

Aspectos da evolução estrutural das interações hospedeiro-convidado

Das interações moleculares aos sistemas químicos integrados

Italo Odone Mazali*

RESUMO

Este trabalho enfoca alguns aspectos da evolução dos “compostos” com interações hospedeiro-convidado, do ponto de vista da estrutura dos hospedeiros. Dessa forma, passaremos pelos compostos onde as interações ocorrem a nível molecular, isto é, onde o hospedeiro é uma molécula, por exemplo, os éteres-coroa. Em seguida, serão enfocados os compostos onde a forma hospedeira está na estrutura cristalina do material, por exemplo, os clatratos. Interações hospedeiro-convidado, onde o hospedeiro se constitui em uma matriz porosa bi ou tridimensional (por exemplo, sólidos lamelares e vidros porosos) também serão abordados. E, por fim, o conceito de sistemas químicos integrados, como consequência do desenvolvimento das interações cooperativas. Os sistemas químicos integrados são hoje o exemplo principal de que as propriedades físicas e químicas de uma grande quantidade de materiais não surgem ou dependem de ligações químicas formais e estequiométricas, e sim de interações não formais, sustentadas por forças fracas, cuja ação cooperativa, isto é, de sinergismo, estabiliza todo o complexo.

Introdução

A Química, como todos os campos da Ciência, e principalmente como Ciência exata, se fundamenta em teorias, leis e postulados para procurar compreender, explicar e prever as reações químicas e as propriedades das substâncias. E, como todo ramo da Ciência, está em um constante processo evolutivo, processo este cuja força motriz é a insuficiência dos conhecimentos até então adquiridos de compreender e explicar comportamentos e propriedades, e também da necessidade do Homem

de buscar novas substâncias e materiais não disponíveis com base nos conhecimentos adquiridos.

A necessidade de se compreender a estrutura das moléculas e sua reatividade química levou ao estudo das interações entre os elementos químicos que constituem a molécula, ou seja, ao estudo das ligações químicas. Dessa empreitada surgiram os conceitos de ligação iônica, covalente, forças fracas de van der Waals e modelos, como o do Orbital Molecular e da repulsão entre os pares eletrônicos da camada de valência (VSEPR).

Essa busca pela compreen-

são das ligações químicas levou ao desenvolvimento de uma cultura científica, onde todos os fenômenos químicos deveriam ser explicados em termos das ligações químicas, aqui consideradas formais. Outro aspecto importante a se ressaltar é que os conceitos de ligação química pressupõem a existência de uma estequiometria entre os constituintes da substância.

Paralelamente a esse desenvolvimento, foram surgindo substâncias cuja interação com outras não podia ser explicada com base nos modelos de ligações químicas formais e de estequiometria. A

compreensão destes tipos de interações levou ao desenvolvimento dos conceitos de química supramolecular, sinergismo e interação hospedeiro-convidado, que renderam a C.J. Pedersen, J.M. Lehn e D.J. Cram o Prêmio Nobel de Química, em 1987.

No final do século XIX (1894), Ficher propôs um ponto essencial do processo envolvendo o reconhecimento molecular, quando formulou a idéia da chave-e-fechadura. De acordo com este conceito, o reconhecimento molecular representa a complementaridade da fechadura e da chave — a fechadura constitui o receptor molecular e a chave constitui o substrato que é reconhecido, definindo um complexo receptor-substrato. Passado um século, em meados de 1990, o reconhecimento molecular passou a representar uma nova área na Química. Considerando que os químicos (orgânicos) do passado, por volta dos anos 70, foram predominantemente preocupados com a natureza das ligações covalentes nas moléculas, culminando com os anos de ouro da síntese de produtos naturais complexos, recentemente é desenvolvida uma nova direção para a Química e a chamada “química supramolecular”, a química que excede a molécula, onde ligações não covalentes entre moléculas individuais formam um complexo específico hospedeiro-convidado, está em primeiro plano [(Weber e Vogtle, 1996), (Bradshaw et al., 1996)].

