

Diálogos sobre homoquiralidade com Silvia Gobbo

Parte 1

"Se os princípios imediatos da vida são assimétricos, é porque, no seu desenvolvimento, eles são governados por forças cósmicas assimétricas; isto, na minha opinião, é um elo entre a vida na superfície da Terra e do cosmos, ou seja, o totalidade das forças espalhadas por todo o universo" - Pasteur

Em função dos meio que onipresentes textos sobre homoquiralidade como evidência de *design* inteligente (D.I.) de Marcos Eberlin pela internet, a Dra Silvia Gobbo e eu certa vez travamos um relativamente longo diálogo (via mensagens no FaceBook), durante o qual levantou-se uma boa quantidade de referências sobre as diversas questões envolvidas, que foram a base do conjunto de minhas respostas às questões propostas pelo notório defensor do D.I., e seguidamente, mesmo de criacionismo bíblicista.

Este conjunto de mensagens é aqui transformado num artigo que sirva de referência a todos que desejam estudar sobre quiralidade nas moléculas bioquímicas ou que pretendam divertir-se (e esta é a palavra exata) refutando a argumentação pelo D.I. em questão.

A eficiência da homoquiralidade

"homochiral eficiencia"

A explicação para a quiralidade está na **economia**. Uma seleção natural das homoquiralidades* tornou os processos mais eficientes, pela própria capacidade de formar-se as estruturas com as polimerizações adequadas, pois a não homoquiralidade - diferenciada em aminoácidos das de carboidratos, propicia a capacidade de ter-se a polimerização. Um exemplo das estruturas formadas com uma certa simetria só possível pela homoquiralidade seriam os helicoides das proteínas, e similarmente, os helicoides dos ácidos nucleicos.[\[1\]](#)[\[2\]](#)[\[3\]](#)

* No plural pois há diferença entre as quiralidades de aminoácidos e carboidratos, entre outras espécies químicas da bioquímica.

A passagem a seguir ilustra bem o papel da evolução química com seleção de quiralidade no ambiente pré-biótico, com a sua posterior perpetuação, e mesmo o tema sendo oriundo do enfoque nas possibilidades do exobiológico (a vida fora na Terra), adapta-se perfeitamente e é sempre realizada sobre afirmações da biopoese[\[4\]](#):

*“A homoquiralidade terrestre é uma consequência da provisão pós-acrecional de compostos orgânicos, aminoácidos particularmente não racêmicos, pela queda de meteoritos, micrometeoritos e, possivelmente, cometas sobre a Terra primitiva. Os excessos enantioméricos que inicialmente caracterizavam os aminoácidos foram amplificados no momento da polimerização pré-biótica alternando com hidrólises parciais. Os polipéptidos resultantes (não necessariamente constituído pelos aminoácidos de proteínas contemporâneos**) eram necessariamente assimétricos e alguns foram dotados com propriedades catalíticas. Estes polipeptídeos (protoenzimas) influenciaram a quiralidade dos produtos formados nas suas reações catalíticas, quer pela produção de um enantiômero específico a partir de reagentes quirais ou através da seleção de um enantiômero particular, no caso de reagentes quirais.”[5]*

** Guardemos esta passagem atentamente.

Diversos mecanismos são propostos para a definição inicial de quiralidade de aminoácidos, desde o trabalho no “modelo de Frank” tanto em sistemas não-catalíticos, auto-catalíticos assimétricos, por certas questões de equilíbrio e por ação da luz.[6][7][8][9][10][11][12][13]

A ação dos minerais na seleção quiral de ribonucleotídeos também já é pesquisada.[14] A amplificação da quiralidade é evidenciada até em cristalizações auto-organizadas em água.[15]

Algumas observações da Dra Silvia, editadas:

1) Eberlin e outros chamam L.U.C.A. de “primeiro ser vivo” todo o tempo, isso porque ele mesmo escreveu ***last uncommon.***, o que é uma interpretação errônea da questão.

2) Eberlin diz que é preciso formar 100 % de L-aminoácidos no ambiente para que a vida tivesse se formado dependendo destes quirais e mesmo na apresentação que acima foi citada [1], mostra que não trata-se de tal processo. Se tivermos um excesso enantiomérico, isso poderia ser amplificado por seleção natural (ainda puramente química), sendo a dificuldade explicar-se que não há necessidade de que o meio tenha 100% para a vida ter surgido assim.***

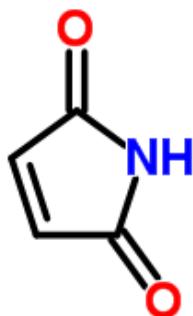
O maior volume de reagentes disponíveis levou a certa predominância de determinada quiralidade que por economia (sempre a seleção natural) levou ao predomínio desta quiralidade.

