



Ligações Intra- e Intermoleculares

Wendel A. Alves, Ph.D.

Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brazil

<http://wendel.ufabc.edu.br/>
E-mail: wendel.alves@ufabc.edu.br



The Nobel Prize in Physics 1965



Richard P. Feynman

1/3 of the prize

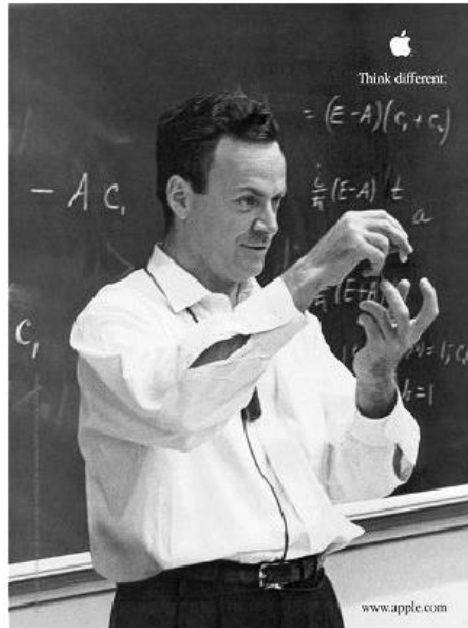
USA

California Institute of
Technology
Pasadena, CA, USA

b. 1918
d. 1988

"for their fundamental work in quantum electrodynamics, with deep-ploughing consequences for the physics of elementary particles"

“There’s plenty of room at the bottom”



Caltech, December 29, 1959

“A biological system can be exceedingly small. Many of the cells are very tiny, but they are very active; they manufacture various substances; they walk around; they wiggle; and they do all kinds of marvelous things - all on a very small scale. Also, they store information. Considered the possibility that we too can make a thing very small which does what we want - that we can manufacture an object that manoeuvres at that level!”

GRANDE LISTA UNIVERSAL DAS FORÇAS (INTERAÇÕES)

- PUXÕES
- EMPURRÕES
- ATRITO

•

- INTERAÇÃO GRAVITACIONAL
- INTERAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

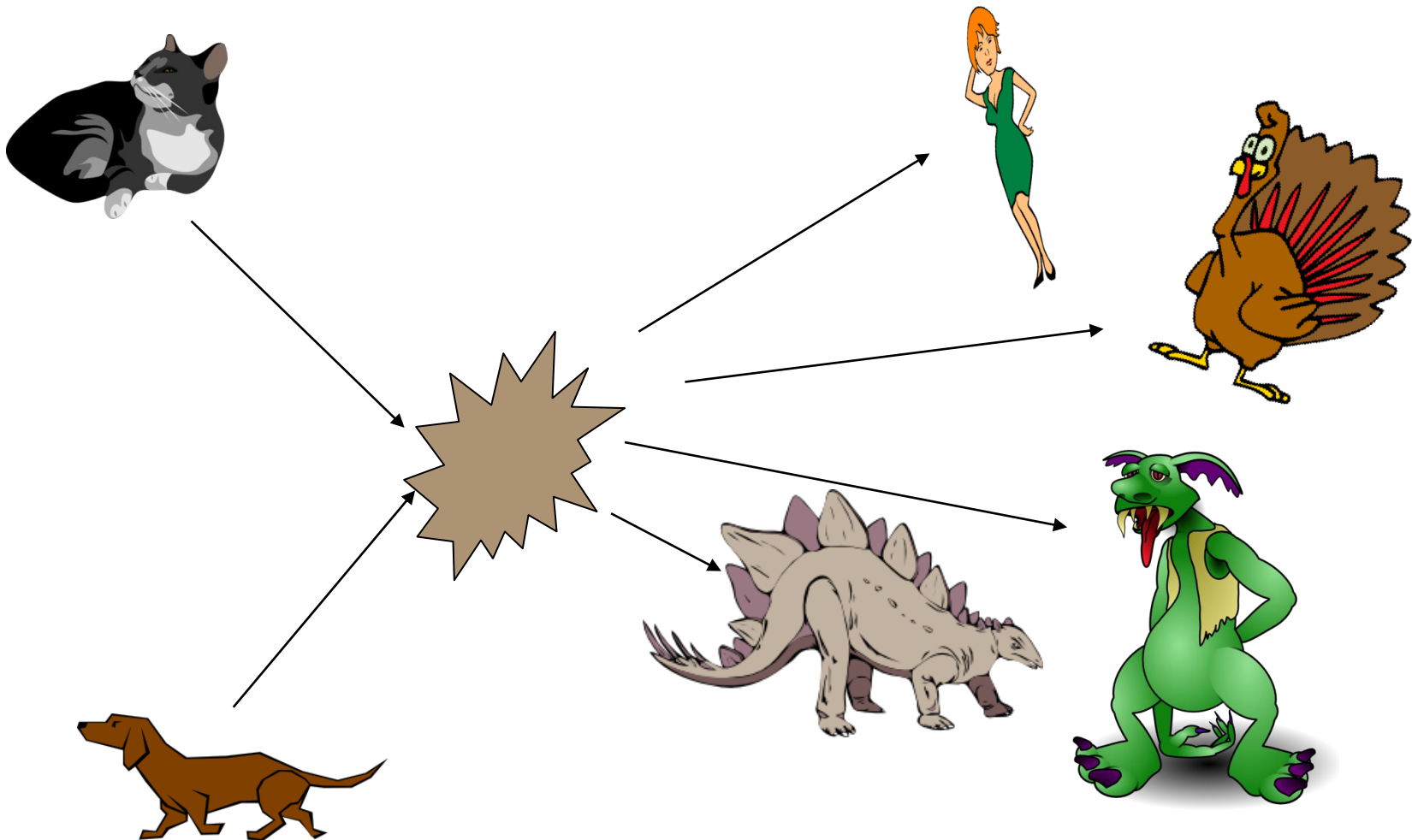
interações de contato

interações de campo

LISTA DAS FORÇAS (INTERAÇÕES) ELEMENTARES

- INTERAÇÃO GRAVITACIONAL
- INTERAÇÃO ELETROMAGNÉTICA
- INTERAÇÃO NUCLEAR FRACA
- INTERAÇÃO NUCLEAR FORTE

- Colisões entre **partículas quânticas** são diferentes do que acontece no mundo macroscópico:



PARTÍCULAS ELEMENTARES

Experimentos mostraram um **zoológico** de partículas que podem ser criadas em determinadas condições, mas que não existem normalmente na natureza.

3 MeV
 $\frac{2}{3}$
u
 $\frac{1}{2}$
up

quark up

1.24 GeV
 $\frac{2}{3}$
C
 $\frac{1}{2}$
charm

quark charm

172.5 GeV
 $\frac{2}{3}$
t
 $\frac{1}{2}$
top

quark top

6 MeV
 $-\frac{1}{3}$
d
 $\frac{1}{2}$
down

quark down

95 MeV
 $-\frac{1}{3}$
S
 $\frac{1}{2}$
strange

quark strange

4.2 GeV
 $-\frac{1}{3}$
b
 $\frac{1}{2}$
bottom

quark botton

<2 eV
0
 ν_e
 $\frac{1}{2}$
electron
neutrino

neutrino do elétron

<0.19 MeV
0
 ν_μ
 $\frac{1}{2}$
muon
neutrino

neutrino do múon

<18.2 MeV
0
 ν_τ
 $\frac{1}{2}$
tau
neutrino

neutrino do tau

0.511 MeV
-1
e
 $\frac{1}{2}$
electron

elétron

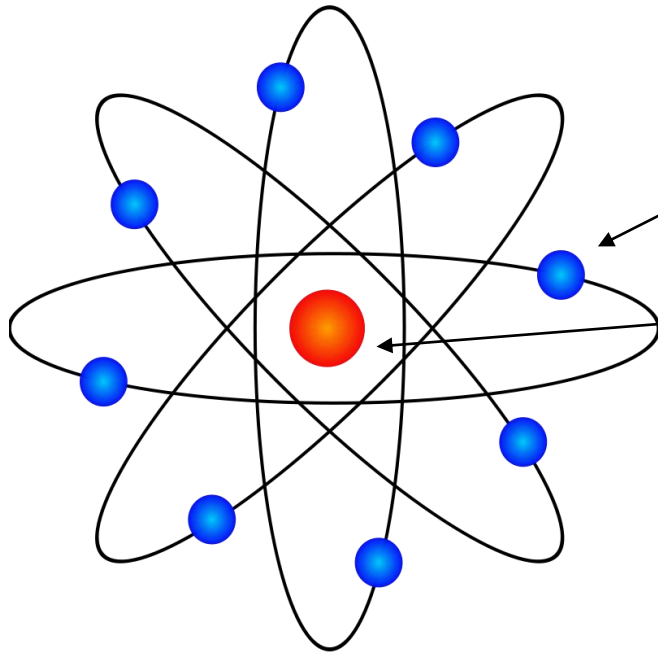
106 MeV
-1
 μ
 $\frac{1}{2}$
muon

múon

1.78 GeV
-1
 τ
 $\frac{1}{2}$
tau

tau

Você deve conhecer, do ensino médio, o **átomo de Rutherford**.

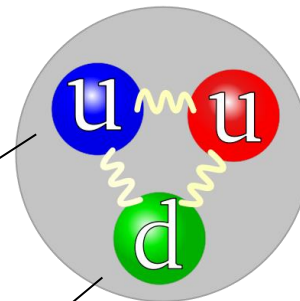


Os elétrons, até onde conhecemos hoje, são **partículas elementares**.
(elementar = indivisível)

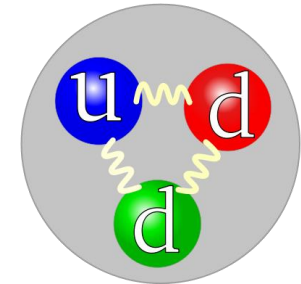
O núcleo é composto por **prótons e neutrons** que, por sua vez, **não são elementares**.

quark up

quark down



próton

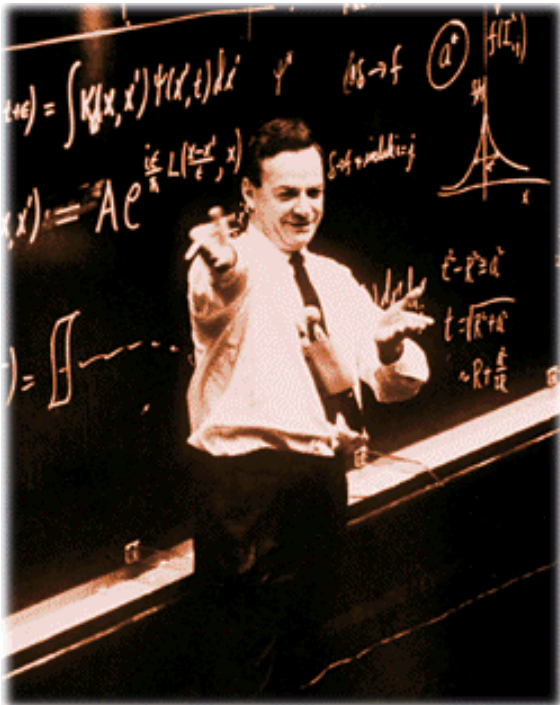


neutron

Prótons e neutrons contêm partículas menores chamadas **quarks**.

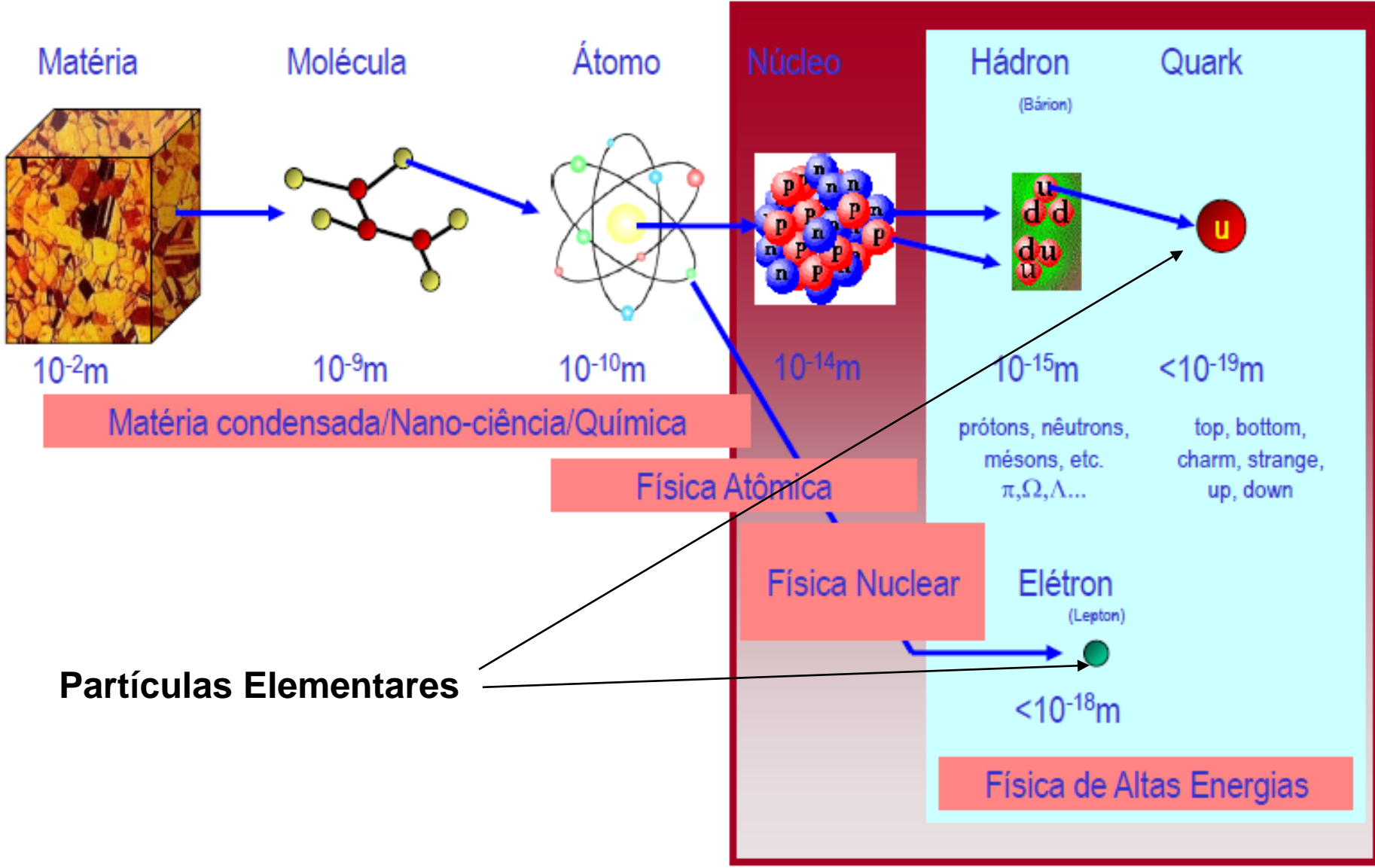
Os quarks são, até onde sabemos, **elementares**.

If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms—little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.



**Feynman Lectures on Physics, Vol.1,
Chap.1**

PARTÍCULAS ELEMENTARES



Materiais Poliméricos

- Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena, e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, gerais, e se chamam então de *macromoléculas*.
- Fatores que influenciam as propriedades dos polímeros:
 - (1) Peso molecular;
 - (2) Composição química;
 - (3) Estrutura molecular;
 - (4) Interações intermoleculares;
 - (5) Cristalinidade dos polímeros.

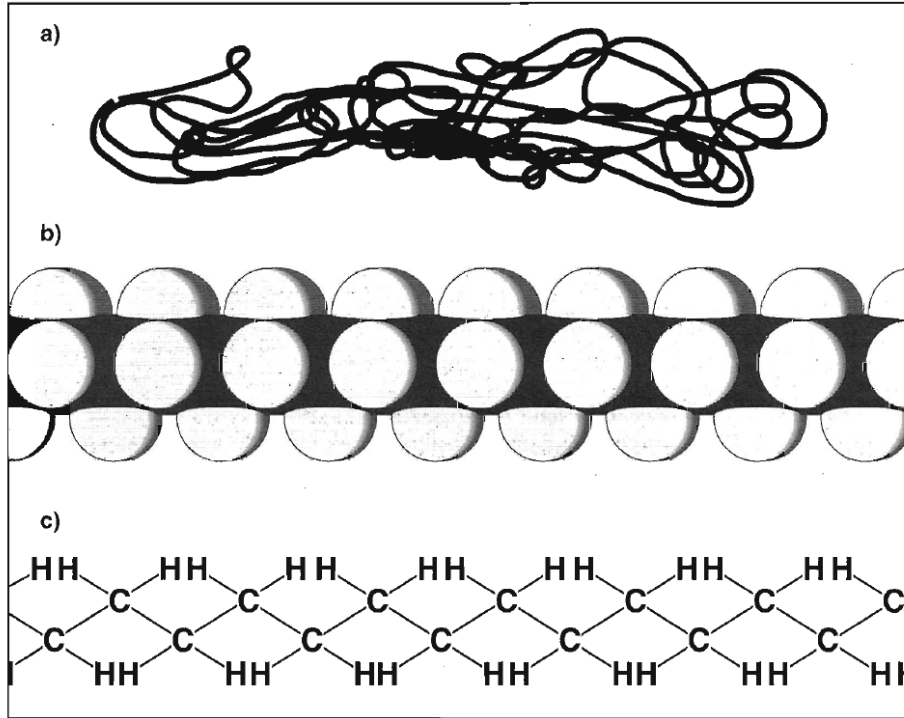


Figura 1 — Diversas representações para o polietileno linear (a) Modelo de macromolécula completa, com peso molecular aproximado de 30.000 (b) Modelos atômicos de Stuart (c) Fórmula molecular de um trecho de macromolécula

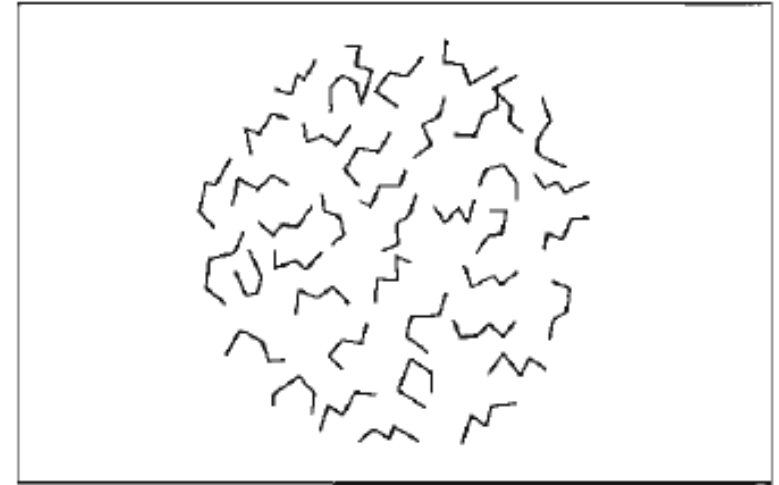


Figura 3 — Representação de conformação estatística de 40 moléculas de pentano, isto é, $p.m. = 40 \times 72 = 2.880$