Dentro da necessidade de se melhorar continuamente as propriedades dos materiais empregados nas mais diferentes áreas, tornou-se cada vez menor o número de substâncias puras que individualmente satisfazem todas as exigências requeridas em um mate-

rial para uma dada aplicação. Deste modo, a busca por novas propriedades levou à combinação de diferentes compostos, de modo a constituir os materiais *compósitos*. Proveniente do latim, em que o prefixo *com*, que significa “junto”, é associado a *positu*, que significa “por, colocar”, tem-se que o termo *compósito* quer dizer *colocar junto* ou *feito de partes separadas*.

O interesse em sistemas que apresentam novas propriedades, sejam estas ópticas, eletrônicas, mecânicas, magnéticas e catalíticas,

As interações
intermoleculares são a
causa fundamental da
formação e cristalização
de supermoléculas, e são
encontradas entre átomos
que não estão ligados
diretamente. Algumas
dessas interações são de
grande importância na
construção
supramolecular

tem sido de grande importância no desenvolvimento da área de pesquisa que envolve a combinação de diferentes substâncias na obtenção de um material. Quando um sistema, multicomponente e multifásico, é arranjado de maneira a apresentar efeitos cooperativos, de modo que o sistema, como um todo, passa a desempenhar uma função específica, a qual difere dos componentes individuais, é que se denomina modernamente de sistemas químicos integrados (Bard, 1994).

Este trabalho tem por objetivo apresentar uma evolução dos “compostos” com interações hospedeiro-convidado, do ponto de vista da estrutura dos hospedeiros. Dentro de uma abordagem crono-

lógica, serão enfocados inicialmente os compostos onde as interações ocorrem a nível molecular, isto é, onde o hospedeiro é uma molécula, por exemplo, os éteres-coroa. Em seguida, serão enfocados os compostos onde a forma hospedeira está na estrutura cristalina do material, por exemplo, os clatratos. Interações hospedeiro-convidado, onde o hospedeiro se constitui em uma matriz porosa bi ou tridimensional, por exemplo, sólidos lamelares e vidros porosos, respectivamente, também serão abordados. E, por fim, o conceito de sistemas químicos integrados, como consequência do desenvolvimento das interações cooperativas.

Desenvolvimento

A Química das interações hospedeiro-convidado foi de difícil compreensão e desenvolvimento, pois envolve interações químicas não formais e, na grande maioria dos casos, não obedece a regra de estequiometria e, sim, apresenta uma estequiometria variável, dependendo dos parâmetros experimentais. O entendimento das interações intermoleculares é tão vital para a Química Supramolecular e das interações hospedeiro-convidado como o entendimento das ligações covalentes foi vital para a Química Molecular.

As interações intermoleculares são a causa fundamental da formação e cristalização de supermoléculas, e são encontradas entre átomos que não estão ligados diretamente. Algumas dessas interações definem a forma e o tamanho de moléculas e são de grande importância na construção supramolecular. Tipicamente, as forças de médio alcance são isotrópicas e definem a forma molecular. Geralmente essas forças são limitadas

por interações C··H, C··C, H··H. As forças de longo alcance são eletrostáticas, anisotrópicas e envolvem interações entre heteroátomos, isto é, interações entre N, O, S, Cl, Br, I ou entre alguns desses elementos com carbono e hidrogênio. Em um limite, essas forças adquirem algum caráter covalente e então são chamadas de ligações fortes ou ligações de hidrogênio convencional (N,O)-H··(N,O) (Desiraju, 1996).

Dentre os compostos moleculares que fazem interação hospedeiro-convidado, os éteres-coroa (do inglês, *crown-ethers*) se constituem em compostos com múltiplos átomos de oxigênio éteres incorporados a um esqueleto monocíclico. A Figura 1 ilustra a molécula do dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), o primeiro éter-coroa sintetizado; muitos outros foram em seguida sintetizados, dando origem a um ramo de estudo dentro das interações macrocíclicas.

