultores, pois, com a fermentação do vinho, ele surge como um depósito no fundo dos tonéis. Também das uvas conhecia-se o ácido tartárico, na sua forma dextro-rotatória. Por volta de 1820, Charles Kestner, fabricante de produtos químicos, descobriu uma forma de ácido tartárico que não causava rotação no plano da luz polarizada. Gay-Lussac chamou-a de ácido racêmico (do latim *racemus*: cacho de uva). Biot descobriu que seus sais eram inativos sob luz polarizada.

Neste ponto entra o significativo trabalho de Pasteur (Figura 3). Louis Pasteur (1822-1895), foi aluno de Biot e por ele foi incentivado a estudar

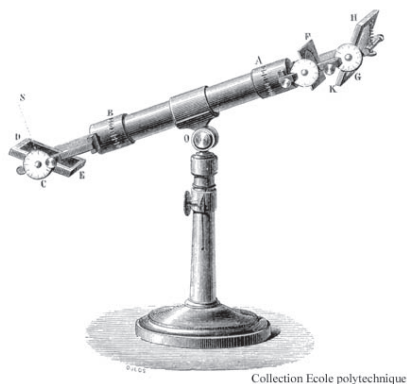


Figura 1: O polarímetro de Biot, utilizado para observar rotação da luz polarizada por moléculas quirais. Cortesia École Polytechnique; Paris.



Figura 2: Um polarímetro moderno. Compare com o aparelho de Biot (Figura 1). Cortesia Quimis do Brasil.

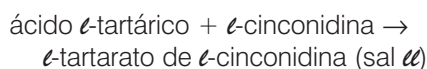
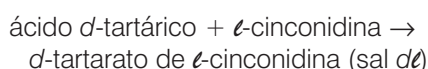


Figura 3: Louis Pasteur. Cortesia Edgar Fahs Smith Collection.

materiais usando luz polarizada, entre os quais o ácido tartárico e seus sais, facilmente obtíveis em alto grau de pureza na época. Pasteur percebeu que, enquanto os cristais de sais de ácido tartárico produzidos pela uva eram todos iguais, aqueles provenientes do ácido racêmico eram de dois tipos diferentes. Pacientemente, separou os cristais com o auxílio de uma pinça e uma lupa e preparou soluções de cada um deles em separado. Pasteur notou então que uma das soluções rotacionava a luz polarizada num sentido e a outra o fazia em sentido contrário, e que a mistura de soluções com iguais quantidades dos diferentes cristais era inativa sob luz polarizada. Em 1848, Pasteur demonstrou que o ácido tartárico dextro-rotatório (ácido *d*-tartárico) obtido pela separação dos cristais da mistura racêmica era o mesmo que aquele já conhecido a partir de uvas (Pasteur, 1848).

Pasteur continuou seus estudos com tartaratos e seus ácidos por mais seis anos e desenvolveu dois outros métodos para resolver (separar) isômeros opticamente ativos (Pasteur, 1861). Primeiro, ele descobriu que quando o fungo *Penicillium glaucum* crescia em solução nutriente contendo ácido racêmico, a solução tornava-se gradativamente levo-rotatória. O fungo consumia apenas a forma

dextro, concentrando a solução com o outro enantiômero (ácido *l*-tartárico). O segundo método decorreu da preparação de diversos tartaratos, tanto de metais quanto de bases orgânicas. Pasteur observou que a solubilidade das formas dextro e levo de tartarato de sódio, amônio e anilina eram idênticas, mas muito diferentes no caso dos sais preparados com bases orgânicas opticamente ativas, tais como asparagina, quinina, quinidina, brucina, cinconidina e estriquinina. Suas solubilidades eram tão diferentes que serviram de base para sua separação. O que de fato ocorre pode ser resumido no que segue:



Conforme dito anteriormente, os dois ácidos, enantiômeros entre si, são idênticos em muitas de suas propriedades físicas e não podem ser separados pelos métodos clássicos, enquanto que os dois sais formados, chamados de diastereoisômeros, têm propriedades físicas diferentes, como, por exemplo, sua solubilidade em água, podendo ser separados por recristalização.