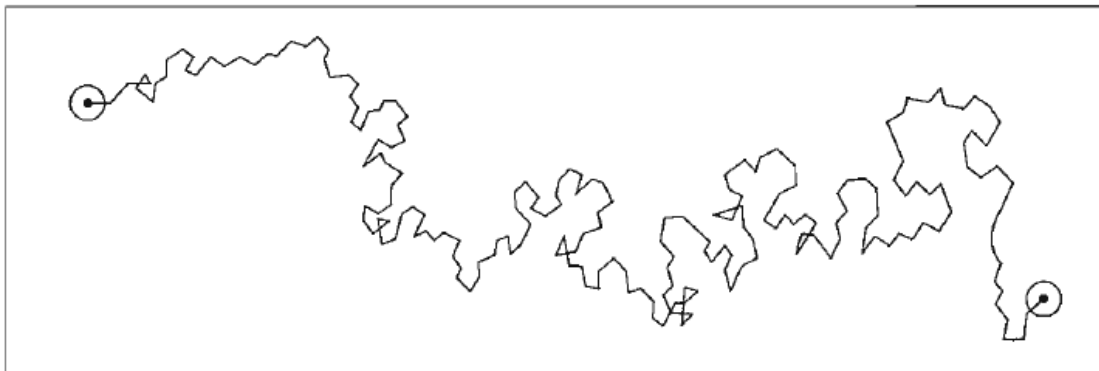
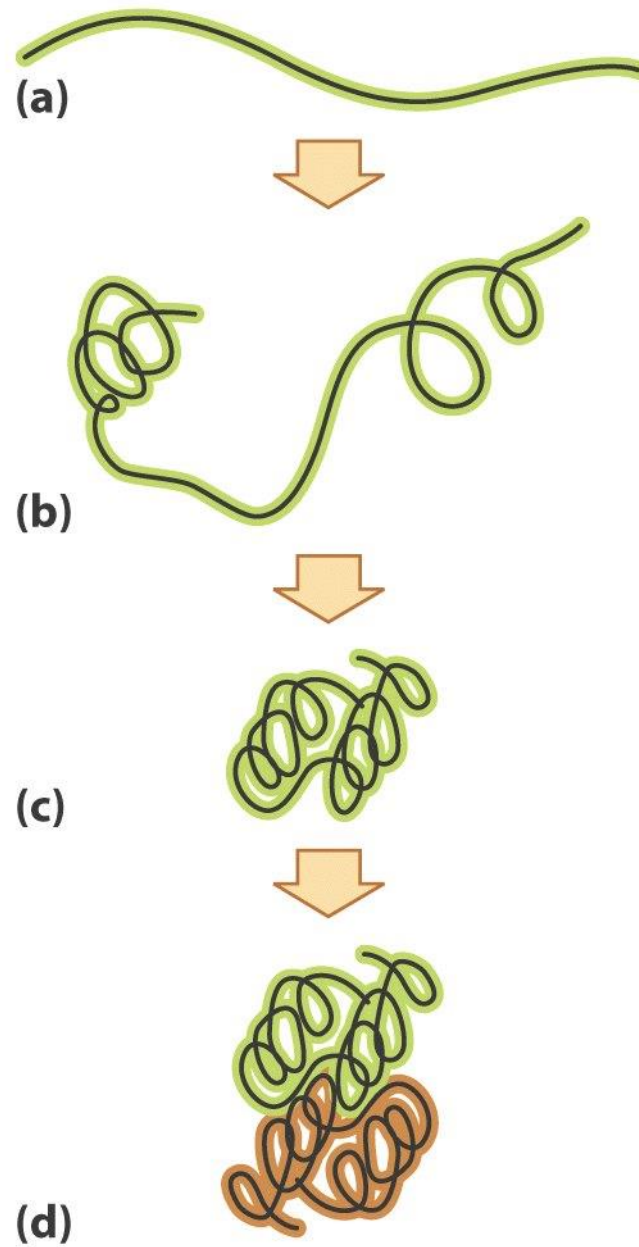
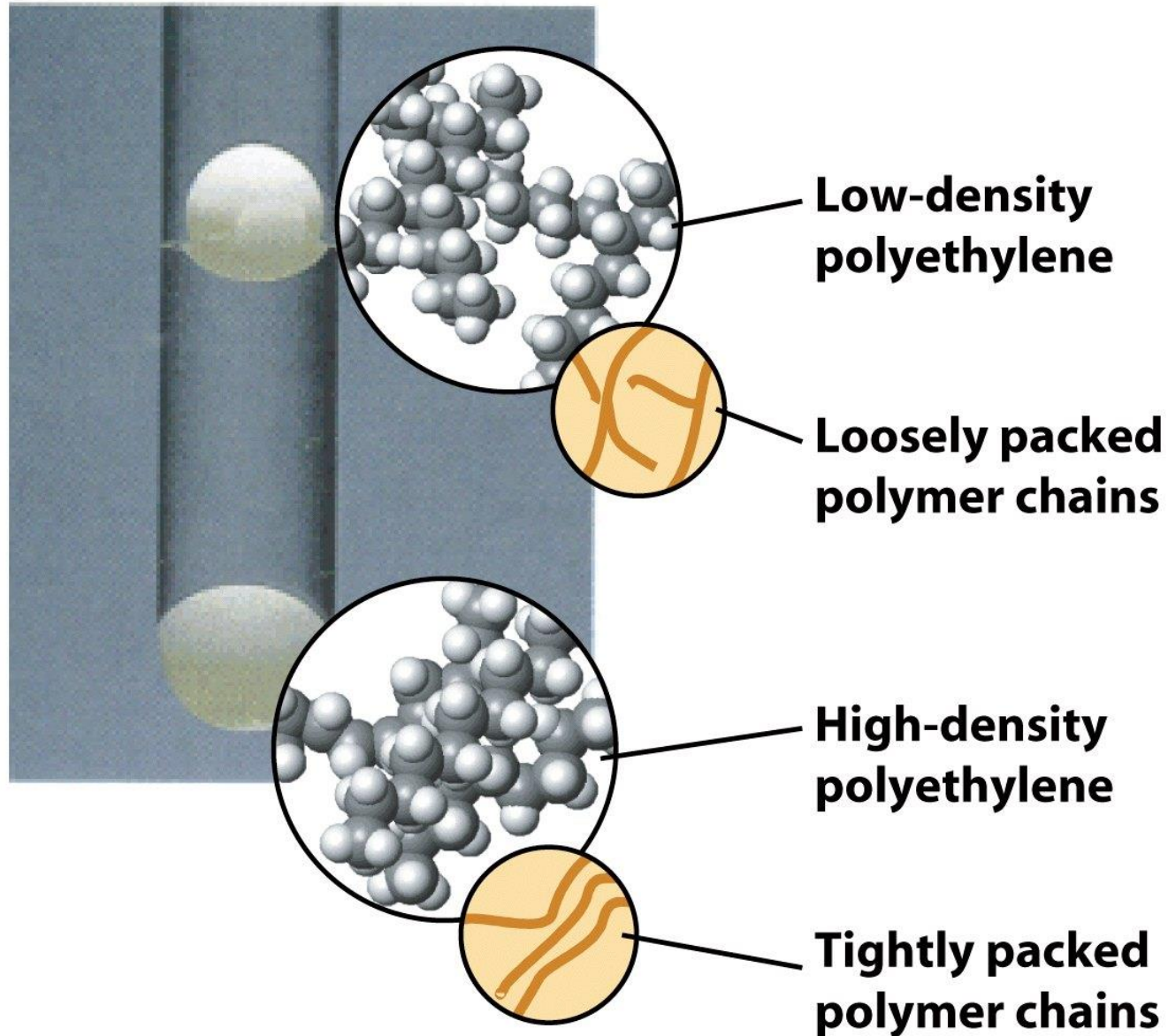
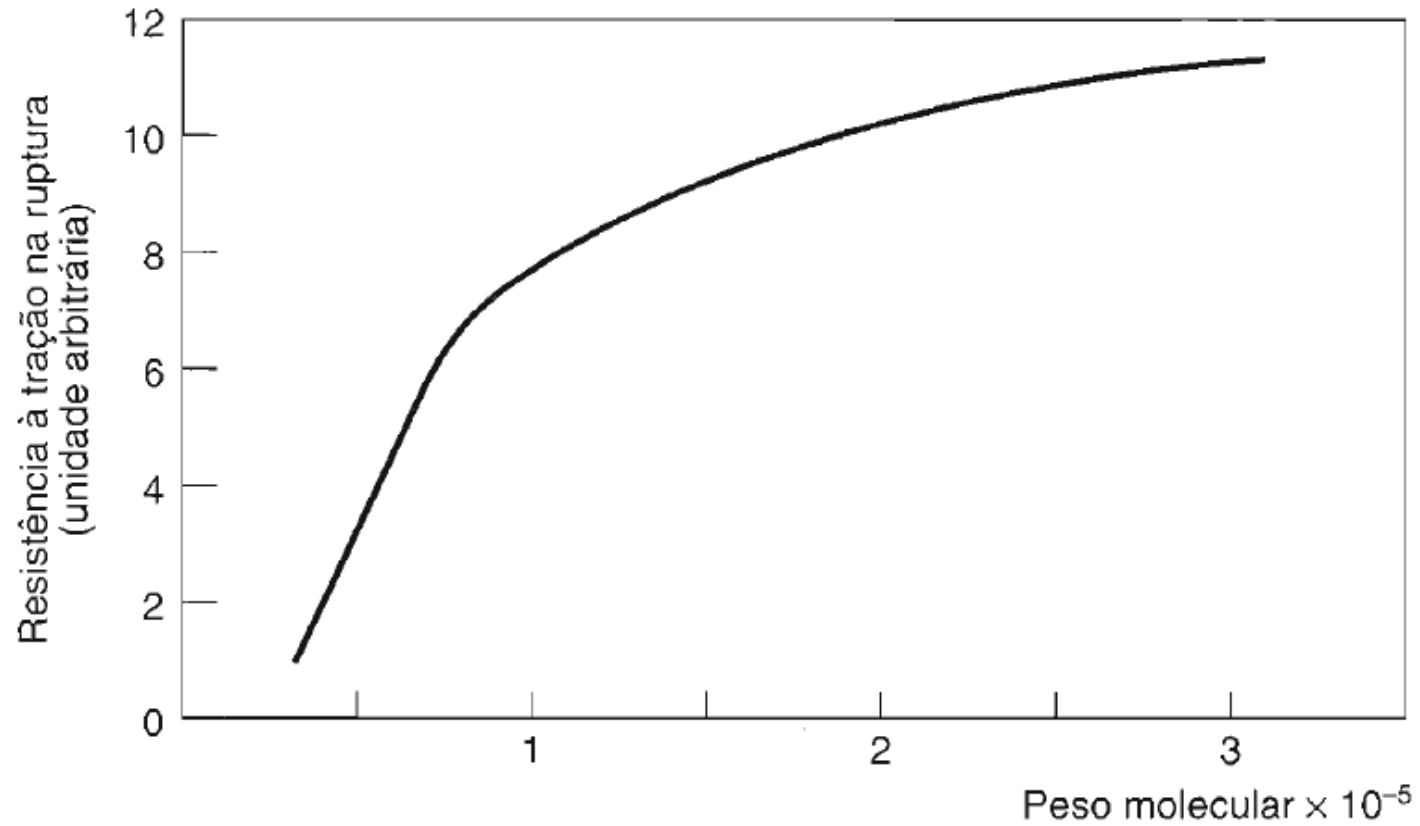


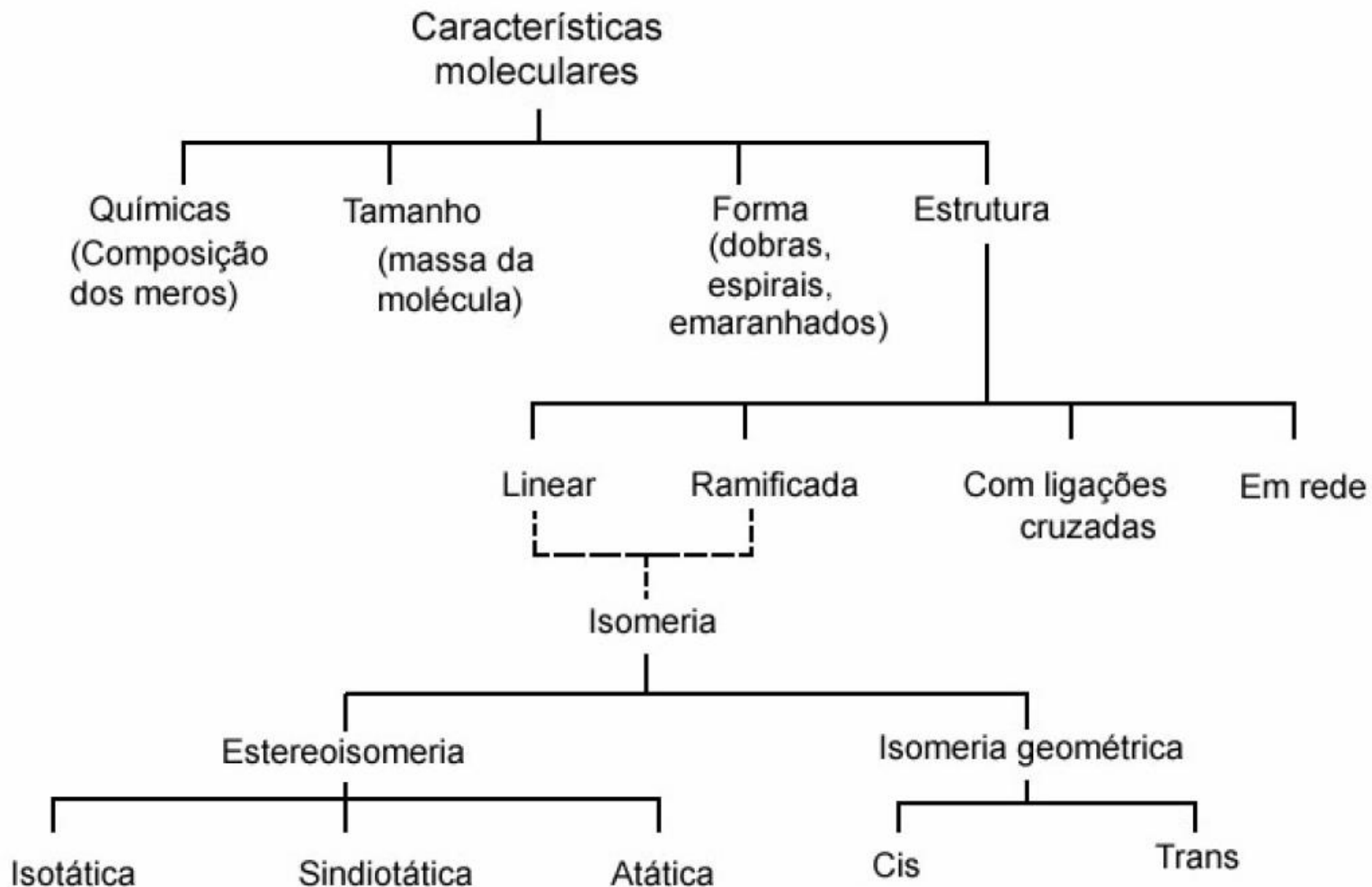
Figura 2 — Representação de conformação estatística de polietileno linear com 200 átomos de carbono ($p.m. \cong 2.800$)







Classificação das características das moléculas poliméricas



Quanto ao comportamento termomecânico

Termoplásticos: polímeros capazes de serem repetidamente aquecidos/amolecidos e resfriados/endurecidos. São recicláveis. Estrutura molecular: linear ou ramificada Exemplos: PE, PP, PS, PA, PET.

Termorrígidos: polímeros que são conformáveis plasticamente apenas em um estágio intermediário de sua fabricação e tornam-se duros, insolúveis e infusíveis. Estrutura molecular: altamente reticulada Exemplos: resinas de fenol-formaldeído, melamina-formaldeído, ureia-formaldeído, epóxi, poliéster insaturado .

Termofixos

Elastômeros (borrachas): polímeros que exibem alta elasticidade na temperatura de aplicação, são conformáveis apenas antes da vulcanização Estrutura molecular: poucas ligações cruzadas Exemplos: borracha natural (poli(cis-isopreno)), borracha butílica, nitrílica, polibutadieno, policloropreno.

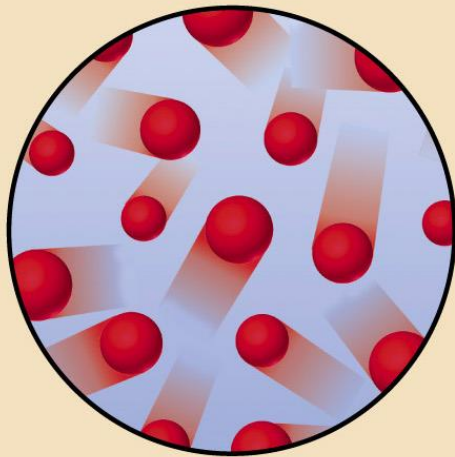
Tópicos:

- Forças Intermoleculares.
- Estrutura dos Líquidos.
- Estrutura dos Sólidos.

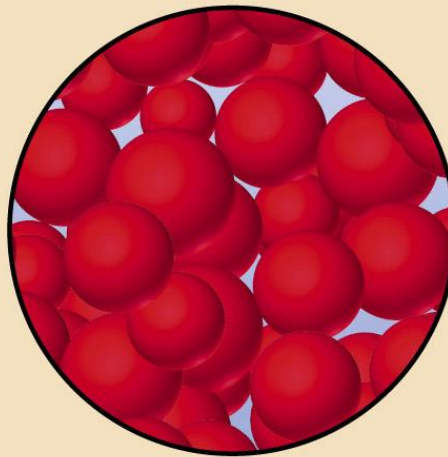
*Figuras e gráficos destes slides:
Atkins, cap. 5. Brown, cap. 9.*

Interações e Estados da Matéria

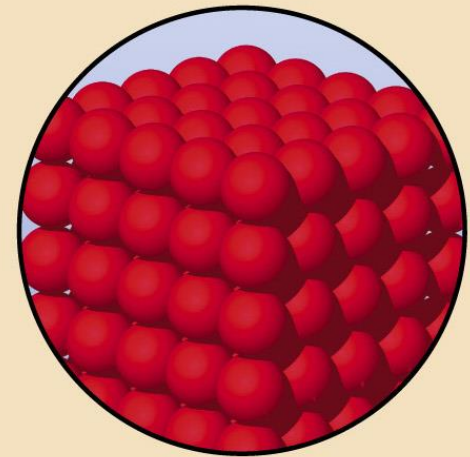
FORÇAS INTERMOLECULARES



(a)



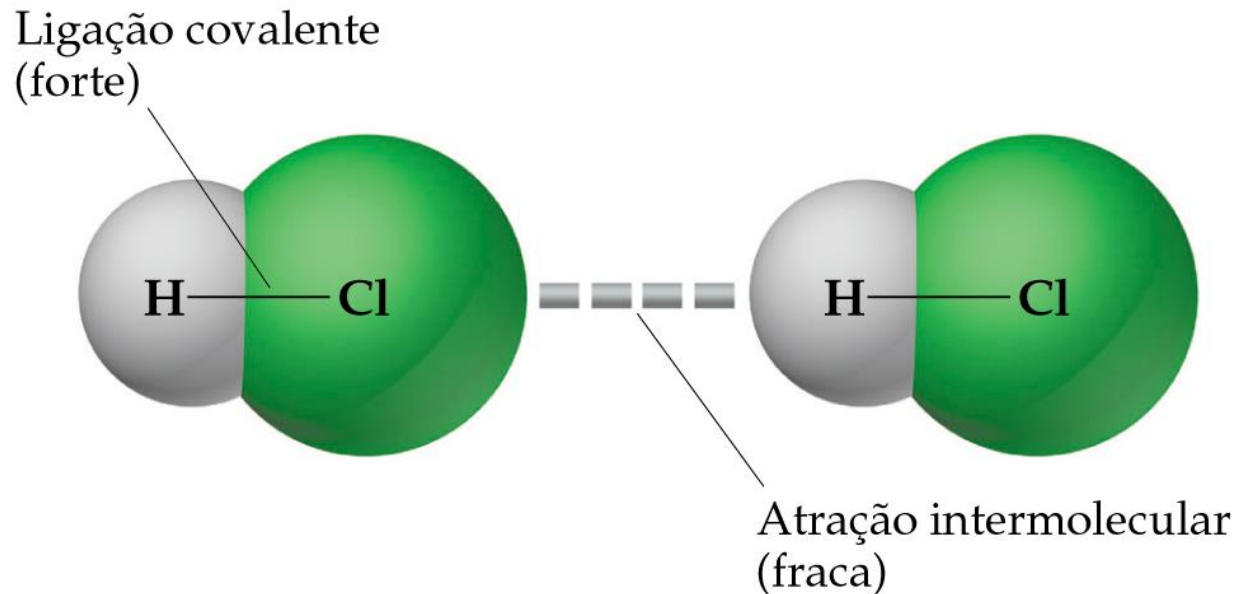
(b)



(c)

Interações e Estados da Matéria

Como explicar as Forças Intermoleculares?



São explicadas por argumentos de natureza eletrostática.

Interações e Estados da Matéria

Forças Intermoleculares

Os melhores exemplos para verificarmos suas presenças são a interpretação do estado físico dos líquidos e sólidos moleculares.

São as responsáveis:

pela tensão superficial e viscosidade dos líquidos.


pela capacidade calorífica.

pelos arranjos cristalinos nos sólidos.

por processos de adsorção em superfícies.

Interações e Estados da Matéria

Tipos de Interações – Formação de Fases Condensadas

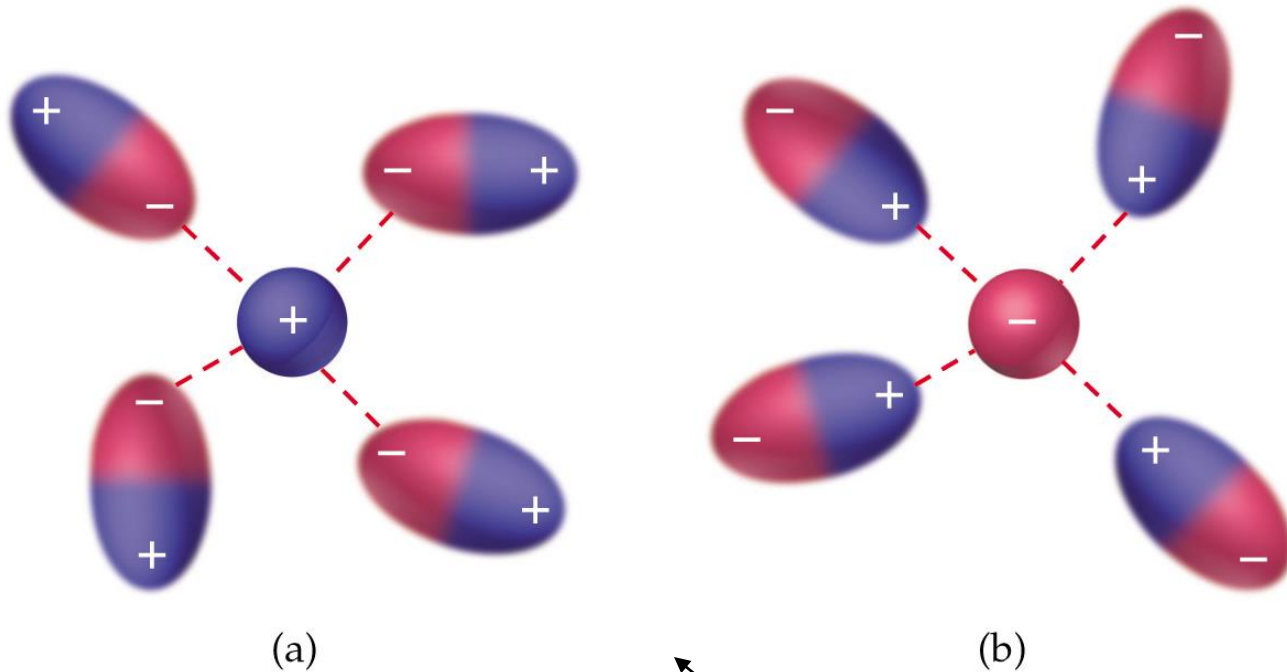
	Tipo de Interação	Energia, kJ.mol⁻¹	Espécies que interagem
	íon-íon	250	Somente íons
 <p>Forças de Van Der Waals</p>	íon-dipolo	15	Íons e moléculas polares
	dipolo-dipolo	2	Moléculas polares estacionárias
		0,3	Moléculas polares em rotação
	London (dipolo-dipolo induzido / dispersão)	2	Todos os tipos de moléculas
	Ligação (Pontes) de Hidrogênio	20	N, O, F; ligados a um átomo de H compartilhado

Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature</i> (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