O estudo dos éteres-coroa e seus derivados levou a um importante avanço na área do reconhecimento molecular e no surgimento de novos conceitos, tais como a química do hospedeiro-convidado e a química supramolecular. A possibilidade de desenvolver hospedeiros macrocíclicos com especificidade e seletividade para metais alcalinos e alcalinos-terrosos, de grande importância em sistemas biológicos e em baterias de alta energia, e para a química de isótopos e radioquímica, transformou os éteres-coroa em importantes ligantes (não formais) para o estudo da química dos íons metálicos. Outra aplicação importante dos éteres-coroa com propriedade quirais é sua aplicação no reconhecimento enantiomérico (Bradshaw et al., 1996).

Tais potenciais aplicações

levaram a um grande desenvolvimento da química dos éteres-coroa, como pode ser constatado analisando a grande quantidade de estruturas e dados termodinâmicos e cinéticos apresentados em revisões publicadas na revista *Chemical Reviews* [(Christensen et al., 1974), (Izatt et al., 1985), (Izatt et al., 1991), (Zhang et al., 1997)]. Particularmente, na revisão de Izatt e colaboradores (1991), apresentada em 364 páginas, são citadas mais de 1170 referências bibliográficas e apresentada uma

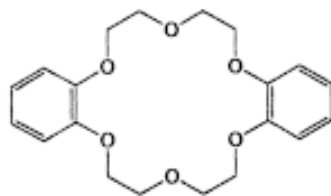


Figura 1: Molécula do primeiro éter-coroa sintetizado: dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) (Bradshaw et al., 1996).

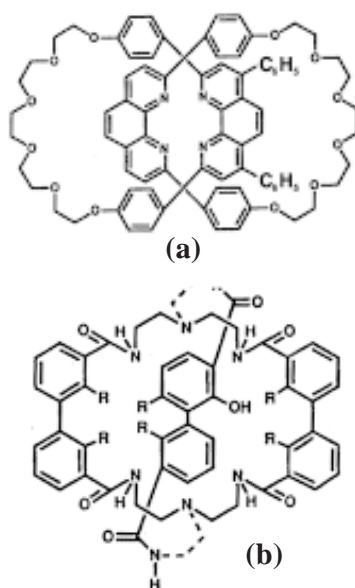


Figura 2: Algumas estruturas de moléculas de éteres-coroa: (a) Cat[Phen-(1,4-B)₂30C8]₂-2 e (b) (1,3-B)₆A₆[2.2.2]-1, onde R = OCH₃ (Izatt et al., 1991).

grande quantidade de estruturas macrocíclicas. Alguns exemplos estão apresentados na Figura 2, permitindo observar a complexidade dessas macromoléculas.

Dentro da química supra-

molecular do estado sólido pode-se destacar duas classes: da estrutura cristalina (hidroquinona, uréia e ciclodextrina) e das redes inorgânicas de duas e três dimensões.

Paralelamente às propriedades das moléculas dos éteres-coroa de fazerem interações hospedeiro-convidado, descobriu-se que algumas substâncias bastante simples e comuns, *quando na forma cristalizada*, produziam compostos de inclusão. A história desses compostos de inclusão data de 1823, quando Michael Faraday descreveu a preparação de clatratos hidratados de cloro. Outras observações posteriores incluem clatratos de β-hidroquinona contendo H₂S em 1849, de compostos de inclusão de ciclodextrina em 1891, clatratos de compostos de Dianin em 1914, clatratos de fenol em 1935 e adutos de uréia em 1940 (Mak e Bracke, 1996).

No final da década de 40, estudos pioneiros de cristalografia de raios X, realizados por Powell (1947,1948) com clatratos de β-hidroquinona, estabeleceram a arquitetura da matriz hospedeira e a verdadeira natureza da associação molecular desses sistemas. O termo clatrato passou a descrever compostos de inclusão, os quais possuíam uma matriz hospedeira tridimensional com vazios para a acomodação de espécies convidadas. A Figura 3 mostra a molécula de β-hidroquinona e sua forma cristalizada apresentando gaiolas onde podem ser acomodadas moléculas hospedeiras.

Outras classes de clatratos bastante estudadas são os clatratos de uréia. Na sua estrutura cristalina, as moléculas de uréia estão conectadas por ligações de hidrogênio na forma de fitas helicoidais, as quais são entrelaçadas simultaneamente, formando túneis hexa-

gonais ordenados linearmente, os quais acomodam as moléculas convidadas (Figura 4) (Hollingsworth e Harris, 1996).