Os experimentos com os tartaratos claramente sugeriam uma estreita correlação entre configuração molecular, atividade óptica e estrutura cristalina. Entretanto, uma clara explicação para essa propriedade, manifestada por algumas substâncias, somente seria dada pelos trabalhos de van't Hoff e Le Bel (Coelho, 2001).

O fato de existirem compostos em pares enantioméricos, distintos em rotacionar a luz polarizada em direções opostas, levou Pasteur a lidar com a idéia de assimetria em toda a Natureza, em função dos dois tipos de cristais dos tartaratos, que se apresentam como imagens especulares um do outro, sem serem sobrepo-

níveis.

Pasteur viu assimetria dextrógira e levógira em organismos vivos, pois estes produziam (nas uvas) e consumiam (nos fungos) apenas uma das formas enantioméricas. Ademais, seres humanos e animais são assimétricos em seus órgãos internos e Pasteur projetou essa assimetria para toda a natureza, incluindo as forças que atuavam no Universo. Ele argumentou que, mesmo sendo redonda, a Terra não é superponível à sua imagem especular, pois esta giraria em sentido contrário com relação ao Sol. Tal idéia levou-o a projetar um mecanismo para inverter a direção de iluminação solar ao longo do dia sobre as plantas, no intuito de verificar se as mesmas produziram a forma oposta de substância opticamente ativa. Felizmente Pasteur abandonou esse estranho experimento para se dedicar mais intensamente ao seu importante trabalho em Microbiologia, sendo responsável por uma das maiores, senão a maior, revoluções na área de saúde pública: Pasteur descobriu que os micróbios são causadores de sérias doenças que já tinham levado à morte centenas de milhares de pessoas no mundo todo. Foi a partir do seu trabalho que se desenvolveram estudos da causa, controle, prevenção e imunização contra micróbios patogênicos, abrindo as portas para a cura de inúmeras doenças.

A rotação da luz polarizada pode ser facilmente observada em soluções de açúcares, particularmente sacarose e dextrose, disponíveis no mercado com suficiente grau de pureza. Nos experimentos propostos abaixo pode-se usar pequenas

lâmpadas adaptadas a um soquete, ou ainda o retro-projetor ou mesmo uma pequena lanterna. Luz monocromática pode ser obtida com o uso de folhas de celofane coloridas. Alternativamente pode-se usar uma pequena caneta-laser, desde que se tomem os devidos cuidados a fim de

Os experimentos feitos por Pasteur com os tartaratos claramente sugeriam uma estreita correlação entre configuração molecular, atividade óptica e estrutura cristalina. A explicação para isso só viria mais tarde pelos trabalhos de van't Hoff e Le Bel

evitar incidência direta do feixe sobre o olho. Em todos os casos recomenda-se o uso de um difusor sobre a fonte de luz, que pode ser um lenço de papel.

Material e reagentes

- Suporte universal
- Garras
- Erlenmeyer de 200 mL
- Sacarose e dextrose
- Glicerina (obtida em farmácias)
- Água destilada
- Pequena balança
- Fonte de luz monocromática (pequenas lâmpadas coloridas, de potência entre 20 W e 40 W, adaptadas em soquetes e prontas para serem usadas em corrente elétrica). As lâmpadas podem ser substituídas por uma caneta-laser. Recomenda-se, entretanto o devido cuidado de, em hipótese alguma, permitir que o feixe direto do laser incida sobre o olho humano.
- Proveta de 100 mL com base de vidro (se possível com fundo bem plano), ou com base plástica removível. A proveta pode ser substituída por um tubo de vidro ou mesmo de plástico (tipo cano de PVC) de dimensões similares, fechado em uma das extremidades por uma placa de vidro colada com cola de silicone, certificando-se de que não haja vazamentos.
- Dois filtros polarizadores, de diâmetro superior ao da proveta. Tais filtros podem ser encontrados em lojas de materiais fotográficos. Neste trabalho foram usados filtros com diâmetro de 55 mm. Os filtros giram em torno de um anel fixo, tornando fácil sua utilização no experimento.
- Como fonte de luz branca sugere-se o uso de um retroprojektor, coberto com cartolina preta, com fundo circular de diâmetro conveniente, ou mesmo uma lanterna.