Interações e Estados da Matéria

ÍON-DIPOLO

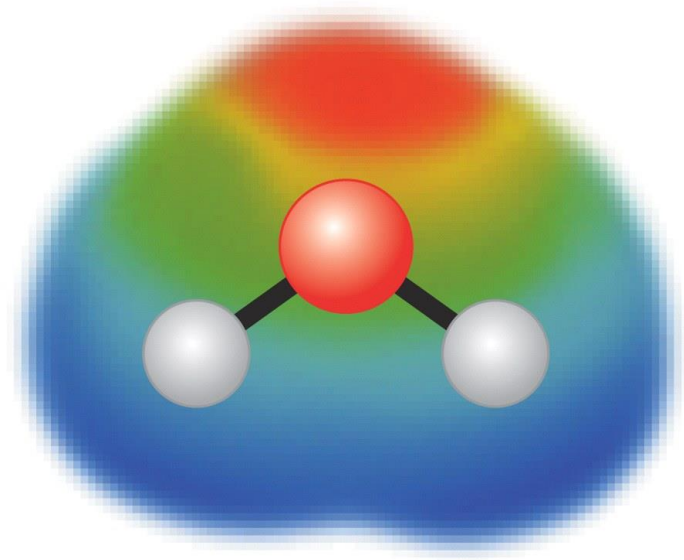


$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

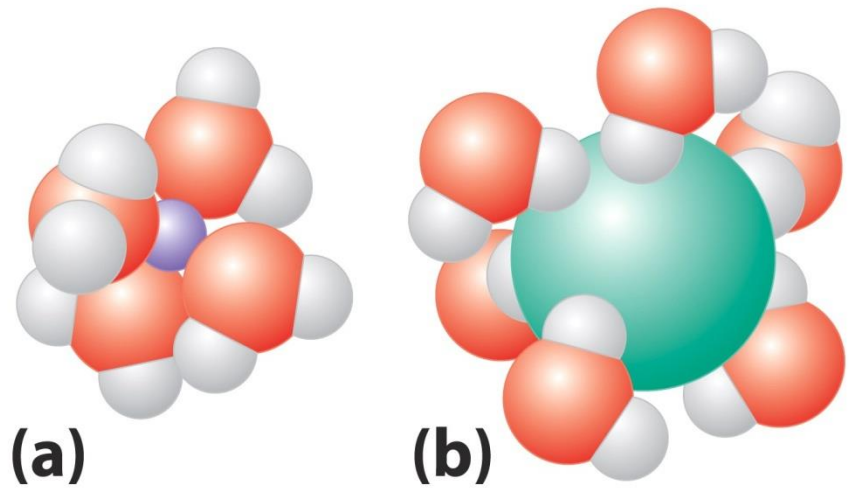
$$E_p \propto -\frac{|z| \mu}{r^2}$$

Interações e Estados da Matéria

ÍON-DIPOLO



Água, H_2O

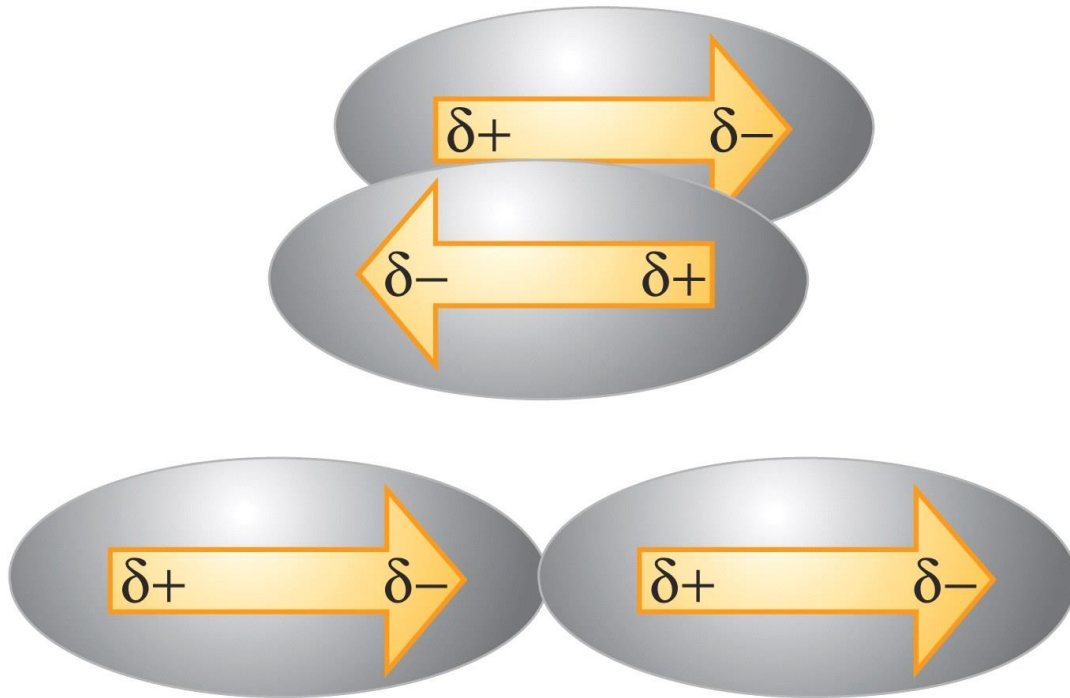


Interações e Estados da Matéria

Energia de Hidratação

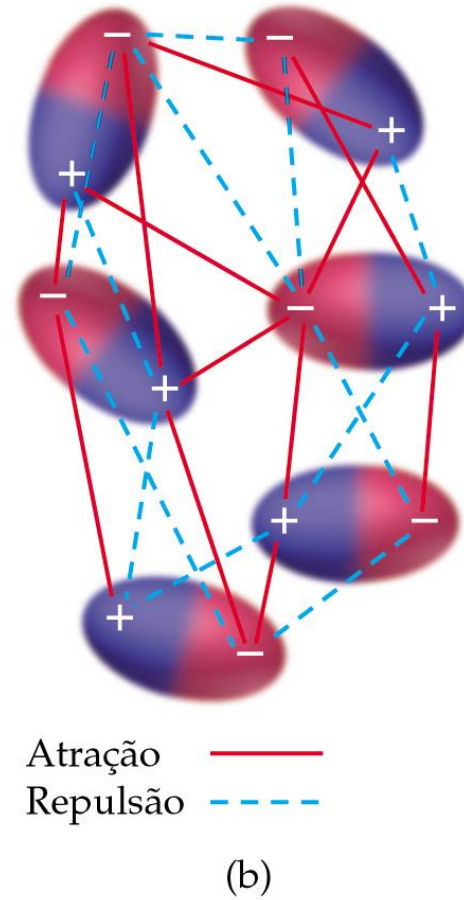
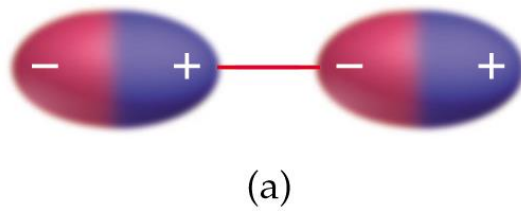
Íon metálico	Raio iônico (10^{-12} m)	Energia de Hidratação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Li⁺	59	- 515
Na⁺	102	- 405
K⁺	151	- 321
Rb⁺	161	- 296
Cs⁺	174	- 263
Mg²⁺	72	- 1922

Dipolo-Dipolo



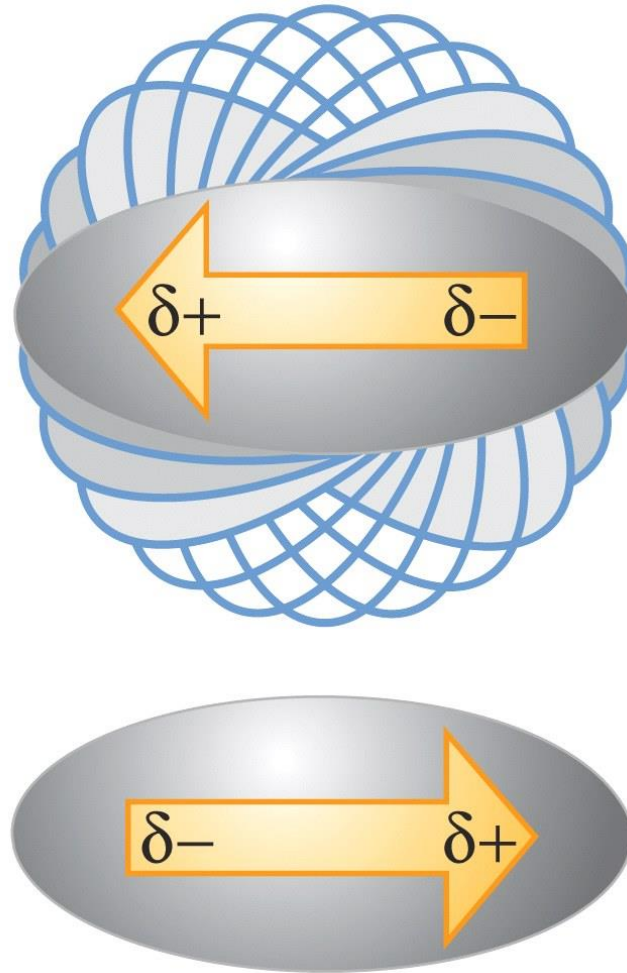
$$E_p \propto -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$$

Dipolo-Dipolo



Interações e Estados da Matéria

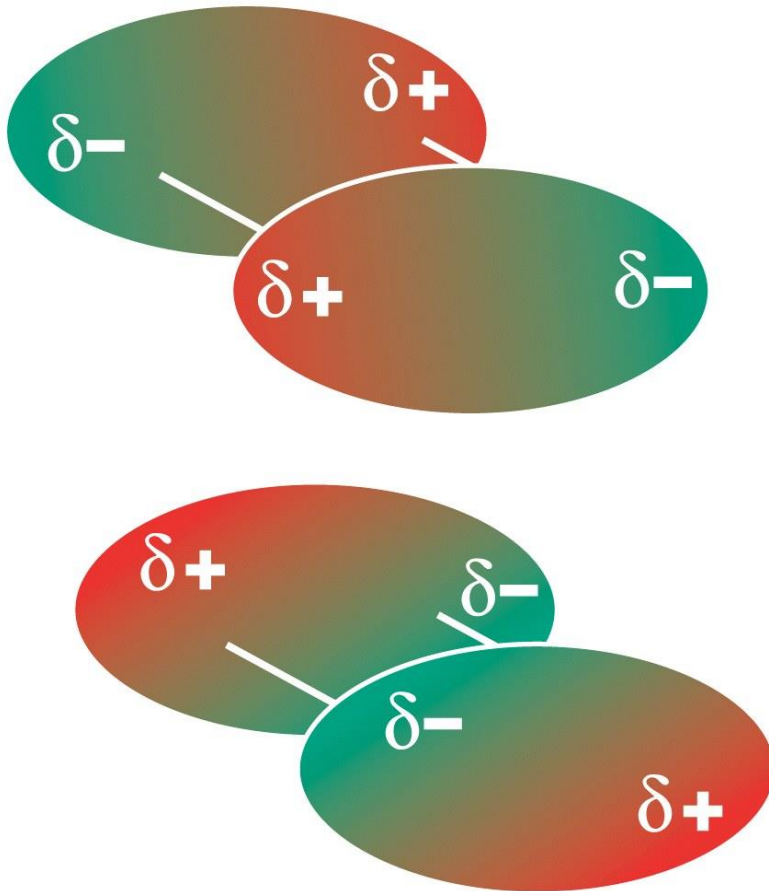
Dipolo-Dipolo



$$E_p \propto -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6}$$

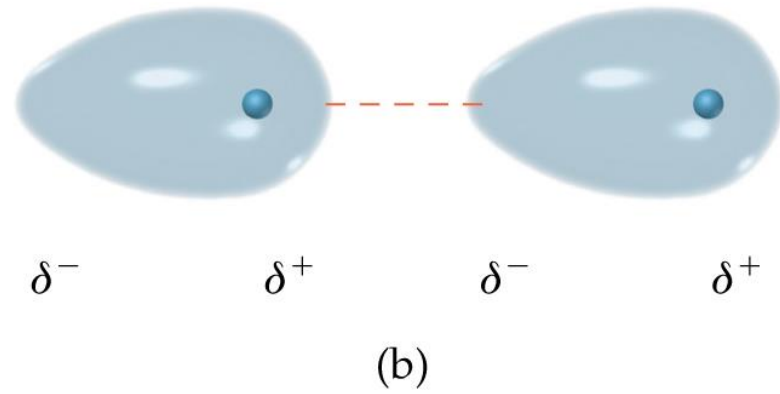
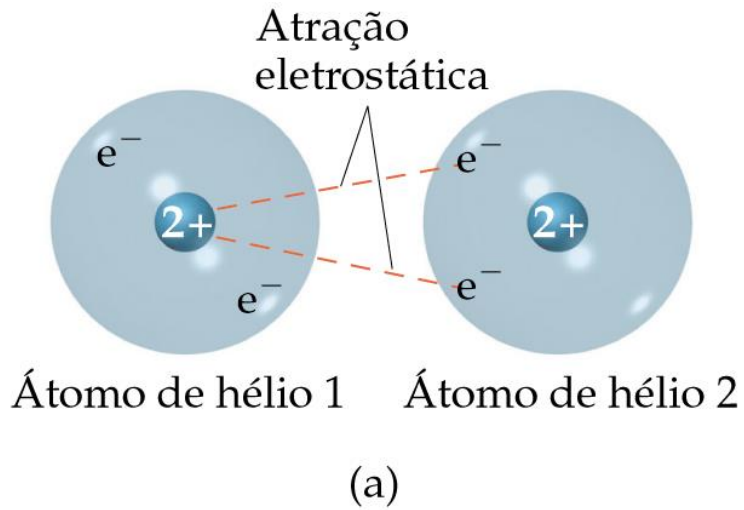
Que composto terá o ponto de ebulição mais alto, o *p*-dicloro-benzeno ou o *o*-dicloro-benzeno?

DIPOLO INSTANTÂNEO-DIPOLO INDUZIDO (Forças de London, ou Forças de Dispersão)



$$E_p \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Forças de London




POLARIZABILIDADE

- Quanto maior o tempo que uma espécie consegue manter-se polarizada, maior será a sua capacidade de indução da polaridade na molécula seguinte.
- *Este tempo depende de dois fatores:*
 - Valor da carga, q .
 - Valor de r (**raio**). Um grande valor de r produz um dipolo com maior tempo de vida.
*Portanto, as **espécies polarizáveis são as mais volumosas**, pois permitem maior separação entre as cargas.*

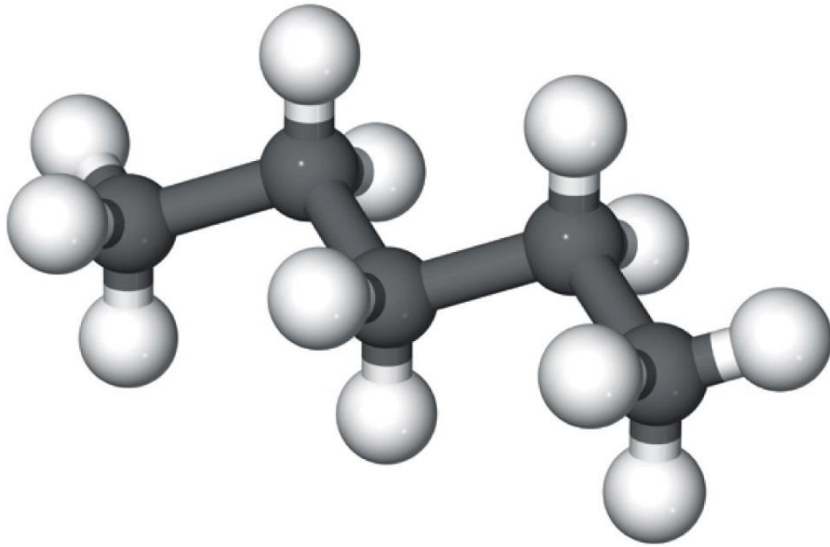
Interações e Estados da Matéria

POLARIZABILIDADE



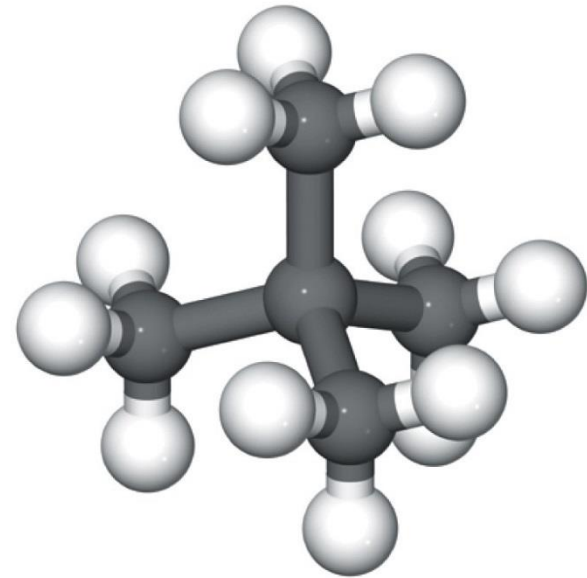
F_2	Gás
Cl_2	Gás
Br_2	Líquido
I_2	Sólido

Forças de London



Pentane, C₅H₁₂

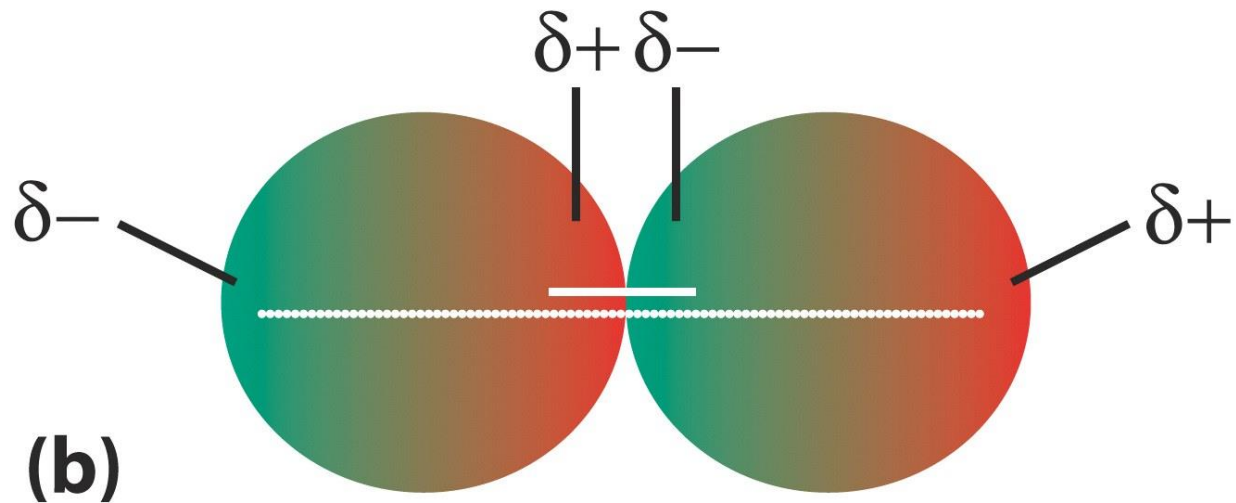
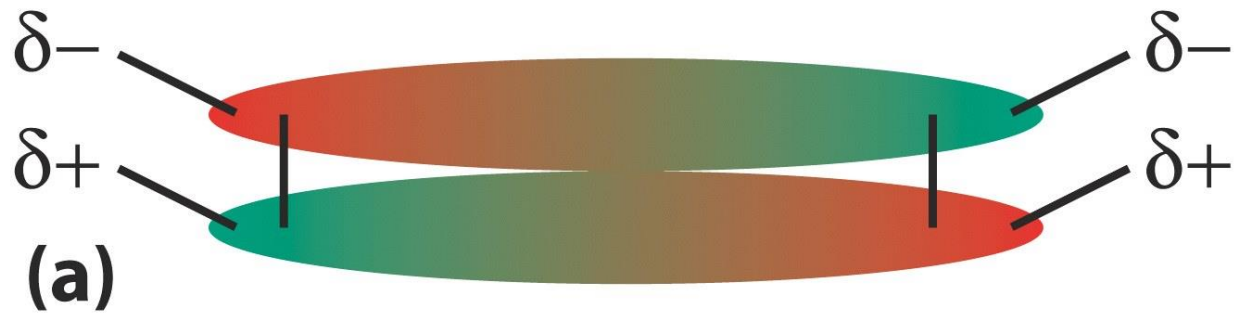
Ponto de ebulição: 36°C



2,2-Dimethylpropane

Ponto de ebulição: 10°C

Forças de London



Pontos de Fusão e Ebulição

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Noble gases		
He	-270 (3.5 K)*	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108
Halogens		
F ₂	-220	-188
Cl ₂	-101	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	114	184
Hydrogen halides		
HF	-93	20
HCl	-114	-85
HBr	-89	-67
HI	-51	-35

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.

* Under pressure.