As redes inorgânicas de duas dimensões são caracterizadas pelos sólidos lamelares, tais como grafite, calcogenetos metálicos, fosfatos e fosfonatos metálicos, argilas catiônicas e aniônicas, óxidos lamelares e perovskitas. Do ponto de vista cristalográfico, os planos dos átomos da matriz estão presentes em todo o sólido cristalino, comportando-se como uma grade de difração tridimensional para a radiação de raios X. Portanto, é assumido que o sólido exibe uma estrutura lamelar somente quando as ligações entre os átomos de um mesmo plano são muito mais fortes do que ligações entre átomos de planos adjacentes. Na maioria dos sólidos lamelares típicos há ligações covalentes entre átomos de um mesmo plano e ligações de van der Waals entre planos adjacentes. Esses sólidos podem ser considerados como cristais moleculares formados pelo empacotamento de gigantes macromoléculas planares. No espaço entre cada plano ou lamela, denominada distância interlamelar, é que ocorrem as reações hospedeiro-convidado (Alberti e Costantino, 1996).

A literatura sobre sólidos lamelares e suas reações de intercalação é bastante vasta. A química de intercalação data de 1841 e o campo foi por um longo tempo dominado pelos estudos das propriedades físicas e físico-químicas das reações de intercalação da grafite. Desde 1960, contudo, o campo dos sólidos lamelares cresceu, consideravelmente, com o enfoque voltado para outras estruturas hospedeiras lamelares (argilas, fosfatos, fosfonatos lamelares e hidróxidos duplos lamelares), possibili-

tando um grande desenvolvimento nesse campo. Dentro do grupo dos sólidos de estrutura lamelar, pode-se destacar (Vansant, 1996):

⇒ Argilas: são aluminossilicatos com uma estrutura bidimensional, apresentando o hábito de folhas na proporção de 2:1 de silicatos de alumínio e de magnésio (montmorillonita, mica, vermiculita) e minerais na proporção de 1:1, como no caso das caolinitas.

⇒ Hidróxidos duplos lamelares: são hidróxidos complexos de fórmula geral $M_n^{II}M^{III}(OH)_{2+2n}X$,

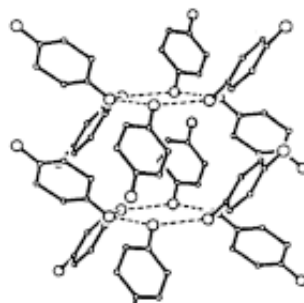


Figura 3: Estrutura hospedeira da β -hidroquinona (Mak e Bracke, 1996).



Figura 4: Estrutura de fita dos canais hospedeiros, os quais repetem-se a cada seis moléculas de uréia. As duas hélices são interagindo via ligações N-H...O (Hollingsworth e Harris, 1996).

onde $n = 2-5$ e X é o balanceamento de carga aniônica. Os ânions estão localizados no espaçamento interlamelar. Os hidróxidos duplos lamelares podem ser considerados como o inverso das argilas molháveis porque as lamelas são carregadas positivamente, balanceadas por ânions, enquanto

as argilas são carregadas negativamente, balanceadas por cátions na região interlamelar.

⇒ Fosfatos lamelares: apresentam a fórmula geral $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ e as lamelas são constituídas de cátions centrais coordenados octaédricamente entre camadas de fosfatos tetraédricos. Os fosfatos de zircônio e de titânio são os mais estudados. A maior diferença com as argilas é a ausência de molhabilidade nos fosfatos lamelares.

As redes tridimensionais hospedeiras são caracterizadas pelos sólidos porosos. A princípio, qualquer sólido apresenta um grau de porosidade, detectável ou não, resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios. Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a fluxo externo. Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. A rugosidade da superfície também pode ser considerada como porosidade. Os sólidos porosos são classificados quanto a uma faixa de diâmetros médios de poros em: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e os macroporos (> 50 nm).