Montagem

Monte o arranjo óptico conforme mostrado na Figura 4, mantendo os filtros polarizadores inferior e superior

perpendiculares ao eixo da proveta e ao feixe de luz. Eles devem ser presos com o uso das garras fixando-se seu anel, mas permitindo sua livre rotação. Use inicialmente uma fonte de luz monocromática. Prepare soluções de açúcar em água e de glicerina em água (comece com cerca de 50% em massa).

Procedimento

Com a proveta inicialmente vazia e a lâmpada acesa, mantenha o filtro inferior em posição fixa e gire o filtro superior em torno de seu eixo perpendicular. Observe. Ajuste o polarizador superior para que o brilho observado seja máximo. A seguir, acrescente água destilada. Observe se ocorre algum efeito. Substitua por solução de glicerina e depois por solução de sacarose. Lave a proveta com água destilada entre cada solução. Em todos os casos, gire o filtro superior e observe o que acontece. Procure observar em especial se o ângulo de rotação necessário para manter o brilho máximo depende da substância em estudo.

Resultados e discussão

A luz emitida pela fonte luminosa não é polarizada. Ao passar pelo primeiro filtro, ela sofre polarização em uma direção privilegiada, paralela ao eixo óptico do filtro (sugere-se que seja perguntado ao professor de Física como determinar a direção do eixo óptico de cada filtro). Com a proveta vazia, a luz atravessa o ar e, como este é opticamente isotrópico, a direção de polarização da luz não varia. O feixe alcança então o segundo filtro e este, com eixo óptico paralelo ao primeiro, permite a passagem da radiação. O observador percebe, então, brilho máximo.

O mesmo resultado (e pelas mesmas razões) é obtido no caso da água e da solução de glicerina.

Por fim, com a solução de açúcar, o brilho se reduz. A condição de brilho máximo é restaurada quando se gira o filtro superior de um ângulo conveniente. Isto ocorre porque a solução de açúcar, por conter moléculas quirais, tem a propriedade de girar o plano de polarização da luz. Esse ân-

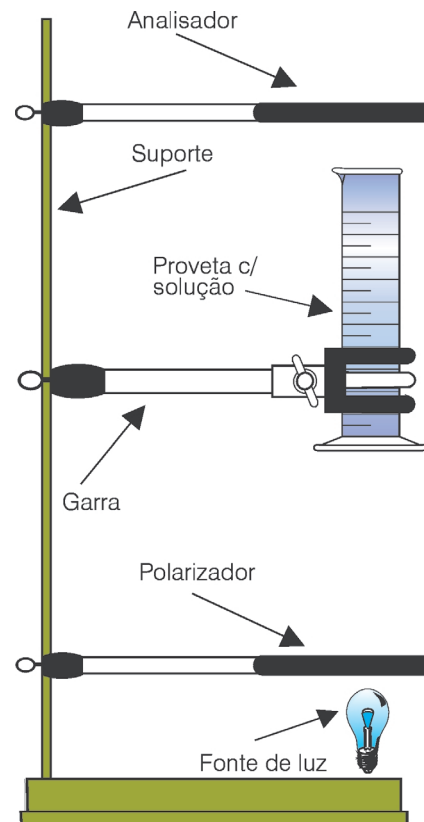


Figura 4: Arranjo experimental para observação da polarização da luz por soluções. A fonte de luz pode ser uma lanterna pequena, uma lâmpada colorida, uma caneta-laser ou ainda o retroprojektor.

gulo é encontrado mediante rotação do filtro superior.

