

posição de uma ligação- σ com uma ligação- π com propriedades de simetria, energia, etc. diferentes, enquanto uma ligação tripla é constituída por uma ligação- σ e duas ligações- π .

A existência de ligações duplas e triplas confere em geral uma maior reactividade às moléculas. Um caso especial é o de moléculas com ligações simples alternando em cadeia com ligações duplas, formando um sistema de ligações conjugadas essencialmente interdependentes (ligações não localizadas). Um caso particular de ligação covalente surge quando os dois electrões são fornecidos apenas por um dos átomos: é a *ligação dativa* ou *coordenada*, geralmente representada por uma seta indicando o sentido da doação, e que se encontra sobretudo em complexos ou compostos de coordenação de metais. Entre os dois casos extremos de ligação iónica e ligação covalente podem existir todos os casos intermédios de ligações parcialmente iónicas e parcialmente covalentes, como no cloreto de hidrogénio, HCl. Outro tipo de L. Q. constituindo um caso à parte é o da ligação metálica que, como o nome indica, ocorre em metais e compostos intermetálicos; admite-se que nestas substâncias os electrões existem livres formando um «fluido» electrónico que circula através de uma estrutura de iões positivos. Isto explica a elevada condutibilidade térmica e o brilho característico deste tipo de substâncias. Além destes tipos principais de ligações existem ainda dois tipos secundários de interacções que podem ser consideradas como L. Q. por terem um efeito importante nas propriedades dos compostos. Trata-se de associações intermoleculares em que as energias postas em jogo são bastante menores do que no caso das ligações iónicas ou covalentes, i. é., são ligações de fraca intensidade. Um dos tipos verifica-se em compostos com um ou mais átomos de hidrogénio ligados a outros átomos fortemente electronegativos, em particular o oxigénio, o flúor e o azoto; é a presença destes grupos OH, FH e NH que confere às moléculas a possibilidade de se associarem, formando-se as chamadas ligações de hidrogénio em que o átomo mais electronegativo de uma das moléculas é atraído pelo átomo de hidrogénio de outra. É esta associação intermolecular que explica os elevados pontos de fusão e de ebulição de substâncias como a água, H₂O, e o amoníaco, NH₃.

Um tipo mais geral de interacção, que se verifica em todas as moléculas, é o das ligações de van der Waals, responsáveis pela formação dos estados condensados da matéria. Têm natureza essencialmente dipolar, i. é., resultam da atracção entre dipolos eléctricos permanentes, induzidos ou instantâneos, conforme a natureza das moléculas. As ligações de van der Waals desempenham ainda papel de relevo na formação dos chamados compostos moleculares que incluem numerosos alcalatos e eteratos orgânicos.

J. C. GONÇALVES CALADO

ligação rica em energia — BIOQ. As ligações químicas cuja hidrólise se processa com um valor fortemente negativo de $\Delta G^{0'}$ (variação de energia livre padrão normalmente menor do que -25 a -30 kJ.mol⁻¹) recebem frequen-

te a designação de «ligação rica em energia» ou «ligações de energia elevada», sendo representadas pelo símbolo \sim . No entanto, a gama ampla de valores de $\Delta G^{0'}$ observada na hidrólise dos compostos ricos em energia torna um pouco arbitrária a classificação de uma rica em energia. Um critério frequentemente seguido é o de considerar se a hidrólise da ligação em questão pode ou não ser acoplada a uma reacção química biossinteticamente importante. A utilização das designações «ligação rica em energia» ou «grupo fosforilo de energia elevada» é hoje considerada incorrecta e ambígua, devendo ser substituídas pelo termo «composto rico em energia», uma vez que a energia reside na molécula como um todo, sendo libertada por hidrólise, e não exclusivamente na ligação química ou grupo fosforilo. Na verdade, L. R. E. significa, em termos químicos, uma ligação covalente cujo rompimento (e não hidrólise) requer uma quantidade elevada de energia.