Pontos de Fusão e Ebulição

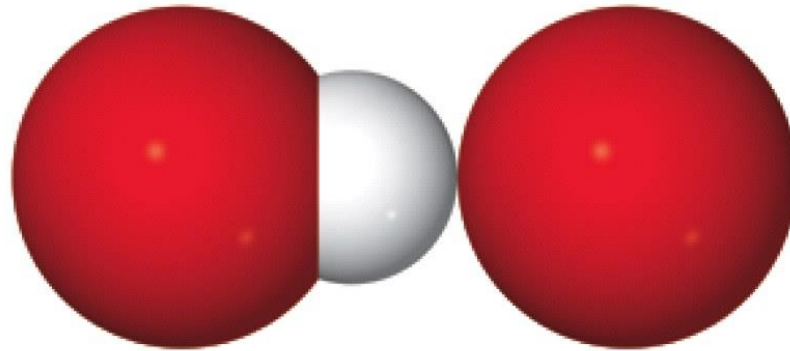
TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Small inorganic species		
H ₂	-259	-253
N ₂	-210	-196
O ₂	-218	-183
H ₂ O	0	100
H ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	—	-78 _s
SO ₂	-76	-10
Organic compounds		
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₆ H ₆	6	80
CH ₃ OH	-94	65
glucose	142	d
sucrose	184 _d	—

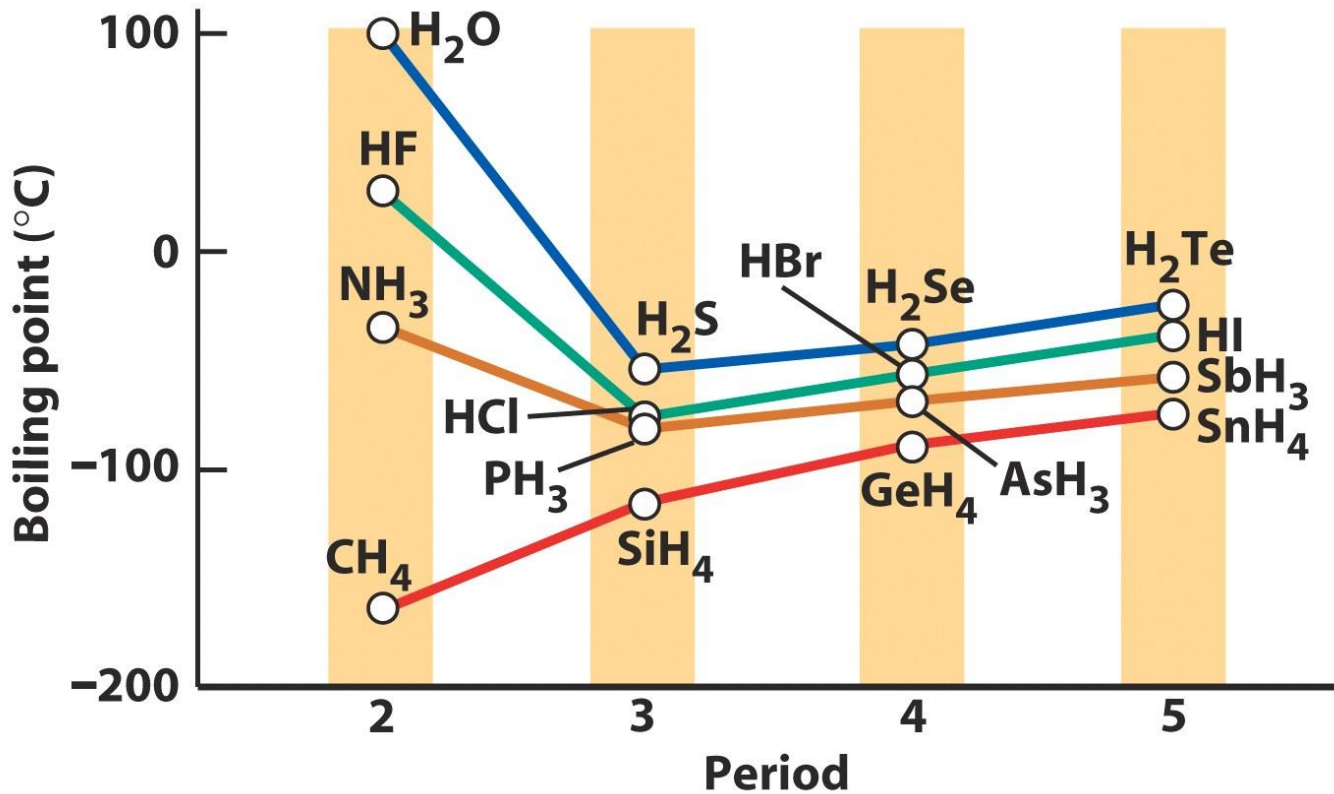
Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.

* Under pressure.

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

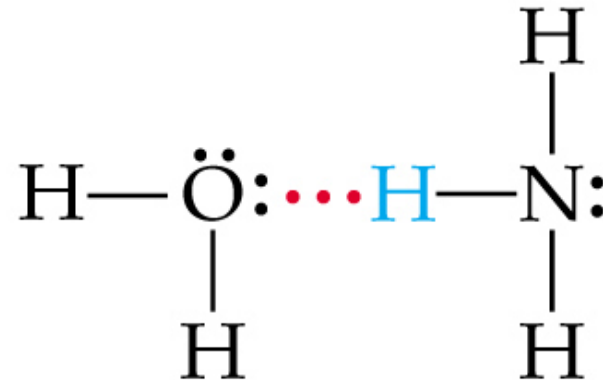
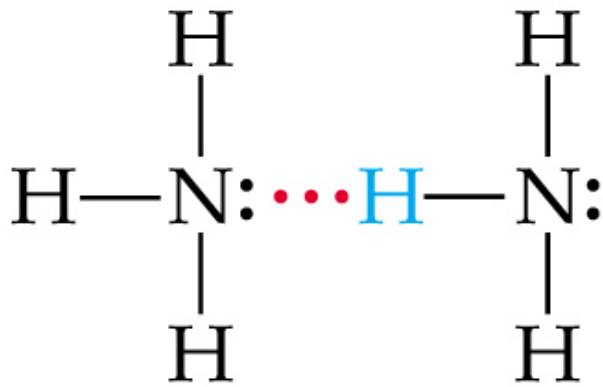
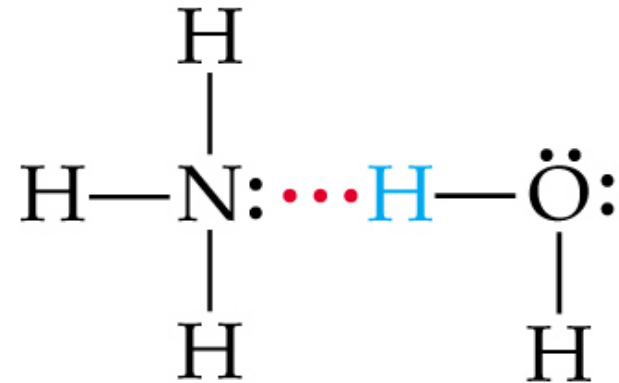
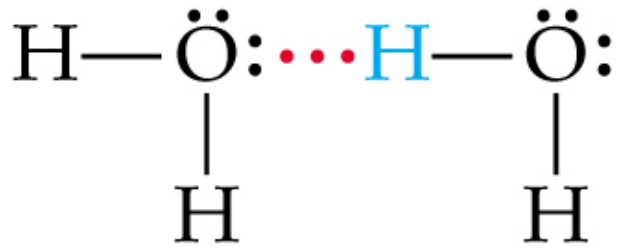


LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

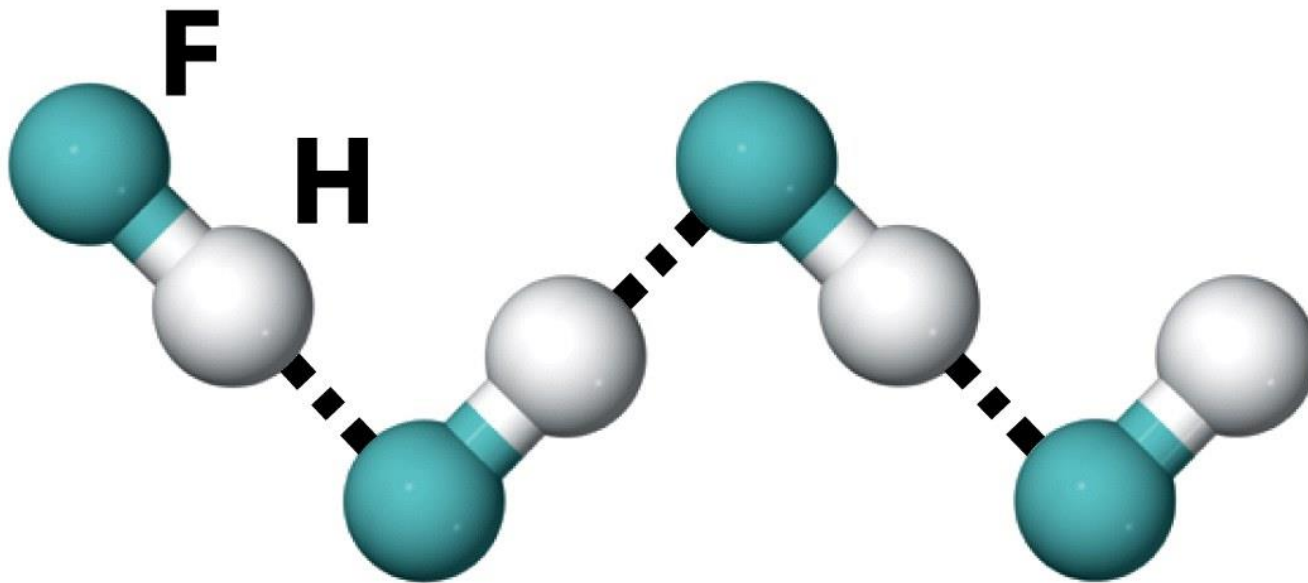


Os pontos de ebulição da maior parte dos hidretos moleculares dos elementos do bloco p mostram um aumento suave com a massa molar em cada grupo. Entretanto, três compostos têm comportamento anormal.

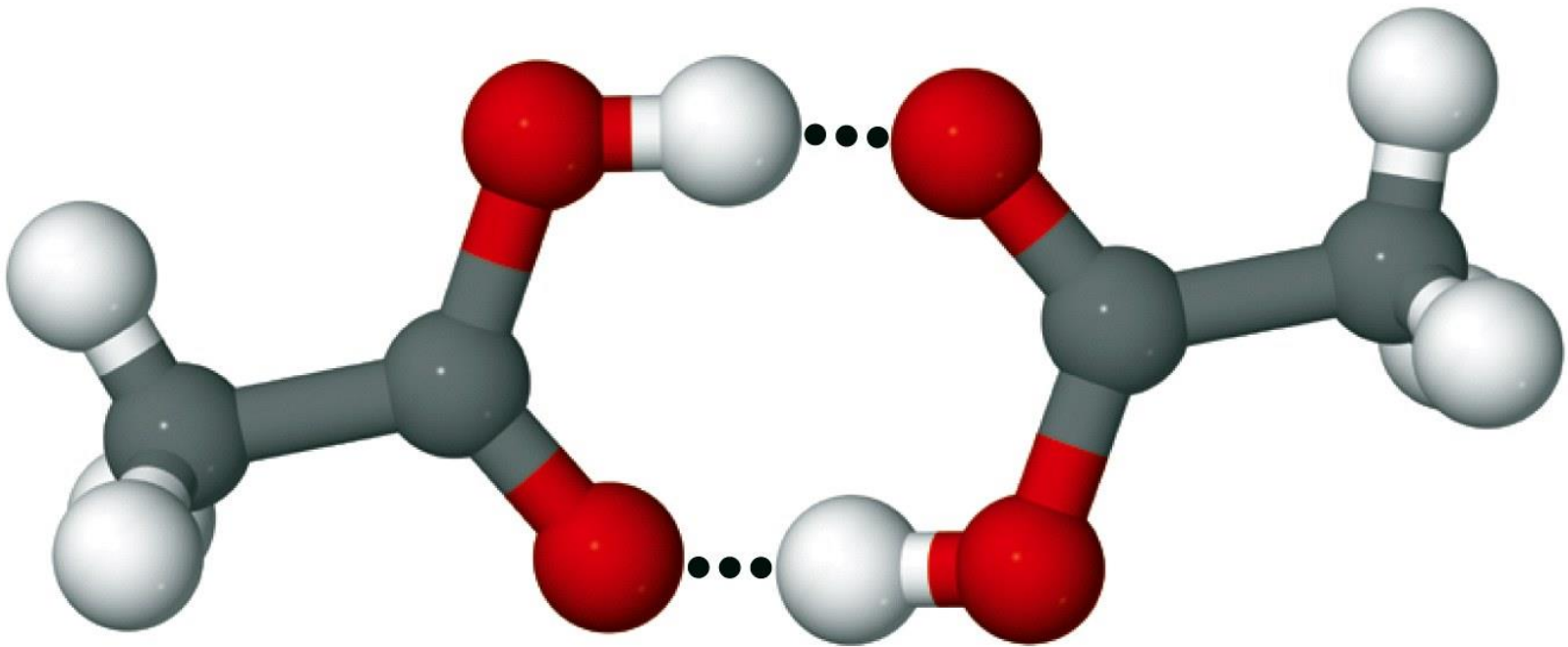
LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO



LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO



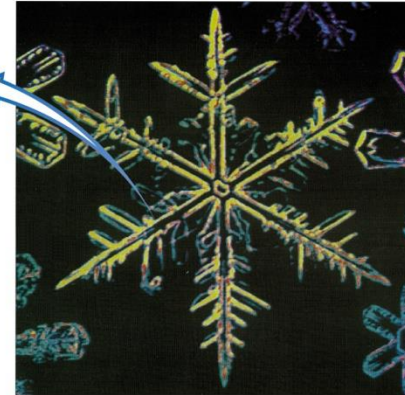
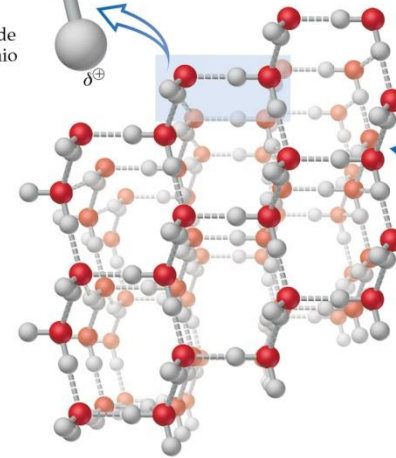
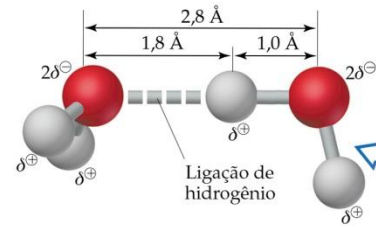
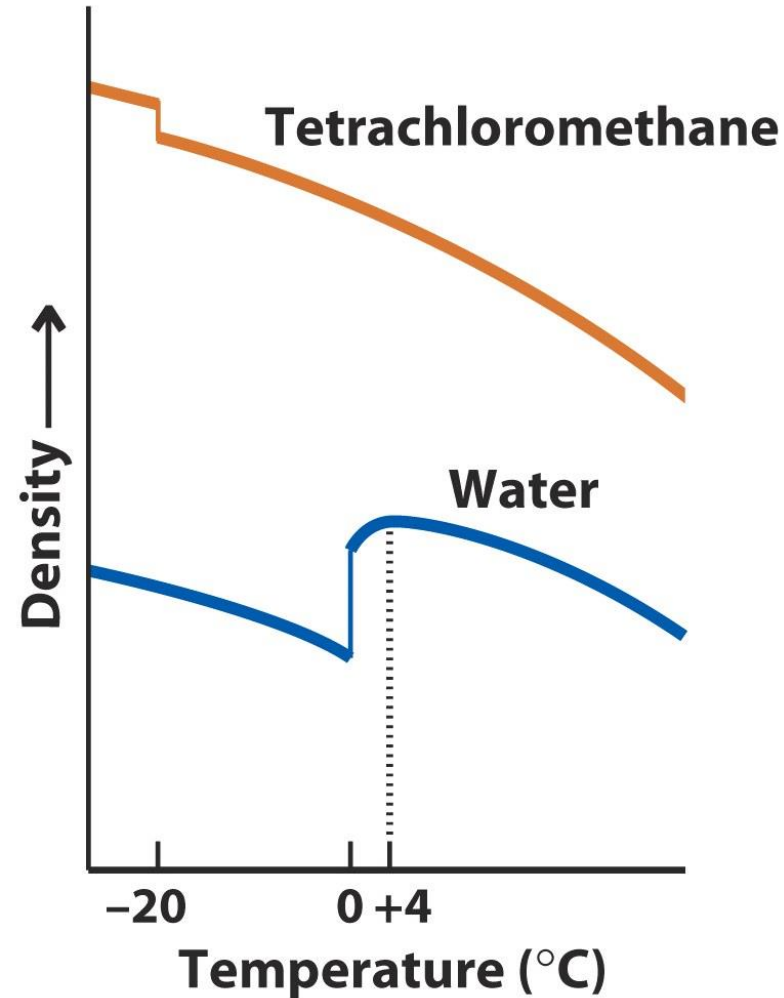
LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO



Dímero do ácido acético

Interações e Estados da Matéria

Por que o gelo flutua sobre a água?

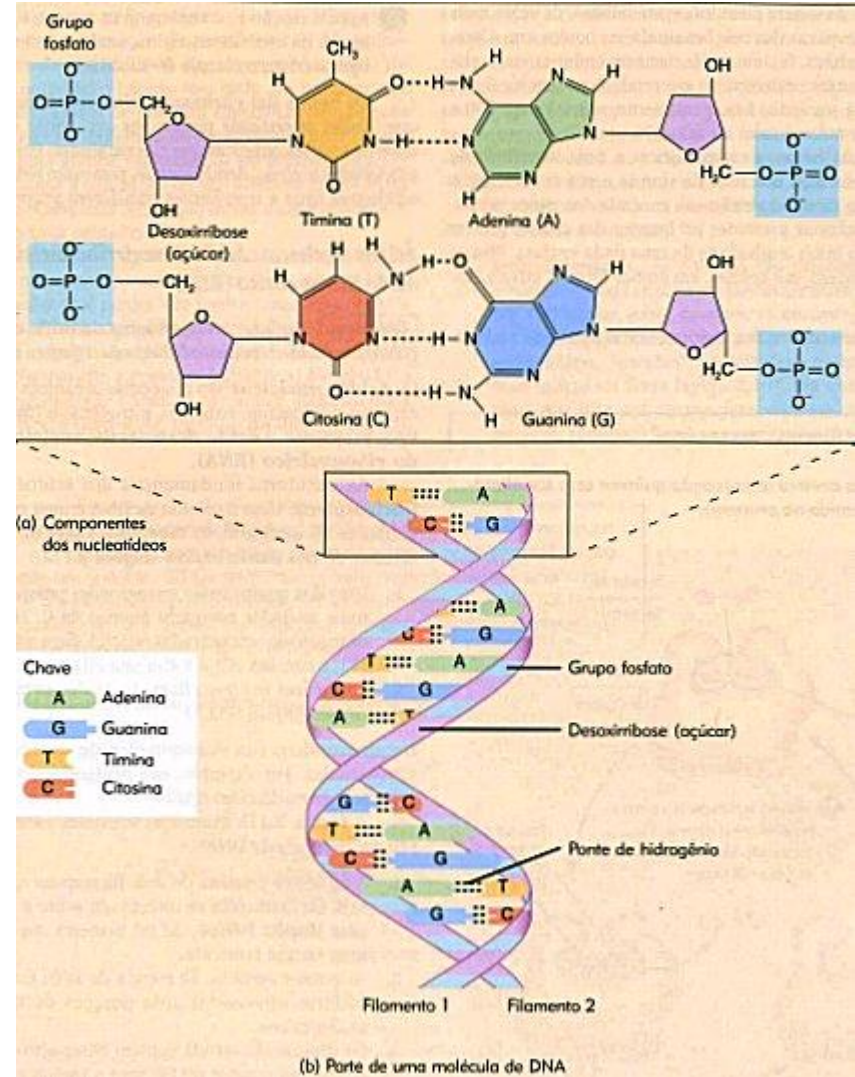
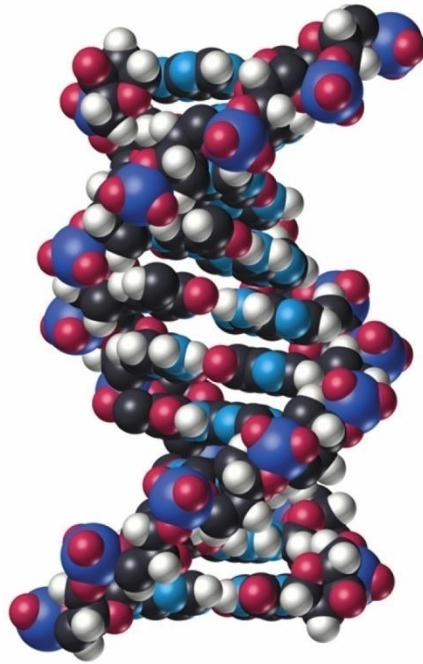
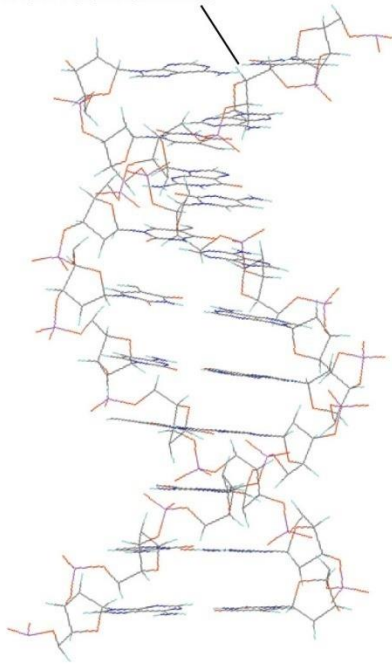


(b)

(c)