As zeólitas são os materiais que apresentam o menor tamanho de poros e a distribuição de tamanhos de poros mais estreita. Na sequência temos os sólidos lamelares. Para esses dois casos, a porosidade é uma característica intrínseca da estrutura cristalina e, nestes casos, a porosidade intracristalina adquire geralmente dimensões moleculares, apresentando arranjos bastante regulares.

A Figura 5 ilustra a representação esquemática da estrutura de algumas zeólitas.

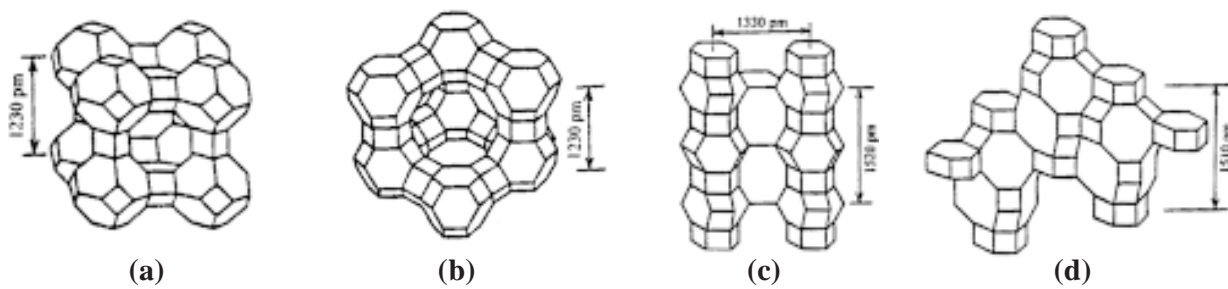


Figura 5: Representação esquemática mostrando a estrutura de alguns zeólitos. (a) zeólito A; (b) zeólito X e Y; (c) erionita, (d) chabazita (Vansant, 1996).

Os aerogéis são materiais de porosidade muito alta (tipicamente > 75%) obtidos por processo sol-gel, que forma um gel preenchido por solvente, o qual é seco usando condições especiais para preservar a frágil rede sólida. O aerogel seco é um sólido poroso preenchido por ar, usualmente um monólito ou na forma granular. A microestrutura dos aerogéis consiste de partículas e poros, os quais têm tamanhos menores que o comprimento da luz visível. Essa característica confere aos aerogéis excelentes propriedades térmicas, acústicas e eletrônicas. Os aerogéis são constituídos principalmente de óxidos inorgânicos, tais como: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) ou pela mistura desses óxidos [(Gesser e Goswami, 1989), (Hrubesh e Poco, 1995)].

As sílicas microporosas representam outra classe importante de materiais porosos, tendo poros abertos menores do que 2 nm. A forma microporosa depende do número de unidades tetraédricas [SiO_4] por nm^3 . As sílicas microporosas são denominadas porosils e divididas em duas classes: clatrasils com vazios na forma de gaiola (Figura 6a) e zeosils com vazios na forma de canais (Figura 6b). Os poros do material são ocupados por moléculas convidadas, as quais interagem com a rede porosa somente via forças fracas de van der Waals (Gies e Marler, 1996).

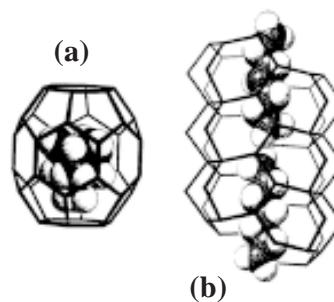


Figura 6: (a) Molécula globular de aminoadamantano estabilizada na cavidade de um clatrasil; (b) molécula de dietilenotriamina estabilizada nos canais de um zeosils (Gies e Marler, 1996).