A biossíntese de uma molécula de maiores dimensões a partir de uma molécula pequena requer o consumo de energia livre. No entanto, as vias biossintéticas (ou anabólicas), à semelhança das vias degradativas (ou catabólicas), funcionam apenas se se processarem com um decréscimo, em termos líquidos, de energia livre. Isto significa que o funcionamento das vias biossintéticas exige a presença de uma fonte exterior de energia livre, a qual é fornecida pelas L. R. E. Deste modo, a biossíntese de muitas moléculas biológicas é acoplada à hidrólise de L. R. E., de tal modo que o conjunto das reacções se processa com um decréscimo líquido em energia livre. Neste sentido, a hidrólise das L. R. E. decorre com valores negativos de $\Delta G^{0'}$ que são, tipicamente, em valor absoluto, muito maiores que os valores de $\Delta G^{0'}$ das reacções biossintéticas com que são acopladas. P. ex., durante a síntese de proteínas, a formação de cada ligação peptídica ($\Delta G^{0'} = +2$ kJ.mol⁻¹) está acoplada à hidrólise do ATP a AMP e ácido pirofosfórico ($\Delta G^{0'} = -32$ kJ.mol⁻¹), o que resulta num valor de $\Delta G^{0'} = -30$ kJ.mol⁻¹ para a reacção global, uma quantidade de energia mais do que suficiente para assegurar que o equilíbrio favoreça largamente a síntese de proteínas e não a sua hidrólise.

As L. R. E. têm normalmente um período de vida muito curto nas células. Em geral, elas são hidrolisadas enzimaticamente para fornecer a energia necessária ao funcionamento de outra reacção química, pouco tempo após a sua formação num processo degradativo.

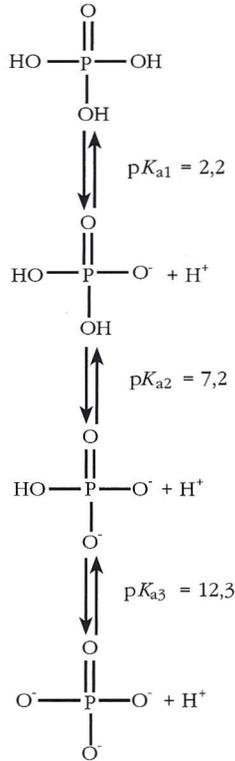
Na nomenclatura utilizada nas L. R. E., o ATP, o mais importante composto rico em energia (\sim Adenosina), pode ser representado por



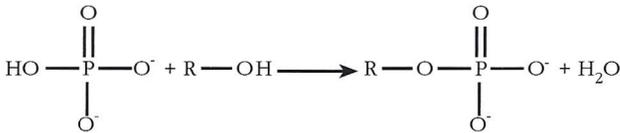
em que A, R e P simbolizam, respectivamente, resíduos de adenilo, ribosilo e fosforilo. De notar que a ligação fosfoéster que une o grupo adenosilo do ATP ao seu grupo α -fosforilo não é, aparentemente, diferente, do ponto de vista electrónico, das L. R. E. que ligam os seus grupos fosforilo β e γ . Pode então perguntar-se o que torna tão exergónicas as reacções de transferência dos dois grupos fosforilo β e γ do ATP?

Liga ligação rica em energia

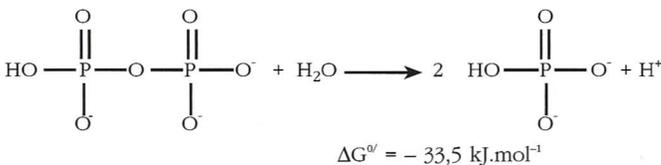
O ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , é um oxoácido do fósforo contendo três prótons dissociáveis:



A valores de pH fisiológicos, predomina em solução uma mistura de iões fosfato contendo uma e duas cargas eléctricas negativas. Esta mistura de iões fosfato é simbolizada, em Bioquímica, por P_i , em que *i* significa inorgânico, representando o nível energético mais baixo do fosfato na célula. A esterificação do P_i com um álcool produz um éster fosfórico:

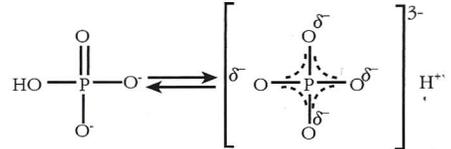


O valor de $\Delta G^{0'}$ para a hidrólise deste éster é de c. $-12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Contudo, a energia libertada durante a hidrólise da ligação fosfodiéster do pirofosfato inorgânico (PP_i) é muito superior:



Diversos factores são responsáveis pelo carácter rico em energia das ligações fosfoanidrido do pirofosfato inorgânico e do ATP; por outras palavras, a hidrólise do grupo pirofosforilo liberta uma grande quantidade de energia livre por diferentes razões:

a) Os produtos da hidrólise são estabilizados por ressonância, i. é, contêm um maior número de estruturas contribuintes do que o grupo pirofosfórico — Isto acontece porque os dois grupos fosforilo do fosfoanidrido têm de competir para os electrões π dos átomos de oxigénio adjacentes, de tal modo que no grupo pirofosforilo só um ou outro grupo apresenta ressonância. Esta competição não ocorre nos produtos da hidrólise, em que ambos os dois grupos P_i exibem simultaneamente ressonância. Num ião P_i todas as ligações covalentes P-O apresentam carácter parcial de dupla ligação:



Estabilização por ressonância de um ião fosfato

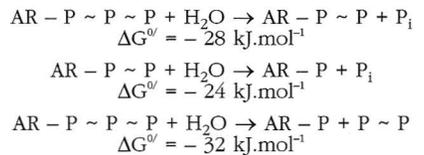
b) A destabilização da estrutura produzida pelas repulsões electrostáticas que ocorrem entre os grupos fosforilo com carga eléctrica negativa do grupo pirofosforilo, em comparação com a dos produtos da hidrólise — Este aspecto é facilmente compreendido se imaginarmos a reacção inversa, da síntese de uma ligação pirofosforilo, em que é necessário vencer a repulsão electrostática entre dois iões carregados negativamente de modo a aproximá-los para os ligar.

c) A menor energia de solvatação do fosfoanidrido em relação à dos seus produtos de hidrólise.

Estes factores não se aplicam à hidrólise do éster fosfórico representado anteriormente, o que explica a menor energia libertada naquele processo.

d) Uma outra propriedade do ATP que substantia o seu importante papel como «moeda» de energia quase universal nos seres vivos é a relativa estabilidade cinética das suas ligações fosfoanidrido à hidrólise. A maior parte dos anidridos sofrem hidrólise rápida quando em solução aquosa, o que não acontece com as ligações fosfoanidrido por exibirem uma energia livre de activação anormalmente elevada. Consequentemente, o ATP é razoavelmente estável em condições fisiológicas, mas prontamente hidrolisado em reacções catalisadas por enzimas.

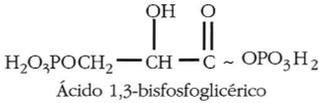
Pelos motivos expostos, a hidrólise de um ou dois dos grupos fosforilo do ATP ocorre com decréscimos significativos de energia livre:



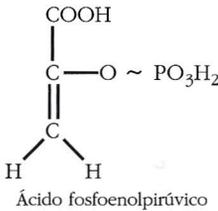
A tabela indica algumas classes importantes de L. R. E. envolvendo átomos de fósforo ou de enxofre.

Além das consideradas anteriormente, três classes importantes de L. R. E. ocorrem nos compostos acil-fosfatos, enol-fosfatos e fosfoguanidinas.

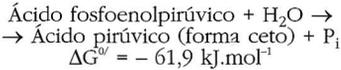
Os acil-fosfatos são anidridos formados entre o ácido fosfórico e o grupo carboxílico de um composto. A hidrólise dos acil-fosfatos, tais como o acetil-fosfato e o ácido 1,3-bisfosfoglicérico, é promovida pela estabilização por ressonância e energia de solvatação descritas anteriormente para o ATP.