É importante salientar que o ângulo de rotação provocado pela solução depende de uma série de fatores, sendo os mais importantes:

- poder rotatório óptico, inerente a cada substância quiral, que é função de seus grupamentos atômicos e do arranjo espacial destes;
- temperatura;
- concentração das substâncias usadas;
- espessura da amostra percorrida pela luz;
- Comprimento de onda (cor) da luz utilizada.

A influência de cada um dos fatores acima mencionados pode ser verificada facilmente, seguindo as sugestões de experimentos dadas a seguir.

1. Prepare soluções de mesma concentração em quantidade de matéria de sacarose e dextrose. Utilize o

mesmo volume de cada uma delas na proveta e verifique aproximadamente o ângulo de desvio da luz polarizada em cada caso.

2. Prepare soluções de um dos açúcares em diferentes temperaturas (mantenha uma diferença de cerca de 40 °C entre elas. Cuidado com o aquecimento!). Compare os resultados obtidos.

3. Prepare soluções de diversas concentrações (por exemplo, 10%, 30% e 50% m/m de açúcar em água). Verifique em cada caso o efeito da concentração sobre o ângulo de rotação da luz.

4. Verifique o desvio da luz para um volume de 20 mL de uma das soluções e vá acrescentando alíquotas de 20 mL na proveta, medindo o desvio em cada caso.

5. Para uma única solução, substitua a lâmpada por outra, de outra cor, e verifique o desvio da luz. Alternativamente, pode ser usada uma lanterna ou o retroprojetor. Ambos são fontes de luz branca (ou quase), constituídas por radiação de diversos comprimentos de onda (cores). Neste caso o efeito observado é bastante interessante. Como a luz é uma mistura de diversas cores, cada uma delas vai sofrer rotação segundo um ângulo diferente. Girando-se então o polarizador superior (analisador), é possível observar diversas cores, pois o ângulo de rotação depende do comprimento de onda. As fotos na Figura 5 mostram o efeito observado. Estes resultados foram

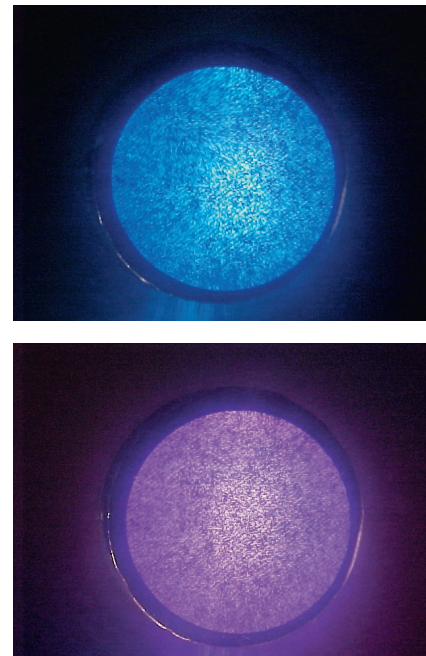
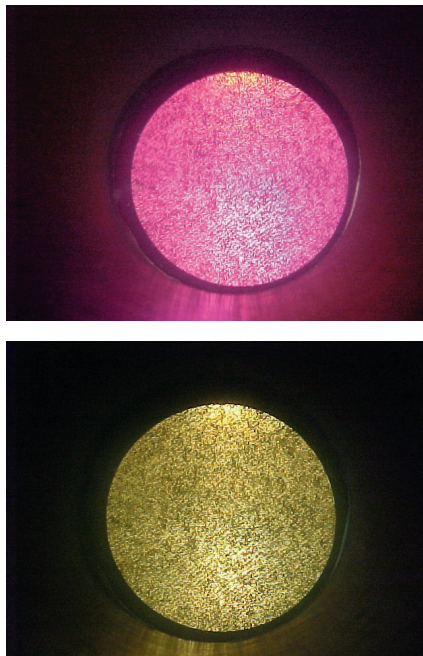