Interações e Estados da Matéria

Hydrogen bond
between chains

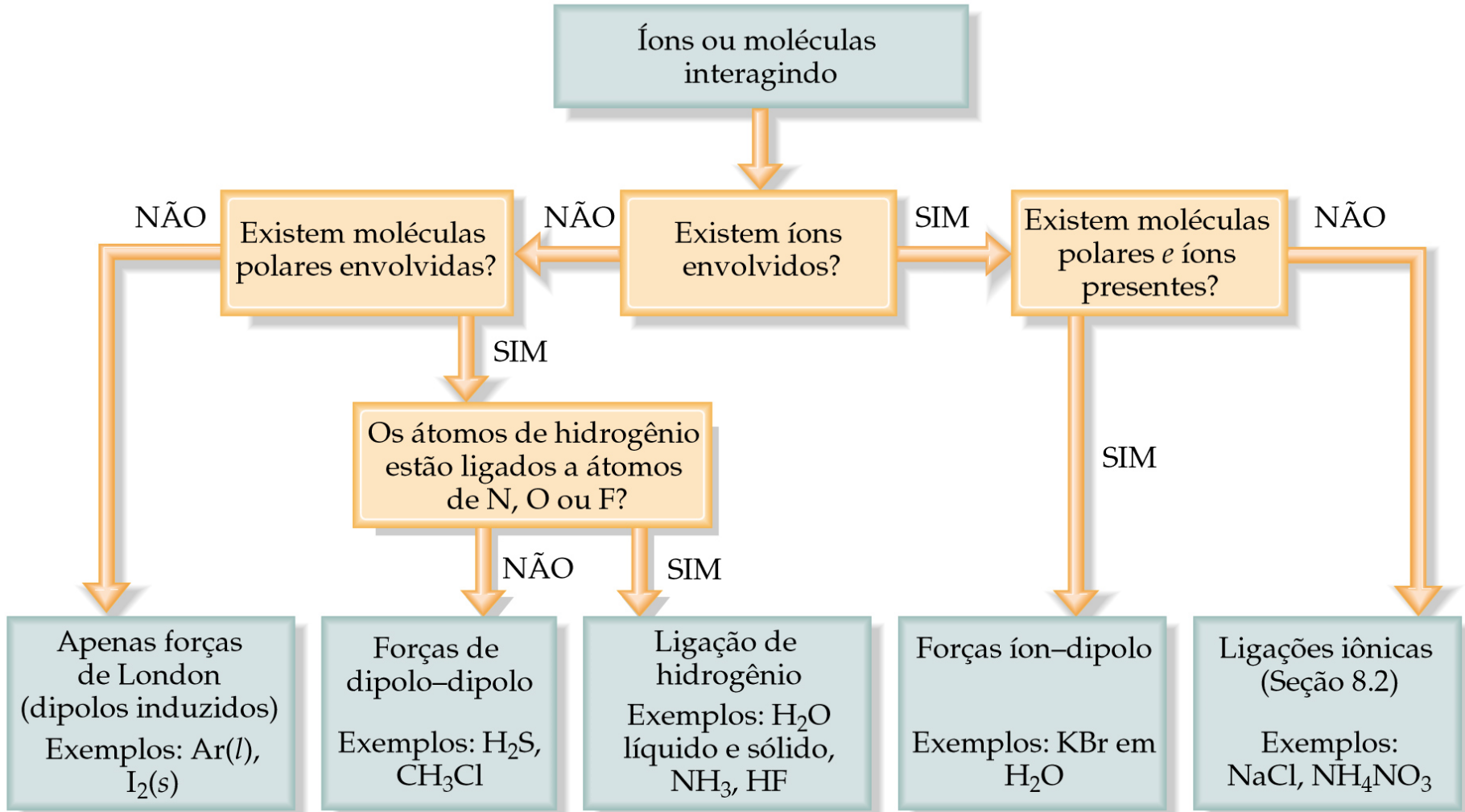


Interações e Estados da Matéria

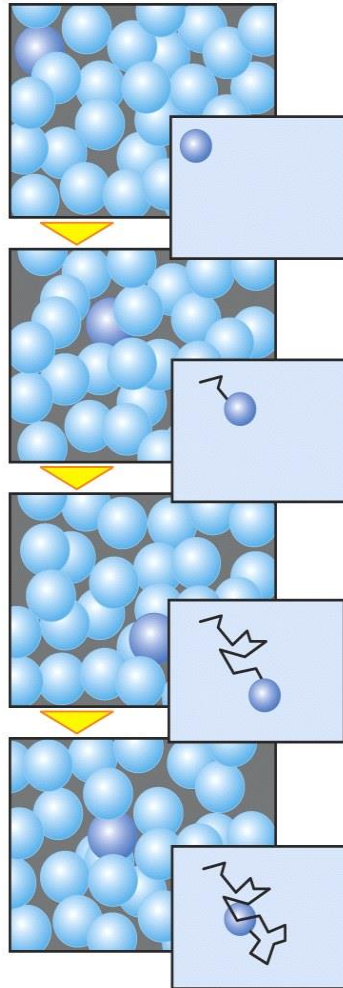
Composto orgânico	Fórmula	Moment o Dipolar (D)	M (g/mol)	PE (°C)	Interação Predominante
Álcool etílico	CH ₃ CH ₂ OH	1,69	46	78	<i>Ligações de H</i>
Acetona	CH ₃ COCH ₃	2,88	58	56	<i>Dipolo-dipolo</i>
Éter etílico	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	1,15	74	35	<i>Dipolo-dipolo e Dipolo Instantâneo-Dipolo Induzido (London)</i>

$$1 \text{ Debye} = D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Interações e Estados da Matéria



ESTRUTURA DOS LÍQUIDOS



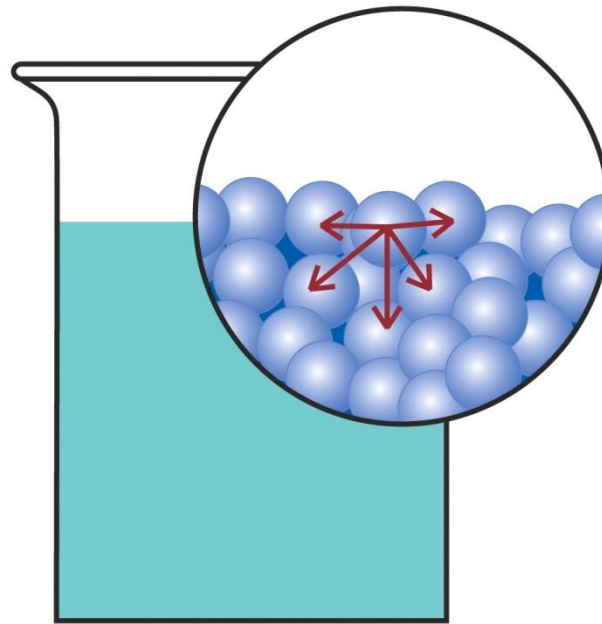
Sólido cristalino: ordem de longo alcance

Líquido: ordem de curto alcance

Interações e Estados da Matéria

Tensão Superficial: é uma medida da resistência do filme que parece cobrir a superfície de um líquido.

Está relacionada à tendência dos líquidos em adquirir formas que minimizem a área de sua superfície.



Tensão Superficial

TABLE 5.3 Surface Tensions of Liquids at 25°C

Liquid	Surface tension, γ (mN·m ⁻¹)
benzene	28.88
carbon tetrachloride	27.0
ethanol	22.8
hexane	18.4
mercury	472
methanol	22.6
water	72.75
	58.0 at
100°C	



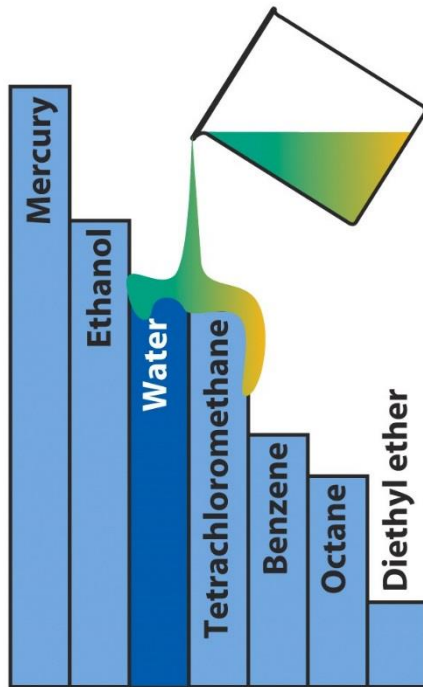
Interações e Estados da Matéria

Tensão Superficial

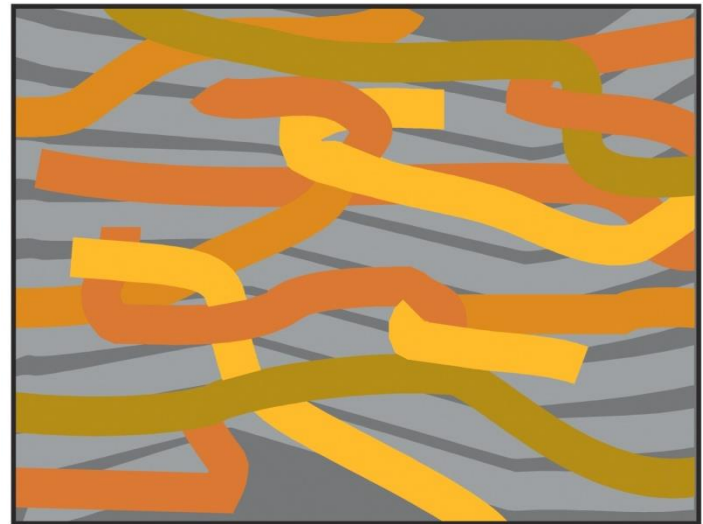


Interações e Estados da Matéria

Viscosidade: é a resistência ao escoamento.



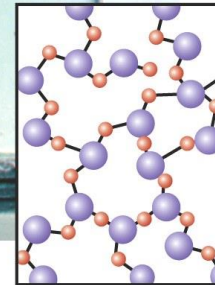
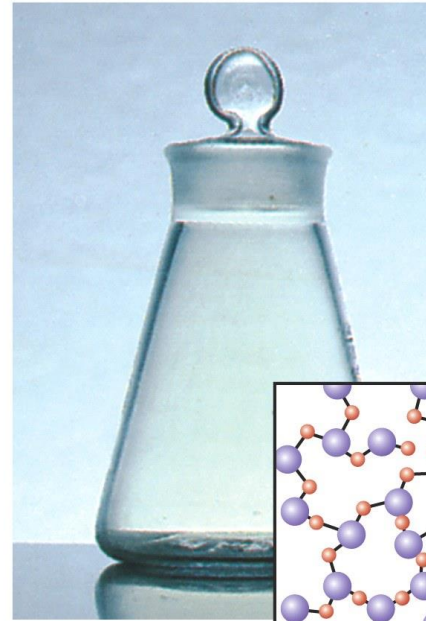
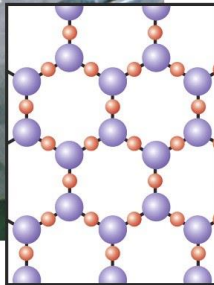
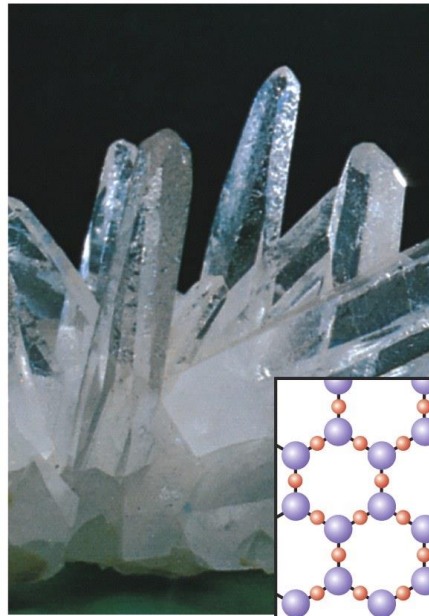
Quando as interações intermoleculares são fortes, elas mantêm as moléculas unidas e restringem seus movimentos.



As moléculas dos hidrocarbonetos oleosos e das graxas são apolares (Forças de London). Cadeias longas que se enrolam como espaguete cozido – movem-se com dificuldades.

Interações e Estados da Matéria

Sólido Cristalino e Sólido Amorfo

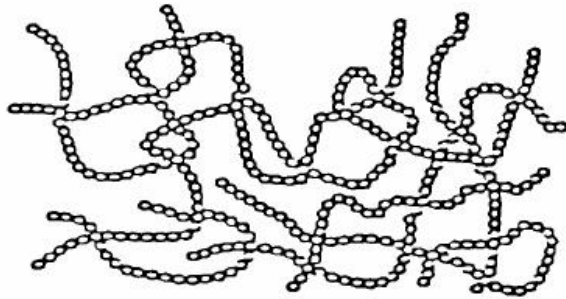


Sólido cristalino: é um sólido no qual os átomos, íons ou moléculas estão em um arranjo ordenado chamado de retículo. Ordem de longo alcance.

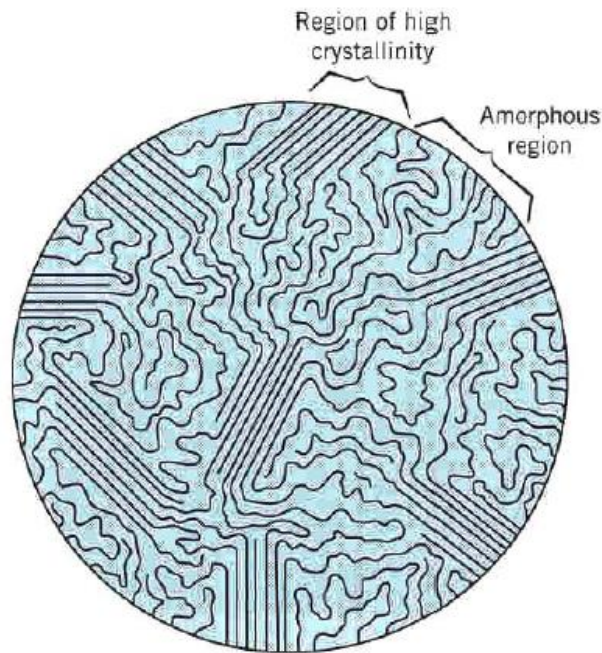
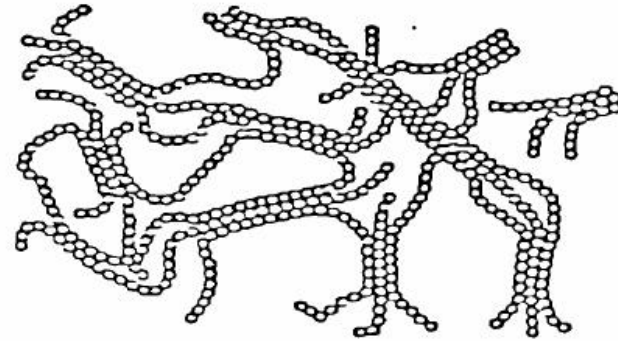
Sólido amorfo: é aquele em que os átomos, íons ou moléculas estão desordenado, como ocorre com a manteiga, a borracha e o vidro.

Microestrutura

100% Amorfo

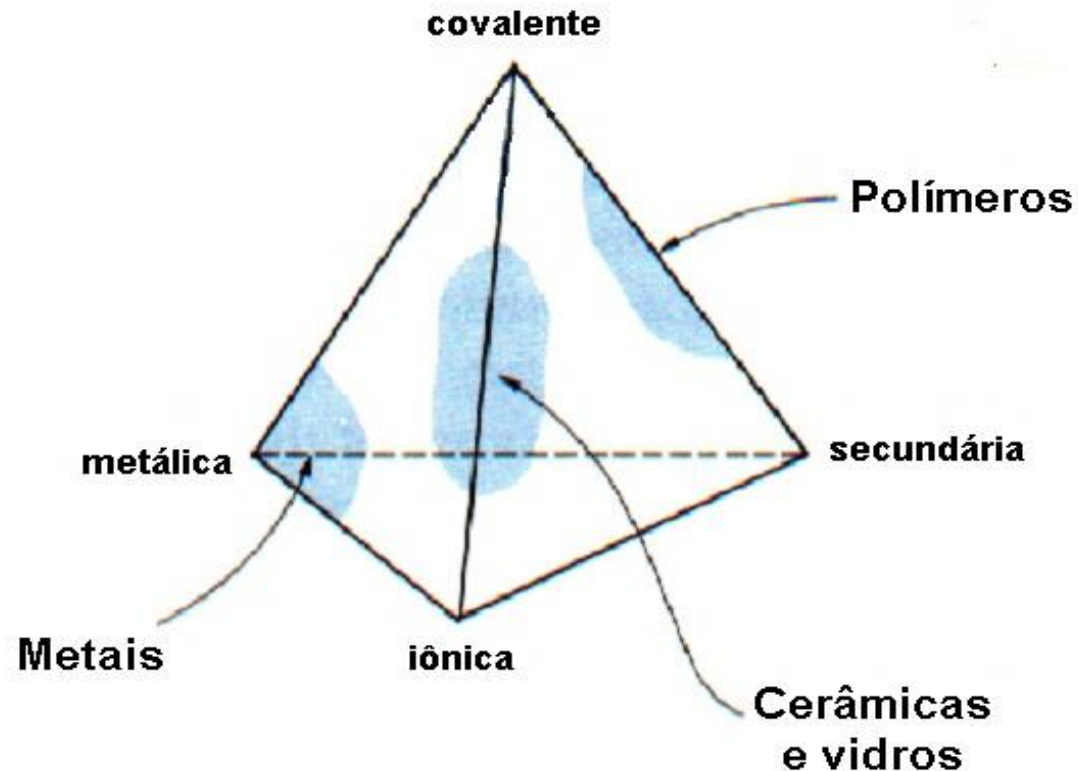


Semi-cristalino



Microestrutura de um polímero semi-cristalino apresentando regiões cristalinas e amorfas.

Materiais Segundo o Tipo de Ligação



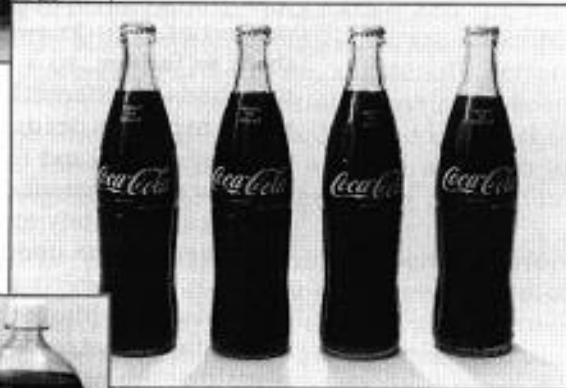
Tetraedro que representa a contribuição relativa dos diferentes tipos de ligação para categorias de Materiais de Engenharia (metais, cerâmicas e polímeros)

Classificação dos Materiais



← Metálicos

Cerâmicos →



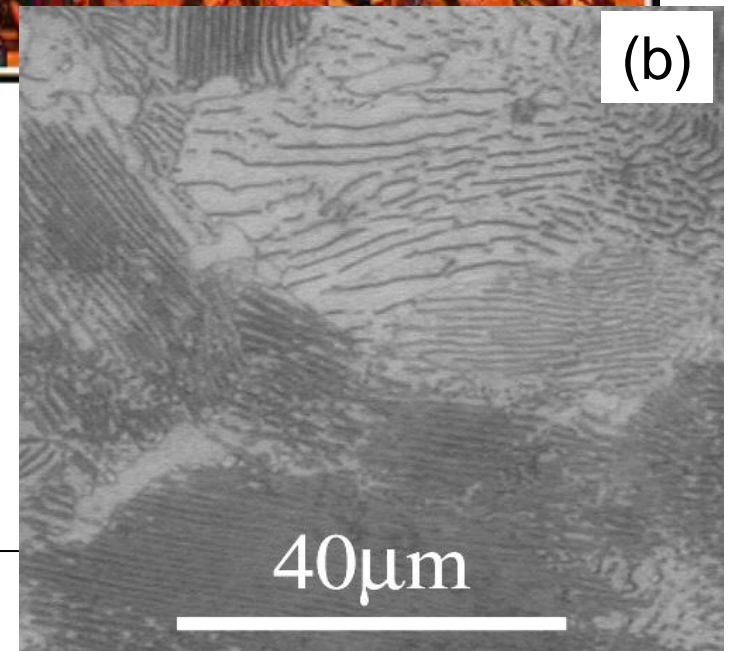
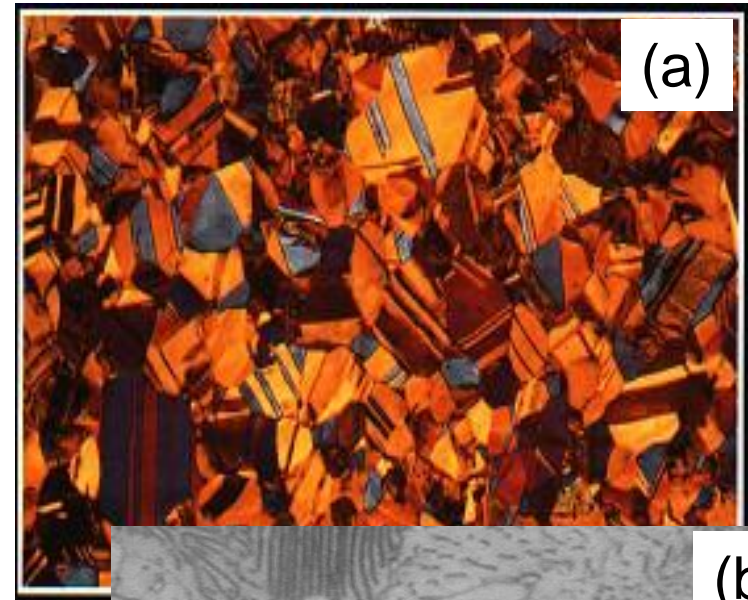
← Poliméricos



- Os materiais podem ser classificados de diversas formas.
- Uma classificação muito utilizada, é baseada na composição:
 - *Metálicos*
 - *Cerâmicos*
 - *Poliméricos*
 - *Compósitos*

Metais

- Composição: combinação de elementos metálicos.
- Grande número de elétrons livres.
- Muitas propriedades estão relacionadas a esses elétrons livres.
- Propriedades gerais :
 - Resistência mecânica de moderada a alta.
 - Moderada plasticidade.
 - Alta tenacidade.
 - Opacos.
 - Bons condutores elétricos e térmicos.