*** Aqui, comento, trata-se da questão das primeiras proto-enzimas auto-catalisadoras homoquirais, as primeiras proto-enzimas mantenedoras da homoquiralidade e a ação do meio mineral como selecionador de quiralidade.

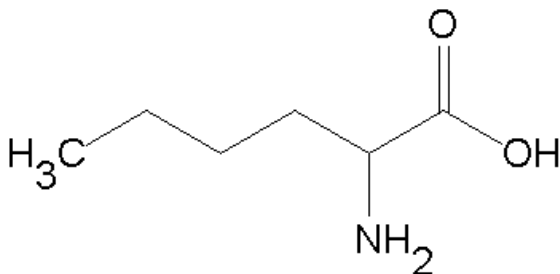
Mas a questão pelo lado da polimerização “possível” é simples, pois esta **depende** da

quiralidade. É o que chamamos em Síntese Química **impedimento espacial** (efeito estérico). Os efeitos estéricos advêm do fato de cada átomo dentro de uma molécula ocupa uma determinada quantidade de espaço. Se os átomos forem colocados demasiado próximos, há um custo em energia associado devido à sobreposição das nuvens eletrônicas (repulsão Pauli ou Born), e esta pode afetar a forma final da molécula e sua reatividade.[16]

Em adição, coloquemos que polimerizações assimétricas são bem conhecidas da química moderna, como as das maleimidas, que são compostos relacionados com as aminas que são os aminoácidos,[17][18] assim como o controle estérico das polimerizações também é campo de estudo.[19] O controle das separações enantioméricas por determinadas substâncias, entre estas, a norleucina, um alfa-aminoácido que não faz parte dos aminoácidos codificados pelo código genético, portanto não encontrado nas proteínas na natureza, e a pirrolidina, outra amina.[20][21][22] As interações quirais, como citamos, são dos fatores mantenedores nas polimerizações da geometria helicoidal.[23]



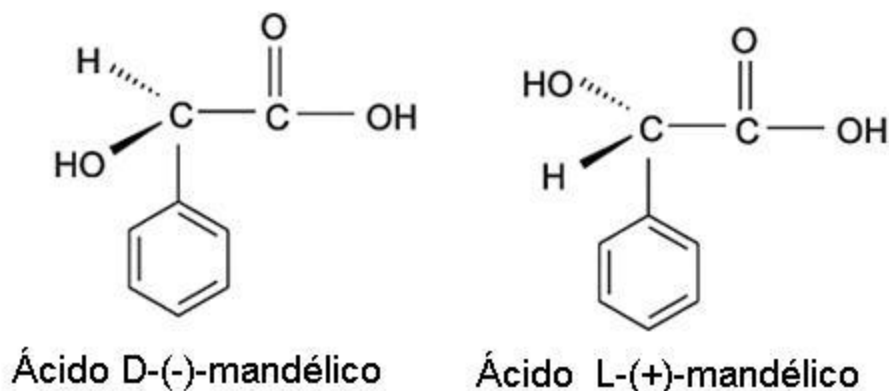
Molécula da maleimida - www.chemspider.com.



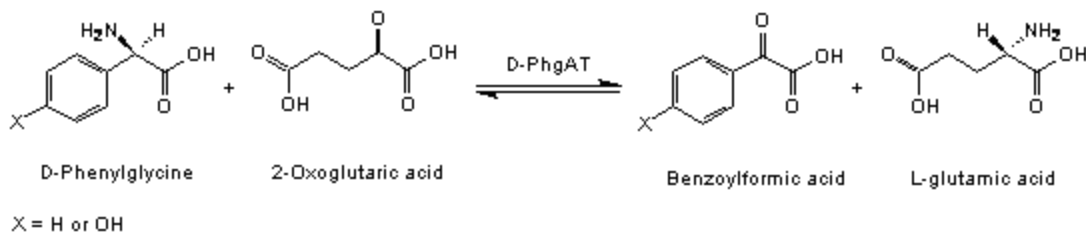
Molécula da norleucina - www.chemsynthesis.com.