Figura 5: Cores observadas após a luz branca polarizada atravessar solução de sacarose 50% m/m, vistas pelo topo do arranjo experimental. Em cada caso, o polarizador superior foi girado segundo certo ângulo.

obtidos usando-se uma solução de sacarose 50% m/m e o retroprojetor. Para atenuar um pouco a luz, um lenço de papel foi colocado abaixo do polarizador inferior, sobre o vidro do aparelho.

Para finalizar, sugere-se que o professor de Química discuta a influência de cada um dos fatores acima sobre a rotação da luz polarizada. A intervenção do professor de Física também é muito bem-vinda, para explicar fundamentos da radiação e do espectro eletromagnético, bem como processos de polarização da luz.

Oiga Bagatin, licenciada em Química pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Arapongas e especialista em Química e suas Aplicações pela Universidade Estadual de Maringá (UEM), é professora do Colégio Estadual Pinheiros do Paraná, em Curitiba - PR. **Fernanda Ibanes Simplicio**, bacharel em Química e mestre em Química (Formação de Fármacos) pela UEM, é doutoranda em Química (Desenvolvimento de Fármacos) na Unicamp. **Silvana Maria de Oliveira Santin** (smoliveira@uem.br), bacharel em Química Industrial pela Unaerp, mestre em Química Orgânica pela USP e doutora em Ciências (Química Orgânica) pela UFSCar, é docente do Departamento de Química da UEM (DQI-UEM). **Ourides Santin Filho** (osantin@uem.br), bacharel em Química, mestre em Química e doutor em Ciências (Físico-Química) pela USP, é docente do DQI-UEM.

Referências bibliográficas

BARREIRO, E.J. Remédios, dos fármacos e dos medicamentos. Em: B.B. Torres e E.J. Barreiro (Eds.). *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Química de Fármacos)*, n. 3, p. 4-9, 2001 (disponível no endereço: http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/caderno_quimica_de_farmacos)

COELHO, F.A.S. Fármacos e quiralidade. Em: B.B. Torres e E.J. Barreiro (Eds.). *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Química de Fármacos)*,

n. 3, p. 23-32, 2001.

LIMA, V.L.E. Os fármacos e a quiralidade: Uma breve abordagem. *Química Nova*, v. 20, p. 657-663, 1997.

PASTEUR, L. Molecular asymmetry of natural organic products. *Alembic Club Reprints*, n. 14, 1861.

PASTEUR, L. Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire. *Annales de Chimie et de Physique*, 3ª série, tomo 24, p. 442-459, 1848.

ROMERO, J.R. *Fundamentos de estereoquímica dos compostos orgânicos*. Ribeirão Preto: Holos Editora, 1998.

Para saber mais

SOLOMONS, T.W.G. *Química Orgânica*. 7ª ed. Trad. W. Oh Lin. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2001. v. 1.

MORRISON, R. e BOYD, R. *Química Orgânica*. 13ª ed. Trad. M.A. da Silva. Lisboa: Editora Calouste Gulbenkian, 1996.

Abstract: *Rotation of Polarized Light by Chiral Molecules: A Historical Approach with Classroom Work Proposal* – The rotation of polarized light is an important physical property presented by chiral molecules. It serves, for instance, to differentiate couples of enantiomers one from the other, which is not possible from classical laboratory measurements, since all the physical properties of these substances are equal. This paper deals with the work of Louis Pasteur on the rotation of polarized light by crystals and proposes a simple experiment that allows visualizing the rotation of polarized light by a chiral-substance solution in a qualitative way, comparing the result with the one obtained in water or in an achiral substance solution.

Keywords: chiral molecules, polarized light, Louis Pasteur