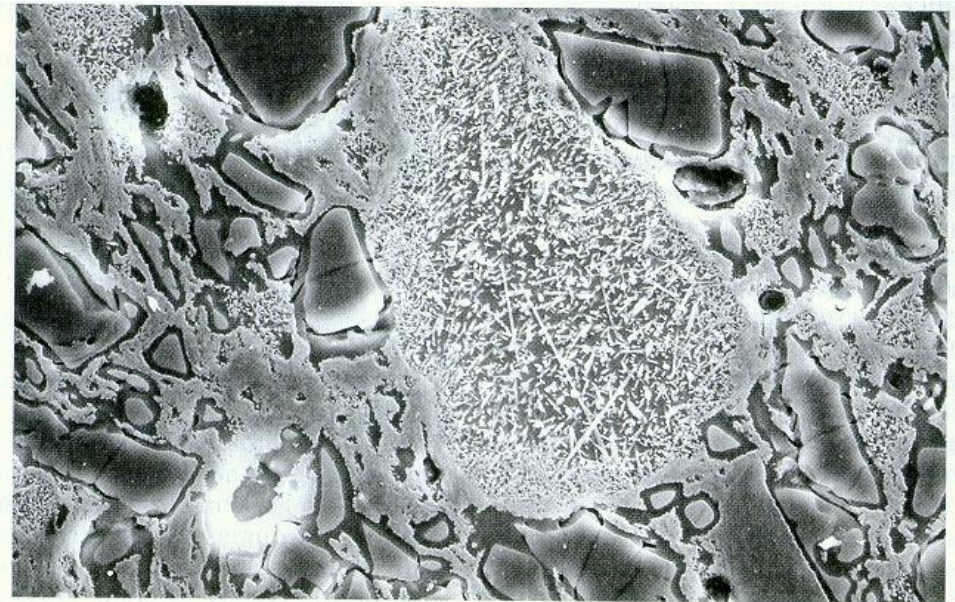


(a) Micrografia óptica de um latão policristalino;

(b) micrografia óptica (luz refletida) de um aço hipoeutetóide, mostrando perlita grossa

Cerâmicas

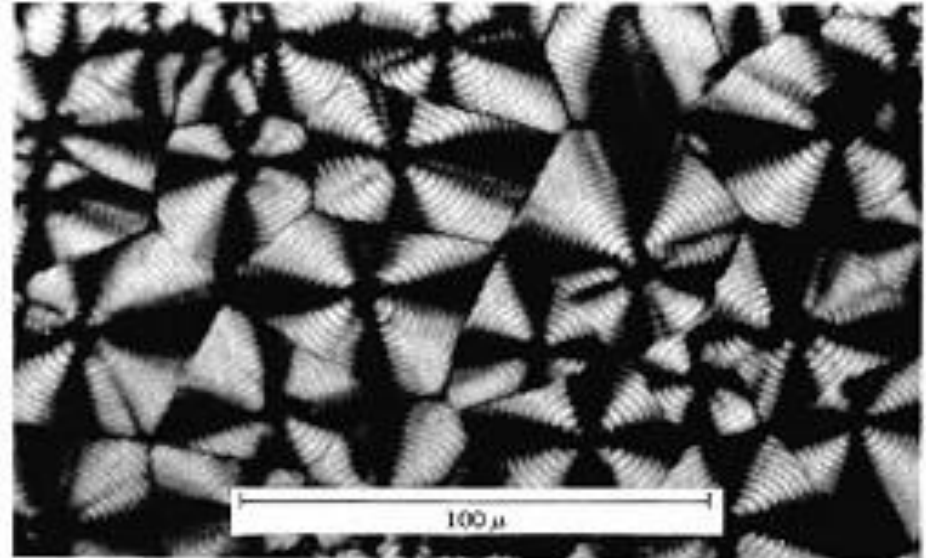
- Composição : combinação de elementos metálicos e não-metálicos (óxidos, carbetos e nitretos).
- Tipos de ligações
 - Caráter misto, iônico-covalente
- Tipos de materiais :
 - Cerâmicas tradicionais.
 - Cerâmicas de alto desempenho.
 - Vidros e vitro-cerâmicas.
 - Cimentos
- Propriedades gerais :
 - Isolantes térmicos e elétricos.
 - Refratários.
 - Inércia química.
 - Corpos duros e frágeis.



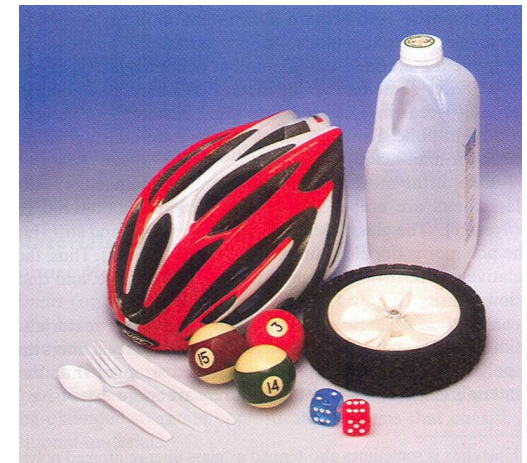
Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de porcelana calcinada (atacada por HF a 5°C durante 15s)

Polímeros

- Composição : compostos orgânicos
 - Carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos, tais como nitrogênio, enxofre e cloro.
- Compostos de massas moleculares muito grandes (macro-moléculas).
- Tipos de materiais :
 - Termoplásticos.
 - Termorígidos.
 - Elastômeros.
- Propriedades gerais :
 - Baixa densidade.
 - Flexibilidade e facilidade de conformação.
 - Tenacidade.
 - Geralmente pouco resistentes a altas temperaturas.



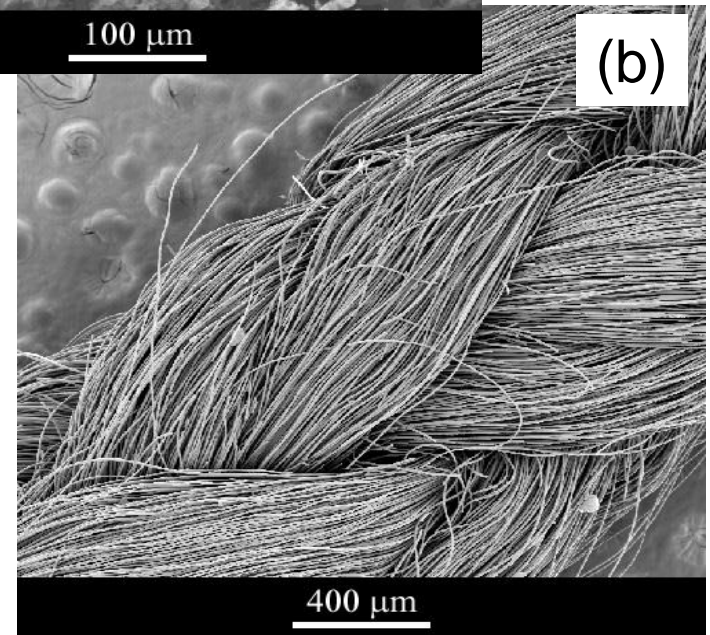
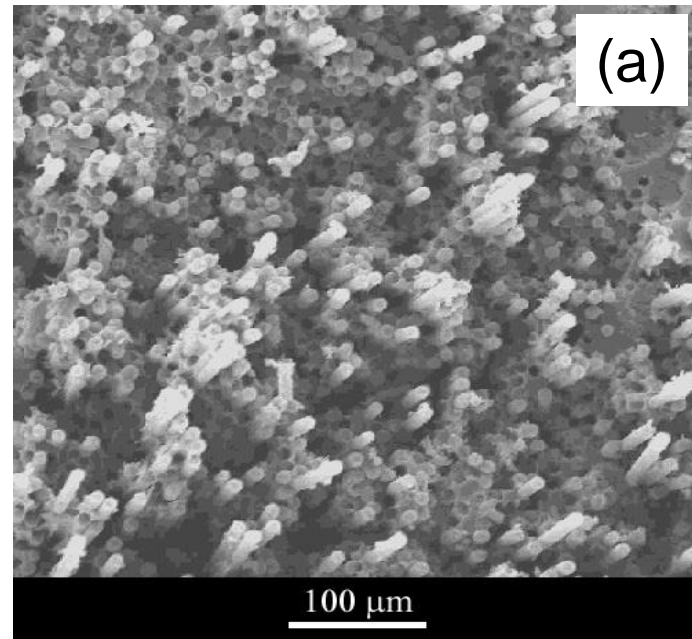
Micrografia óptica de transmissão (usando luz polarizada cruzada) mostrando a estrutura esferulítica de um polietileno.



Compósitos

- Constituídos por mais de um tipo de material:
 - Matriz
 - Reforçador
- Projetados para apresentar as melhores características de cada um dos materiais envolvidos.
- Exemplos:
 - Produtos fabricados em “fibras de vidro” (“fiberglass”) → são constituídos por fibras de um material cerâmico (vidro) reforçando uma matriz de material polimérico.

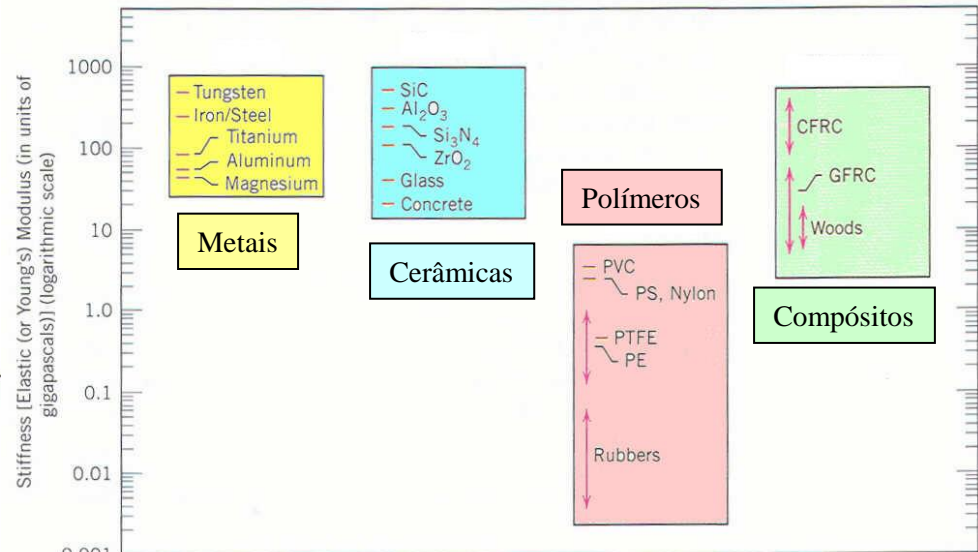
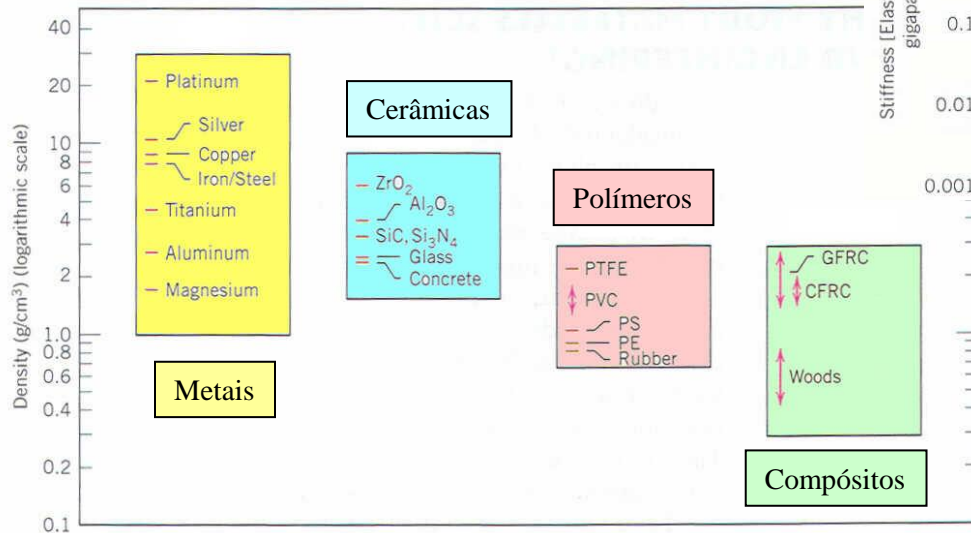
Dois micrografias eletrônicas de varreduras de:
(a) superfície de fratura de um compósito de matriz polimérica com reforço de fibras de carbono;
(b) fibras de carbono trançadas, usadas em compósitos de matriz polimérica.



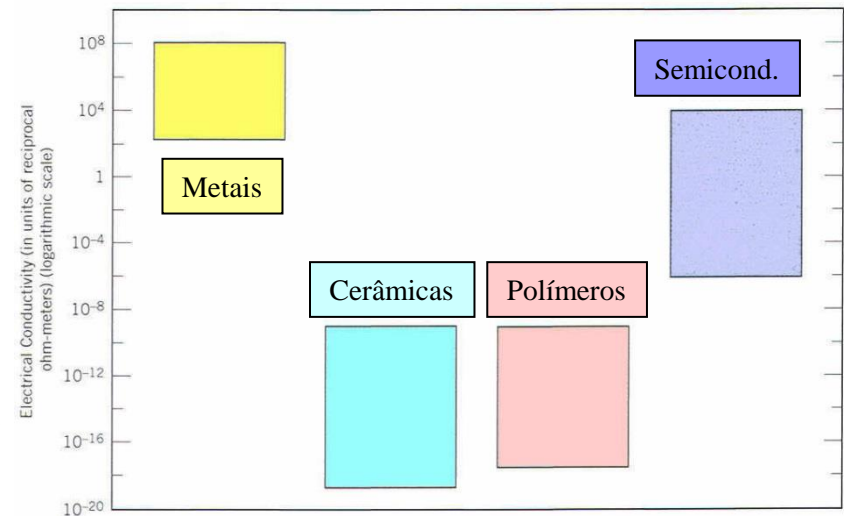
Comparação entre valores de algumas propriedades em diferentes materiais

Módulo de Young

Densidade



Condutividade Elétrica





What is Supramolecular Chemistry ?

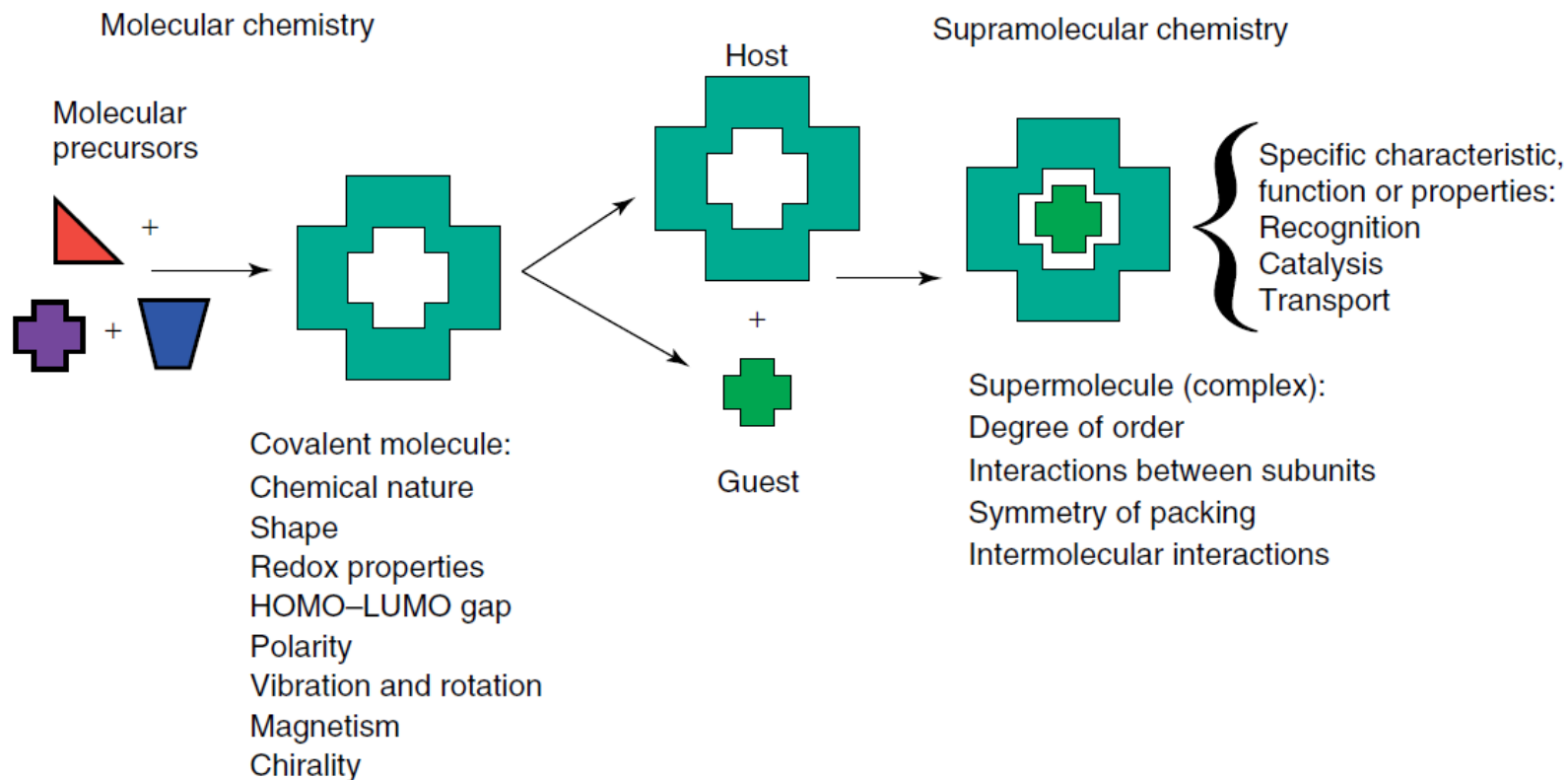
“Supramolecular chemistry is the chemistry of the intermolecular bond, covering the structures and functions of the entities formed by the association of two or more chemical species”

J.-M- Lehn

“Supramolecular chemistry is defined as chemistry ‘beyond the Molecule’, as chemistry of tailor shaped inter-molecular interaction.”

F. Vögtle

Supramolecular Chemistry



Emil Fischer: The Lock & Key

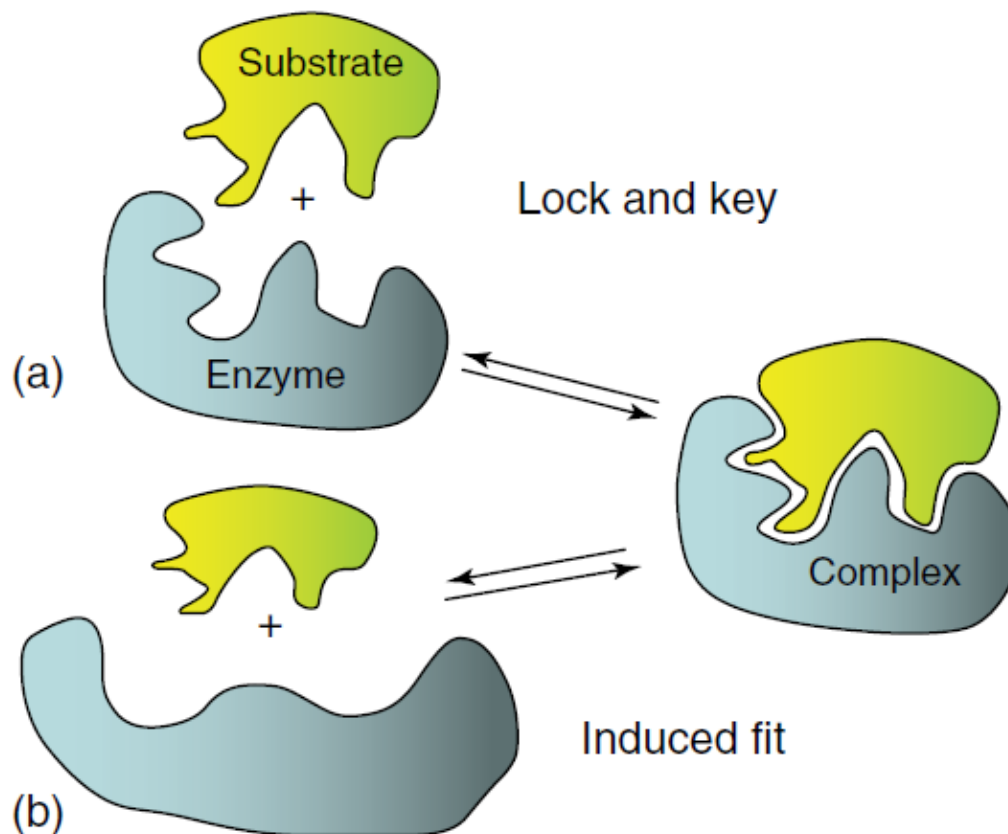
1894: Recognized even before molecular structure was well understood that shape matters.

In order for two species to interact in a specific fashion, they must have *complementary* shape & chemistry like a key fitting into a lock.

Wins Nobel Prize in 1902.



Supramolecular Chemistry



Supramolecular Chemistry

Terminology:

HOST
ligand
enzyme
receptor
receptor
antibody

GUEST
metal
substrate
substrate
drug
antigen

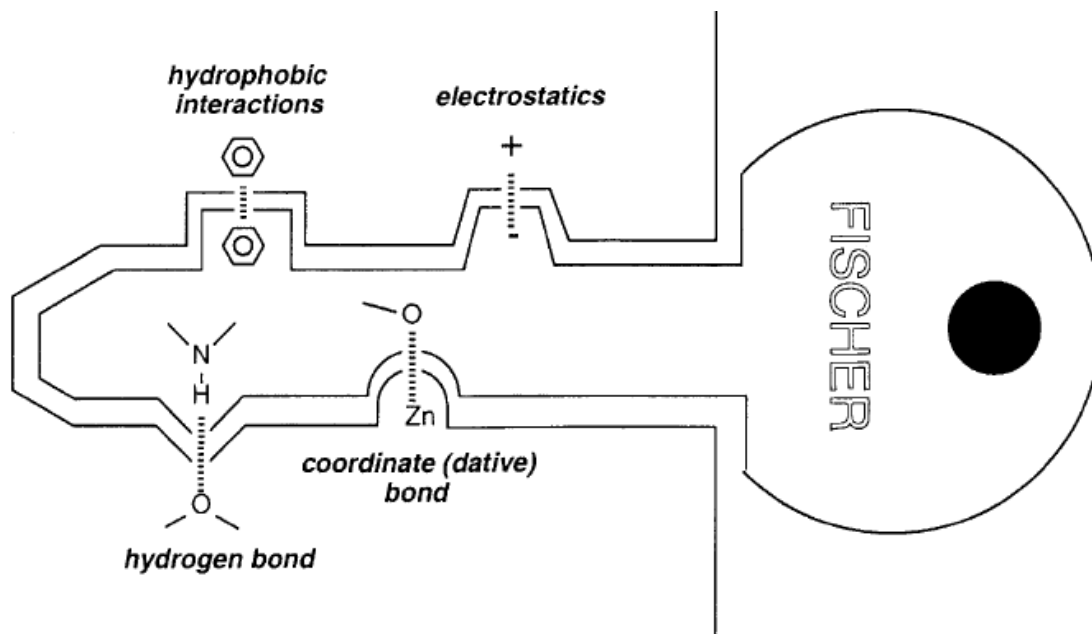


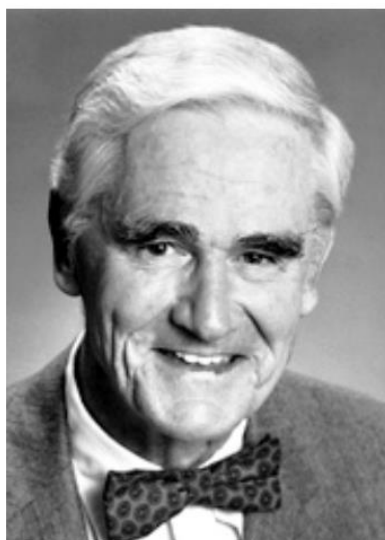
Fig. 1.2 The lock and key principle: receptor sites in the host (lock) are complementary to the guest (key) (see Section 1. 2 for a discussion of these forces in more detail).