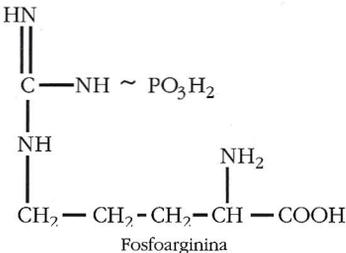
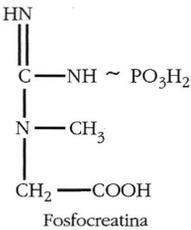
A conversão enol-ceto dos enol-fosfatos, como é o caso do ácido fosfoenolpirúvico, é fortemente exergônica. Contudo, os produtos da hidrólise da forma enol são menos estáveis que o tautômero ceto.



Por estes motivos, a reacção de hidrólise do ácido fosfoenolpirúvico envolve hidrólise e tautomerização, ocorrendo com uma variação de energia livre padrão fortemente negativa:



A L. R. E. presente nas fosfoguanidinas, como é o caso da fosfocreatina e da fosfoarginina, resulta essencialmente da estabilização por ressonância do seu grupo guanidina.



Sabe-se hoje que as L. R. E. que envolvem átomos de enxofre desempenham também um papel fundamental no metabolismo energético das

Classes importantes de ligações ricas em energia

Classe	Exemplo	ΔG° da reacção de hidrólise (kJ.mol ⁻¹)
Ácido pirofosfórico	P ~ P	-33,5
Nucleósido-difosfatos	ADP	-24
Nucleósidos-trifosfatos	ATP	-28 (ATP a ADP) ou -32 (ATP a AMP)
Enol-fosfatos	Ácido fosfoenolpirúvico	-61,9
Aminoacil-adenilatos	AMP ~ aminoácido	-28
Fosfoguanidinas	Creatina-fosfato	-43
Tioésteres	Acetil-CoA	-32

células. A molécula mais importante que contém uma ligação de enxofre rica em energia é o acetil-CoA.

Outros compostos, como a glucose-6-fosfato (energia livre da reacção de hidrólise, $\Delta G^{\circ} = -13,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e o glicerol-3-fosfato (energia livre da reacção de hidrólise, $\Delta G^{\circ} = -9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$), não exibem uma estabilização por ressonância ou separação de cargas significativas, quando comparados com as dos seus produtos de hidrólise, apresentando, por isso, energias livres de hidrólise de menor valor absoluto do que os compostos ricos em energia referidos anteriormente.

R. BOAVIDA FERREIRA

ligadura — MED. É a aplicação de uma tira de pano ou qualquer outro material à volta de um segmento do corpo humano, com o propósito terapêutico de o envolver ou imobilizar. Dá-se o mesmo nome ao artefacto utilizado como meio de fazer uma L. As suas finalidades são: fixar pensos (apósito e absorvente), sustentar pomadas ou unguentos (técnica oclusiva), imobilizar um segmento de membro ou articulação, conter elementos mecânicos (talas), prevenir edema de uma extremidade, permitir tracção contínua (em certas fracturas), efectuar hemóstase, e corrigir deformações (pé boto).

A L. é um artefacto com a forma de uma comprida tira de qualquer material, com as dimensões muito variadas. Como material utilizado pode apontar-se: gaze, cambráia, linho, flanela, algodão, borracha (venda de Esmarch); estes tecidos podem ser incorporados de colas, gesso, gelatina ou outra substância, com o propósito de conferir à L. qualidades especiais de aderência, elasticidade, rigidez ou duração. Numa L. pronta a ser aplicada há a considerar a extremidade inicial, o rolo, e, no eixo deste, a extremidade terminal. Regra geral, a largura vai de 1,5 cm a 25 cm ou 30 cm e o comprimento de 1,5 m a 7 m, conforme a indicação terapêutica e o segmento do corpo a ligar.

Quanto à técnica de aplicação podem-se considerar vários tipos:

L. monossegmentar — Constituída essencialmente, por uma sucessão de voltas simples envolvendo, p. ex., o antebraço ou a coxa; conhecem-se os tipos circular pura, circular com inverso, espiral pura, espiral imbricada e espiral com inverso.

L. bissegmentar — Feita de uma série de duas voltas unidas por um cruzamento (forma de 8), sendo especialmente útil para imobilizar uma