São evidenciados fenômenos de efeitos estéricos na absorção da glicina, um aminoácido componente do conjunto dos relacionados com as formas de vida e com a fenilglicina, um

artificial.[24][25][26] A fenilglicina, por su vez, mostra uma forte preferência quiral em suas interações com a adenina, uma das bases nucleicas.[27][28] A fenilglicina apresenta também uma ação de de-racemização do ácido mandélico, e tal se dá por ação biocatalítica.[29][30]



Enzima aminotransferase a partir da D-fenilglicina ou D-4-hidroxifenilglicina, passando por conversão de 2-oxoglutarato comportam-se com determinação exclusiva de grupo amino exclusiva, que é convertido seletivamente em ácido L-glutâmico, mostrando um interação seletiva em quiralidade de um aminoácido de quiralidade diversa do ácido obtido com determinação da quiralidade do ácido carboxílico obtido.[31]



www.sc.mahidol.ac.th

Há efeitos quirais e estéricos evidenciáveis na eficiência das ligações de nucleosídeos.[32]

Referências

1. Donna G. Blackmond; The Origin of Biological Homochirality; Cold Spring Harb Perspect Biol. 2010 May; 2(5): a002147. doi: 10.1101/cshperspect.a002147 - PMCID: PMC2857173

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2857173/>

PDF: <http://rstb.royalsocietypublishing.org/content/366/1580/2878.full.pdf>

2. Kenso Soai, John Michael Brown; Amplification of Chirality; Springer, 2008. pg 120

<http://books.google.com.br/books?id=D3rAIDoxANgC&dq>

3. Breslow R, Cheng ZL.; On the origin of terrestrial homochirality for nucleosides and amino acids. Proc Natl Acad Sci U S A. 2009 Jun 9;106(23):9144-6. doi: 10.1073/pnas.0904350106. Epub 2009 May 28.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19478058>

4. John Cronin, Jacques Reisse; 3 Chirality and the Origin of Homochirality -

<http://we.vub.ac.be/~dglg/Web/Teaching/Les/Orlifequestions/Cronin-Reisse.pdf>

5. Bernard Barbier, Muriel Gargaud, Hervé Martin, Jacques Reisse; Lectures in Astrobiology: Vol I : Part 2: From Prebiotic Chemistry to the Origin of Life on Earth; Springer, 2006. pg 104

<http://books.google.com.br/books?id=8ekvyIUtDU4C&dq>

6. Frank, F. C., 1953. On spontaneous asymmetric synthesis. Biochim. Biophys. Acta, 11, 459-463

7. Raphaël Plasson, Hugues Bersini, and Auguste Commeyras; Recycling Frank: Spontaneous emergence of homochirality in noncatalytic systems; PNAS November 30, 2004 vol. 101 no. 48 16733-16738

<http://www.pnas.org/content/101/48/16733.full>

8. KENSO SOAI, TAKANORI SHIBATA, HIROSHI MORIOKA & KAORI CHOJI; Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule; Nature 378, 767 - 768 (28 December 1995); doi:10.1038/378767a0

<http://www.nature.com/nature/journal/v378/n6559/abs/378767a0.html>

9. Yukio Saito, Hiroyuki Hyuga; Complete homochirality induced by the nonlinear autocatalysis and recycling; Chirality 09/2007; 19(8):589-60

http://www.researchgate.net/publication/2169706_Complete_homochirality_induced_by_the_nonlinear_autocatalysis_and_recycling

10. Plasson R, Kondepudi DK, Bersini H, Commeyras A, Asakura K.; Emergence of Homochirality in Far-From-Equilibrium Systems: Mechanisms and Role in Prebiotic Chemistry;

Chirality. 2007 Aug;19(8):589-600.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17559107>

Em PDF: <http://www.colcom.univ-montp2.fr/emergenceofhomochirality.pdf>

11. K. Tennakone; Spontaneous breaking of the L, D symmetry in photolytic production and degradation of amino acids; Origins of life and evolution of the biosphere 1990–1991, Volume 20, Issue 6, pp 515-519

<http://link.springer.com/article/10.1007%2F01808198>

12. Kenso SOAI; Asymmetric Autocatalysis and the Origin of Homochirality of Biomolecules -

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/soai/AsymmAutocat.pdf>

13. Tsuneomi Kawasaki , Kenso Soai; Amplification of chirality as a pathway to biological homochirality; Journal of Fluorine Chemistry; Volume 131, Issue 4, April 2010, Pages 525–534

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113909003698>

14. Hidehito Urata, Chie Aono, Norihiko Ohmoto, Yuko Shimamoto, Yoshiko Kobayashi, Masao Akagi; Efficient and Homochiral Selective Oligomerization of Racemic Ribonucleotides on Mineral Surface. Chemistry Letters; Vol. 30 (2001) No. 4 P 324-325

<http://sciencelinks.jp/j-east/article/200118/000020011801A0444661.php>

https://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/30/4/30_4_324/_article

15. Helmut Zepik, Edna Shavit, Mao Tang, Torben R. Jensen, Kristian Kjaer, Gérard Bolbach, Leslie Leiserowitz, Isabelle Weissbuch, Meir Lahav; Chiral Amplification of Oligopeptides in Two-Dimensional Crystalline Self-Assemblies on Water; Science, Vol. 295, Issue 5558, pp. 1266-1269, February 15, 2002

http://photon-science.desy.de/news_events/research_highlights/archive/chiral_amplification_of_oligopeptides/index_eng.html