1756 — Axel Cronstedt: description of “boiling stone” (zeolite) 1774 — Benjamin Franklin: spreading of oil on water
1778 — Joseph Priestly: “anomalous ice”
1810 — Sir Humphrey Davy: discovery of chlorine hydrate
1818 — Jeremias Benjamin Richters: particle size explanation for the color of “drinkable gold”; colloidal gold known since antiquity (e.g., Lycurgus cup, fourth century AD)
1823 — Michael Faraday: formula of chlorine hydrate
1841 — C. Schafhaütl: study of graphite intercalates 1849 — F. Woehler: β -quinol H₂S clathrate
1891 — Villiers and Hebd: cyclodextrin inclusion compounds
1891 — Agnes Pockles: the first surface balance, leading to the development of the Langmuir trough and the Langmuir – Blodgett technique
1893 — Alfred Werner: coordination chemistry
1894 — Emil Fischer: *lock-and-key* concept
1906 — Paul Ehrlich: introduction of the concept of a *receptor*
1937 — K. L. Wolf: the term *U' bermolekule* is coined to describe organized entities arising from the association of coordinatively saturated species (e.g., the acetic acid dimer)
1939 — Linus Pauling: hydrogen bonds are included in the groundbreaking book *The Nature of the Chemical Bond*
1940 — M. F. Bengen: urea channel inclusion compounds
1945 — H. M. Powell: X-ray crystal structures of β -quinol inclusion compounds; the term “clathrate” is introduced to describe compounds where one component is enclosed within the framework of another
1949 — Brown and Farthing: synthesis of [2.2]paracyclophane
1953 — Watson and Crick: structure of DNA
1956 — Dorothy Crowfoot Hodgkin: X-ray crystal structure of vitamin B₁₂
1958 — Daniel Koshland: induced fit model
1959 — Donald Cram: attempted synthesis of cyclophane charge-transfer complexes with (NC)₂C=C(CN)₂
1961 — N. F. Curtis: first Schiff's base macrocycle from acetone and ethylene diamine
1964 — Busch and Jaeger: Schiff's base macrocycles
1965 — Olga Kennard and J. D. Bernal: The Cambridge Structural Database
1962 — von Hippel: birth of crystal engineering
1967 — Charles Pedersen: crown ethers
1968 — Park and Simmons: *Katapinand* anion hosts
1968 — F. Toda: “wheel and axel” inclusion compound hosts 1969 — Jean-Marie Lehn: synthesis of the first cryptands
1969 — Jerry Atwood: liquid clathrates from alkyl aluminum salts
1969 — Ron Breslow: catalysis by cyclodextrins
1971 — G. M. J. Schmidt: topochemistry
1973 — Donald Cram: spherand hosts produced to test the importance of preorganization
1978 — Jean-Marie Lehn: introduction of the term “supramolecular chemistry,” defined as the “chemistry of molecular assemblies and of the intermolecular bond”
1976 — Deliberate clathrate design strategies; “hexahosts” D. D. MacNicol and later in 1982 “coordinatoclathrates” E. Weber
1979 — Gokel and Okahara: development of the lariat ethers as a subclass of host
1981 — Voigtle and Weber: podand hosts and development of nomenclature
1986 — A. P. de Silva: fluorescent sensing of alkali metal ions by crown ether derivatives
1987 — Award of the Nobel prize for Chemistry to Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn, and Charles J. Pedersen for their work in supramolecular chemistry
1989 — G. M. Whitesides: self-assembled thiol monolayers on gold
1989 — R. Robson: 3D coordination polymers based on rod-like linkers
1991 — G. M. Whitesides: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures
1994 — M. Brust: synthesis of thiol-stabilized gold nanoparticles
1995 — O. M. Yaghi: first MOF; key coordination polymer papers by M. J. Zaworotko and J. S. Moore
1995 — G. Desiraju: supramolecular synthon approach to crystal engineering
1996 — Atwood, Davies, MacNicol, and Voigtle: publication of *Comprehensive Supramolecular Chemistry* containing contributions from many key groups and summarizing the development and state of the art
1996 — J. K. M. Sanders: the first example of a dynamic combinatorial chemistry system
1998 — Rowan and Nolte: helical supramolecular polymers from self-assembly
1999 — J. F. Stoddart: molecular electronics based on interlocked molecules
2004 — J. F. Stoddart: the first discrete Borromean-linked molecule, a landmark in topological synthesis



The Nobel Prize in Chemistry 1987

"for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity"



Donald J. Cram

🕒 1/3 of the prize

USA

University of California
Los Angeles, CA, USA

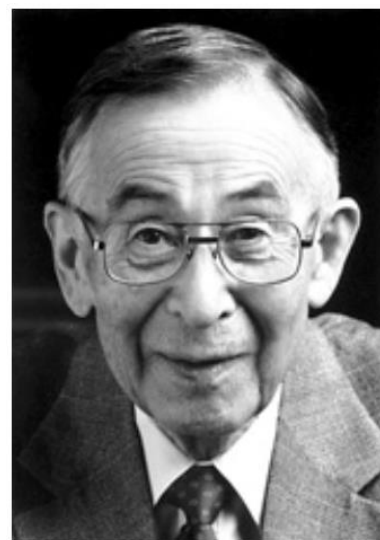


Jean-Marie Lehn

🕒 1/3 of the prize

France

Université Louis Pasteur
Strasbourg, France;
Collège de France
Paris, France

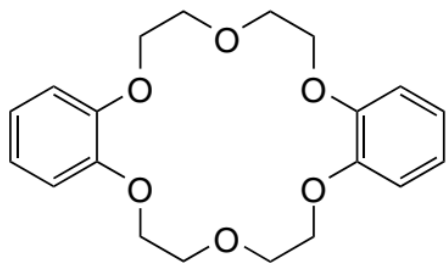


Charles J. Pedersen

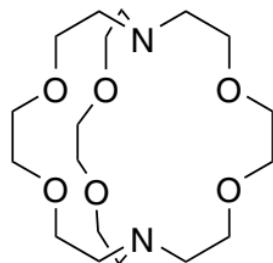
🕒 1/3 of the prize

USA

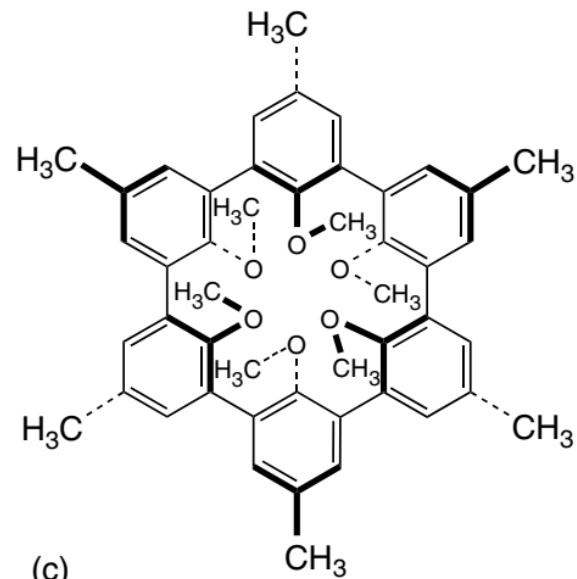
Du Pont
Wilmington, DE, USA



(a)



(b)



(c)

Early developments in supramolecular chemistry: (a) crown ether (Pedersen) (b) cryptand (Lehn) (c) spherands (Cram).

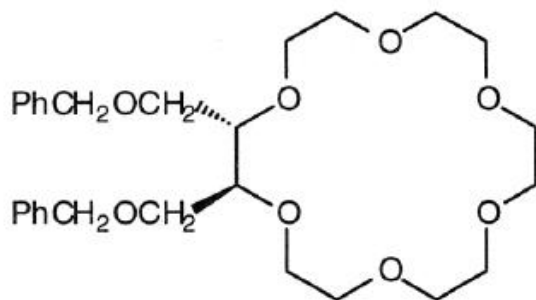
Spherands

Donald Cram

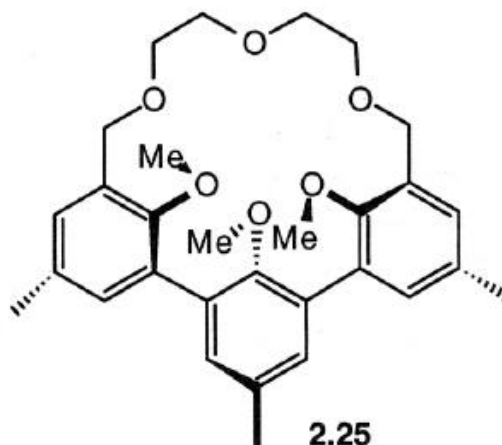
Pré-Organização

Spherand stability constants (M^{-1}) at 25°C in $CDCl_3$ saturated with D_2O

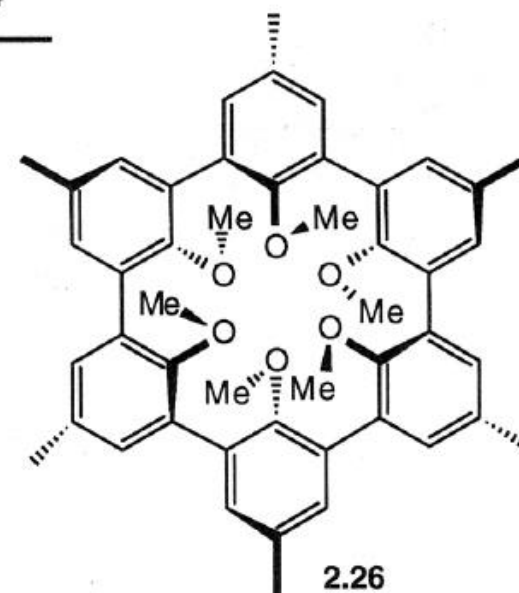
Host	Li^+	Na^+
2.24	4.1×10^4	1.4×10^6
2.25	1.9×10^5	8.7×10^8
2.26	$>7 \times 10^{16}$	1.2×10^{14}



2.24

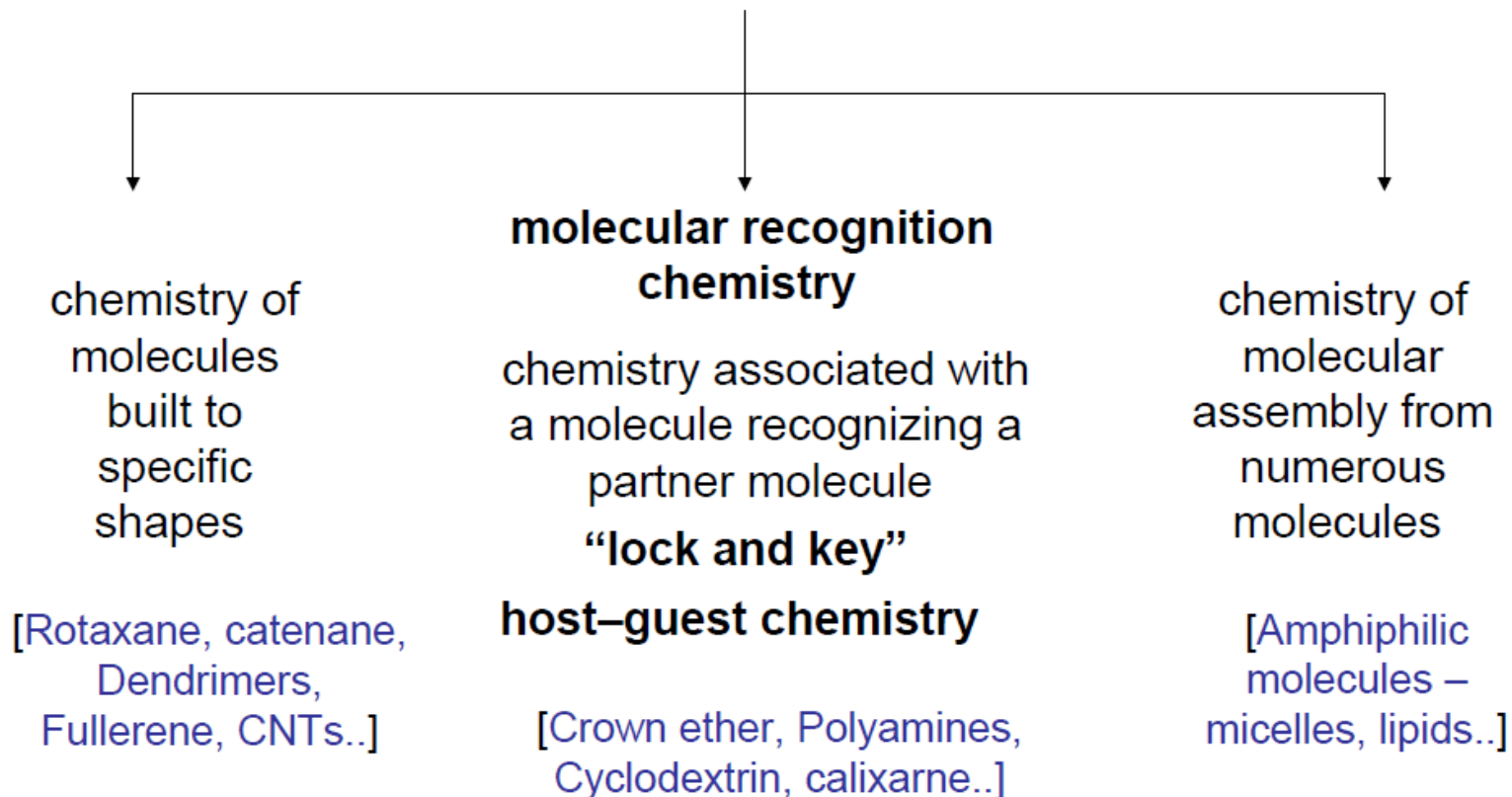


2.25



2.26

Classification of Supramolecules



Molecular recognition chemistry (host-guest chemistry) + chemistry of molecular assemblies + chemistry of molecular associations → “supramolecular chemistry”

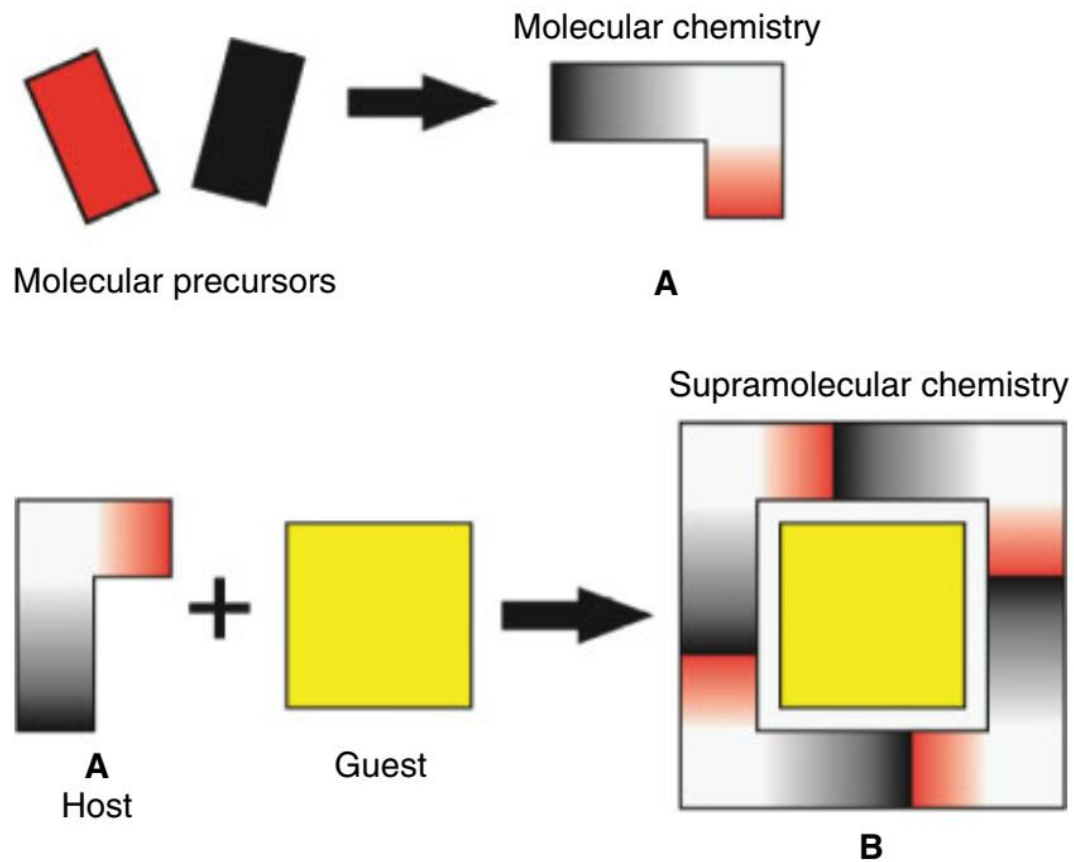
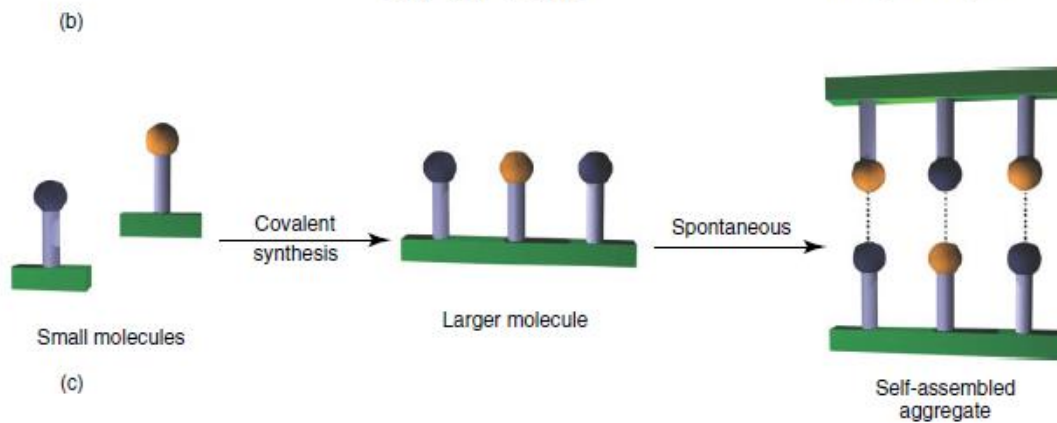
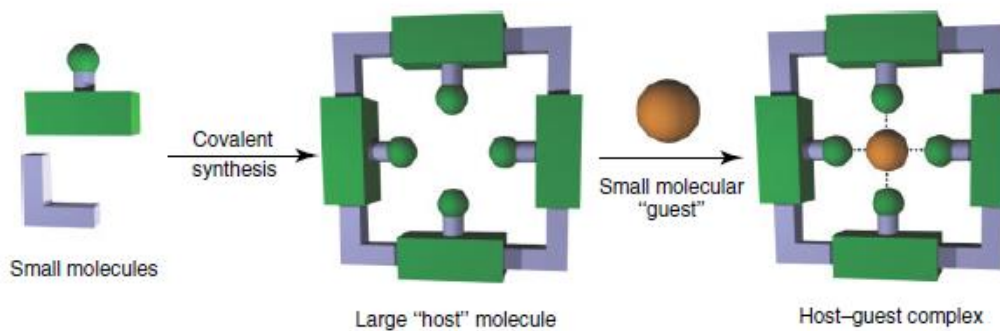
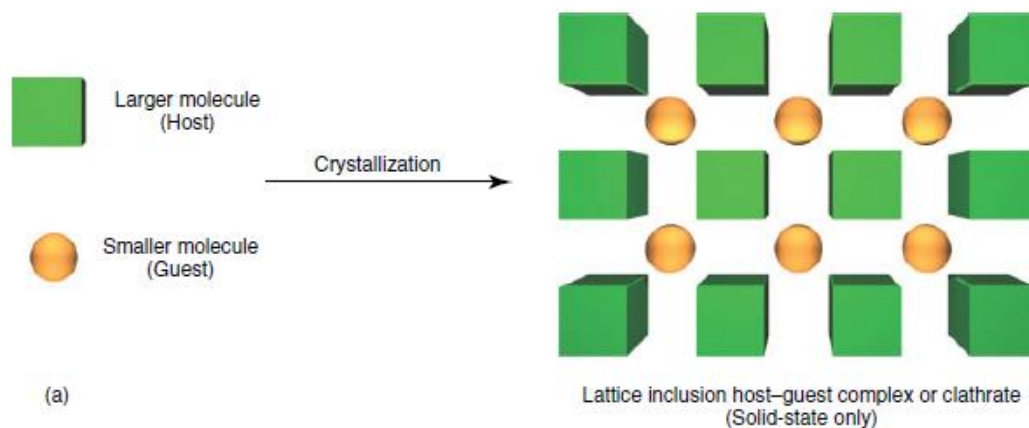


Figure 1 An illustration of molecular versus supramolecular chemistry.



Supramolecular Chemistry

- **Where did it come from?**

Inspired from biology and built on the shoulders of traditional synthetic organic/inorganic chemistry.

- **Why does it deserve to be a field of study all its own?**

The next logical step in synthetic chemistry; understanding and interface with the biological world; nanotechnology

The Nobel Prize in Chemistry 2016

The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the Nobel Prize in Chemistry 2016 to

Jean-Pierre Sauvage

University of Strasbourg, France

Sir J. Fraser Stoddart

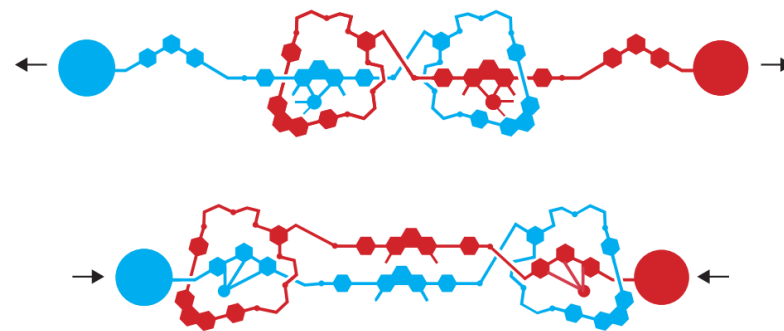
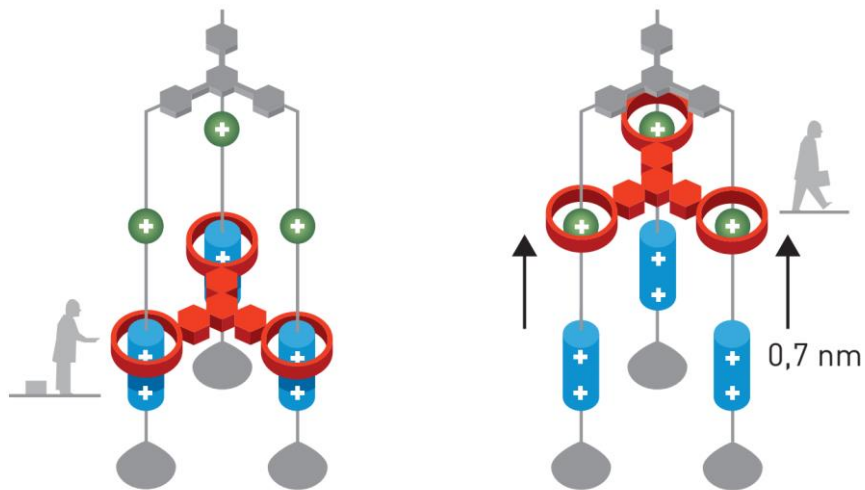
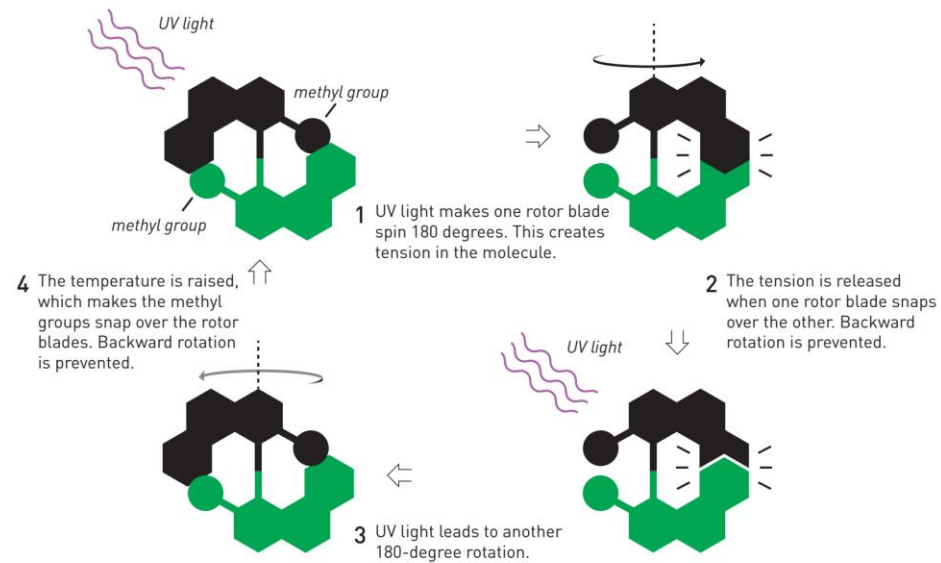
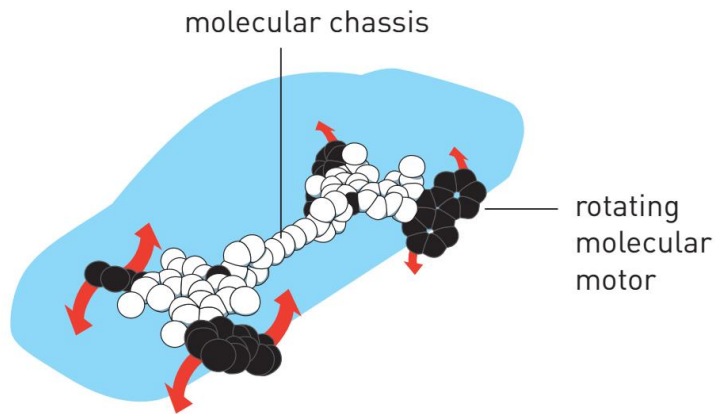
Northwestern University, Evanston, IL, USA

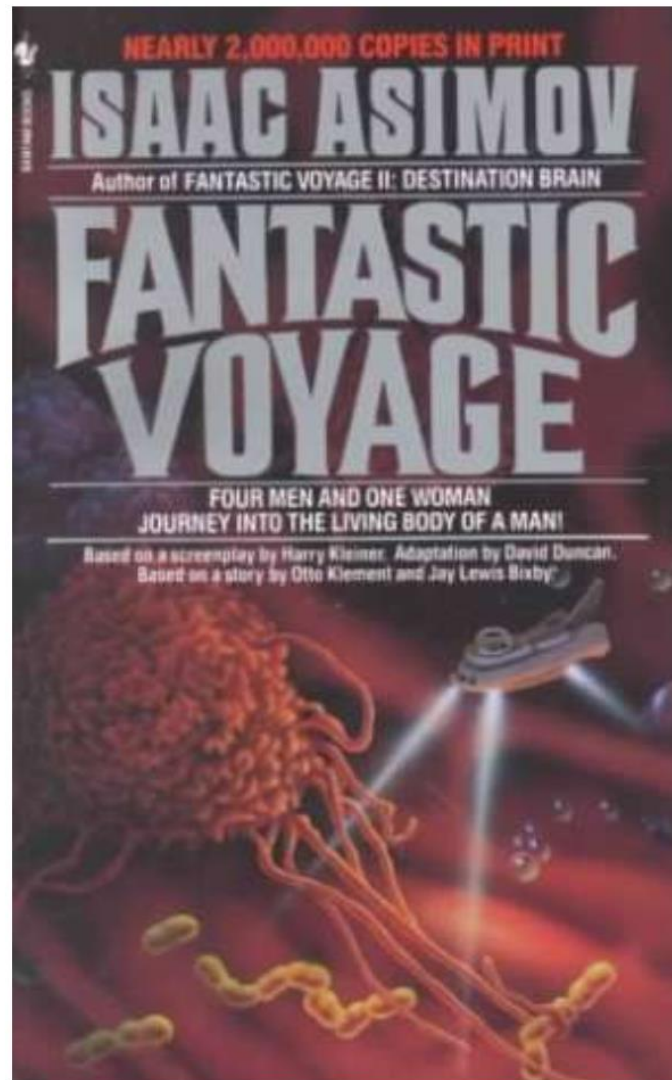
Bernard L. Feringa

University of Groningen, the Netherlands

“for the design and synthesis of molecular machines”

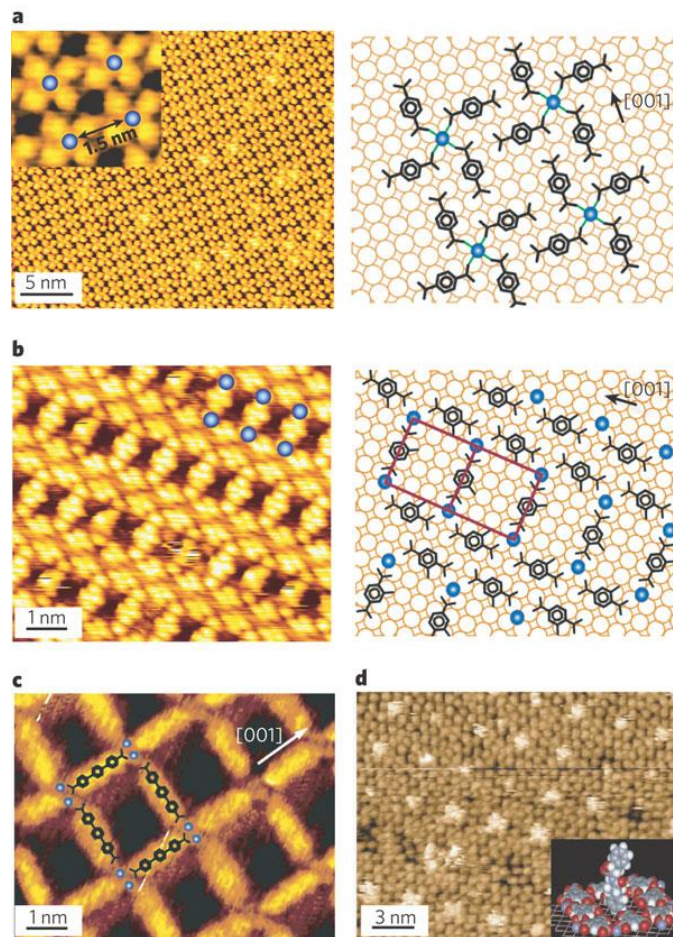
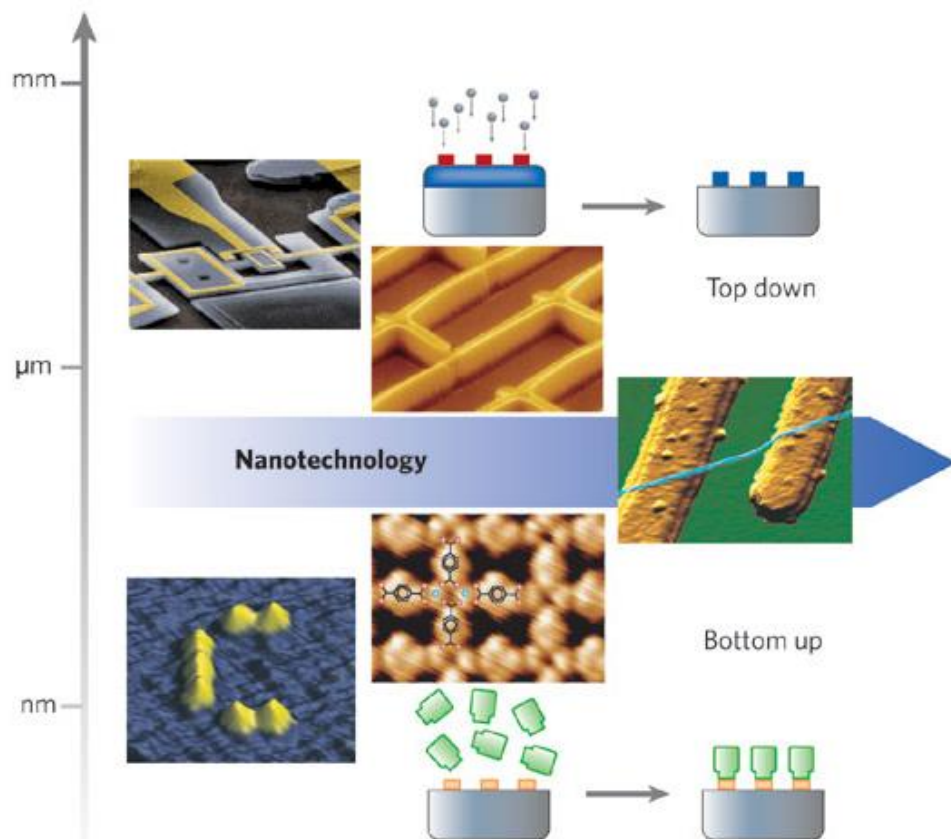






Viagem Fantástica (1966),
filme baseado no livro de Issac Asimov

Supramolecular Chemistry



J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, 437, 671.

J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400.

Lessons from nature-- DNA bound by base pairs

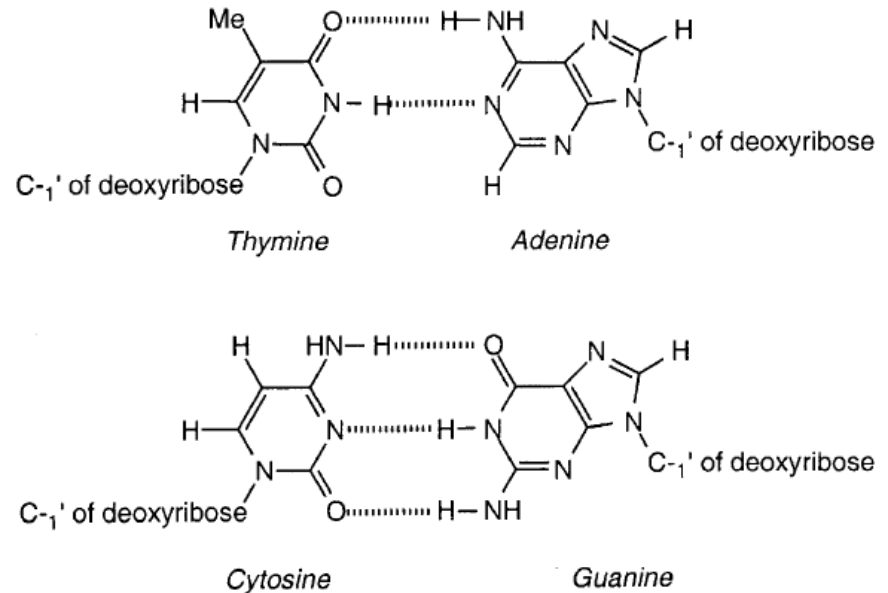
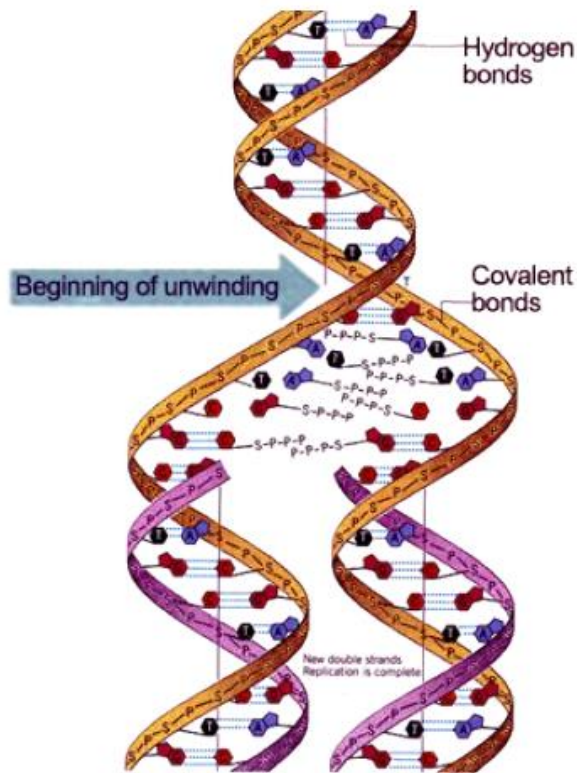
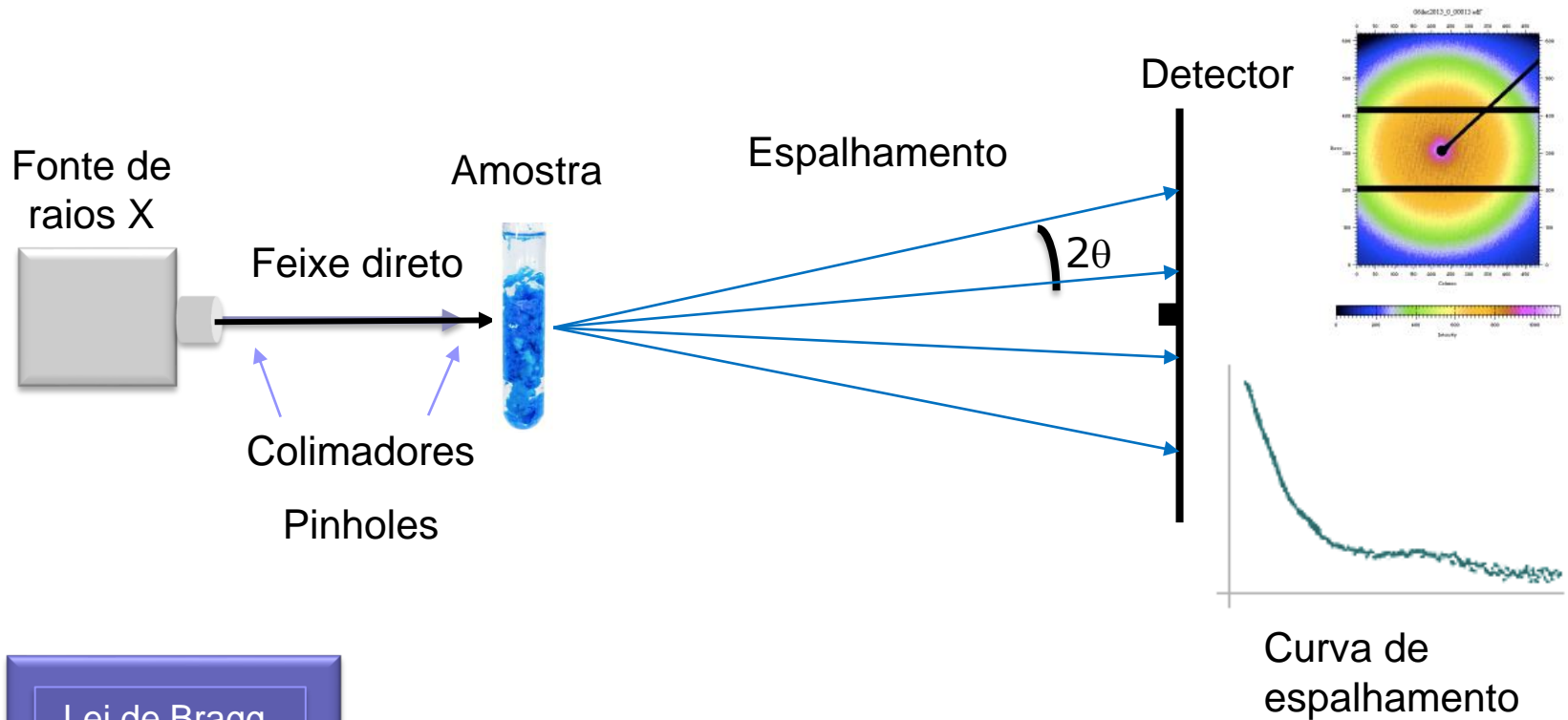


Fig. 1.4 Hydrogen bonded complementary A-T and G-C base pairs in DNA.



Lei de Bragg

$$\lambda = 2mD \sin \theta$$

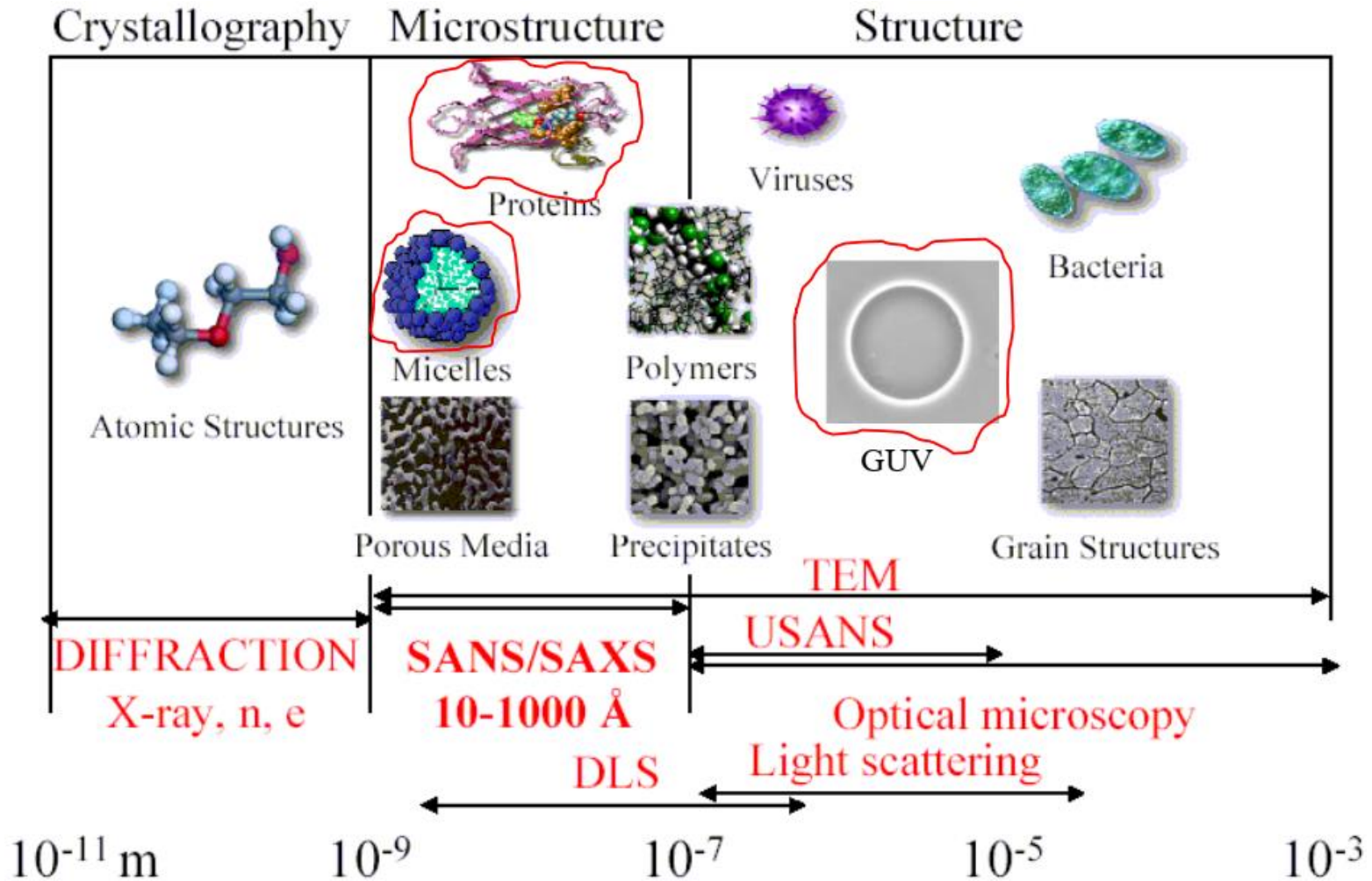
$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$I(q) \propto P(q) \cdot S(q)$$

Fator de forma

Fator de Estrutura

Length scale versus Technique





- LNLS



- Sírius (2020)