16. Efeito estérico – Wikipédia

http://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_est%C3%A9rico

http://en.wikipedia.org/wiki/Steric_effects

17. Maleimida – Wikipédia

<http://en.wikipedia.org/wiki/Maleimide>

18. Kenjiro Onimura, Hiromori Tsutsumi, Tsutomu Oishi; Asymmetric polymerization of N-substituted maleimides with organolithium — bisoxazolines complex; Polymer Bulletin, October 1997, Volume 39, Issue 4, pp 437-444

<http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs002890050170.pdf>

19. Shigeki Habaue, Yoshio Okamoto; Stereocontrol in radical polymerization; The Chemical Record, Volume 1, Issue 1, pages 46–52, 2001.

DOI: 10.1002/1528-0691(2001)1:1<46::AID-TCR7>3.0.CO;2-I

[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1528-0691\(2001\)1:1%3C46::AID-TCR7%3E3.0.CO;2-I/abstract?deniedAccessCustomisedMessage=&userIsAuthenticated=false](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1528-0691(2001)1:1%3C46::AID-TCR7%3E3.0.CO;2-I/abstract?deniedAccessCustomisedMessage=&userIsAuthenticated=false)

20. Norleucine – Wikipédia

<http://en.wikipedia.org/wiki/Norleucine>

21. Pyrrolidine – Wikipédia

<http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrrolidine>

22. Chen-Hsing Lin; Enantioseparation of Amino Acids on a Chiral Stationary Phase Derived from L- α -Norleuciny- and Pyrrolidinyl-disubstituted Cyanuric Chloride by High-Performance Liquid Chromatography; Journal of the Chinese Chemical Society, 2005, 52, 799-804

http://proj3.sinica.edu.tw/~chem/servxx6/files/paper_8235_1269156048.pdf

23. David Zhigang Wang; Conservation of helical asymmetry in chiral interactions; Tetrahedron 61 (2005) 7125–7133

<http://wang.scbb.pkusz.edu.cn/UploadFiles/pdf/Publications/2011/11/211937010688eec779b10664f24b4ce7c81cd472e1b.pdf>

24. Glycine – Wikipédia

<http://en.wikipedia.org/wiki/Glycine>

25. Phenylglycine

[http://www.p3bio.com/browse-table.php?cat=3&cat1=Amino+Acids&cat2=Unusual+Amino+Acids&cat3=Phenylglycine+\(Phg\)](http://www.p3bio.com/browse-table.php?cat=3&cat1=Amino+Acids&cat2=Unusual+Amino+Acids&cat3=Phenylglycine+(Phg))

26. S Blankenburg and W G Schmidt; Steric effects and chirality in the adsorption of glycine and phenylglycine on Cu(110); Nanotechnology 18 424030, 2007.

doi:10.1088/0957-4484/18/42/424030

<http://iopscience.iop.org/0957-4484/18/42/424030>

27. <http://en.wikipedia.org/wiki/Adenine>

28. Q. Chen & N. V. Richardson; Enantiomeric interactions between nucleic acid bases and amino acids on solid surfaces; Nature Materials 2, 324 - 328 (2003) Published online: 13 April 2003 - doi:10.1038/nmat878

http://www.nature.com/nmat/journal/v2/n5/fig_tab/nmat878_F2.html

29. Mandelic_Acid – Wikipédia

http://en.wikipedia.org/wiki/Mandelic_Acid

30. Verena Resch, Walter M. F. Fabian, Wolfgang Kroutil; Deracemisation of Mandelic Acid to Optically Pure Non-Natural L-Phenylglycine via a Redox-Neutral Biocatalytic Cascade; The Chemical Record, Volume 1, Issue 1, pages 46–52, 2001. - DOI: 10.1002/adsc.200900891

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.200900891/abstract>

31. Research on D-phenylglycine aminotransferase and related enzymes - Nature of D-phenylglycine aminotransferase and related enzymes - D-phenylglycine aminotransferase enzyme

<http://www.sc.mahidol.ac.th/scmi/dphenylglycine.htm>

32. Laurent A, Naval M, Debart F, Vasseur JJ, Rayner B.; Chiral and steric effects in the efficient binding of alpha-anomeric deoxyoligonucleoside N-alkylphosphoramidates to ssDNA and RNA.; Nucleic Acids Res. 1999 Nov 1;27(21):4151-9.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10518605>

PDF: <http://nar.oxfordjournals.org/content/27/21/4151.full.pdf>