Uma nova classe de materiais porosos inclui os vidros porosos e as vitrocerâmicas porosas, representada principalmente pelo vidro poroso Vycor, que apresenta uma distribuição de poros na faixa de 100 Å a 1000 Å (Volf, 1990). O vidro poroso Vycor (PVG) é produzido pelo método de fusão/resfriamento, a partir da composição 75 mol% SiO_2 , 20 mol% B_2O_3 e os restantes 5 mol% formados por Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . Quando o vidro resultante da fusão/resfriamento é recozido, sob condições controladas, ocorre uma separação de fases do tipo espinoïdal, sendo uma fase formada por SiO_2 e outra formada por B_2O_3 , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . Após o recozimento, esta última fase, solúvel em meio ácido, é lixiviada via imersão do vidro em HCl a 100 °C. O resultado dessa lixiviação ácida é a obtenção de uma matriz formada basicamente por SiO_2 ,

com uma rede aleatória de poros tridimensionais, interconectados entre si [(Levitz et al., 1991), (Wultzius et al., 1987)].

Seguindo o mesmo princípio de síntese, recentemente têm sido preparadas vitrocerâmicas porosas a partir da devitrificação controlada de um vidro precursor. Um aspecto importante das vitrocerâmicas porosas, em relação aos esqueletos vítreos, é que estas combinam as vantagens de um esqueleto poroso, a facilidade de obtenção e de controle da porosidade com as funcionalidades do cristal. Dois preceitos fundamentam a obtenção de vitrocerâmicas porosas a partir da devitrificação de um vidro precursor: I) que o processo de devitrificação proporcione pelo menos duas fases, uma solúvel e outra insolúvel, para uma determinada condição de lixiviação e, II) que cada uma das fases separadas apresentem elevada conectividade, a fim de preservar a estrutura porosa ao término do processo de lixiviação [(Gimenez, Mazali e Alves, 2001), (Mazali, 2001) e (Mazali e Alves, 2001)].

Todos esses sistemas porosos apresentados são sistemas capazes de realizarem interações hospedeiro-convidado em seus poros. Essas interações são de natureza não formal, estabilizadas principalmente por forças fracas do tipo van der Waals e pontes de hidrogênio.

Durante as últimas duas dé-

casas, um novo campo de pesquisa vem se desenvolvendo ao redor da síntese e caracterização de materiais com tamanhos nanométricos. A partir da busca contínua pela miniaturização dos materiais, foi possível constatar que materiais em escala nanométrica poderiam apresentar propriedades físicas e químicas dependentes do tamanho que diferem drasticamente daquelas relativas ao sólido estendido [(Murray, Kagan e Bawendi, 2000), (Efros e Rosen, 2000)]. A concepção da utilização dos materiais em escala nanométrica e suas propriedades na construção de sistemas miniaturizados foi lançada em 1959, pelo cientista Richard Feynman (2003), em sua famosa palestra “*There’s plenty of room at the bottom*” (‘*Há mais espaço lá embaixo*’, em tradução livre). Tais fatos levaram à busca de métodos de síntese de nanopartículas monodispersas e ao desenvolvimento do conceito de efeito de confinamento quântico de tamanho. Entretanto, as partículas de tamanho nanométrico apresentam uma elevada instabilidade devido às suas altas tensões superficiais. Sob condições normais de nucleação e crescimento, tais partículas tendem a crescer acima do domínio nanométrico. Portanto, mesmo que as nanopartículas sejam formadas, elas tendem a se agregar ou a sofrer o *ripening* de Ostwald (Cassagneau, 1994). De acordo com Bard (1994), os materiais suportes porosos podem ser utilizados para controlar o tamanho do material sintetizado *in situ*. Dentro desse contexto, um método utilizado com sucesso para interromper o crescimento dos cristallitos, bem como estabilizá-los, envolve o uso de matrizes sólidas que controlam o tamanho do cristallito por meio da sua estrutura po-

rosa, sendo capazes de prevenir o *ripening* de Ostwald, visto que a dimensão dos poros irá determinar o tamanho máximo do cristallito (Moller, Jacob e Schmelzer, 1998). Em tais sistemas, o tamanho, a morfologia e a reatividade dos cristallitos serão determinados pela morfologia, dimensões, textura e natureza química dos poros. Os poros, canais, lamelas ou cavidades que caracterizam essas estruturas podem ser considerados como microrreatores que cumprem, ao mesmo tempo, o papel

Os SQIs terão sempre uma estrutura com diferentes componentes e diversas fases (multicomponentes e multifásicos), desempenhando uma propriedade específica, que resulta da interação entre todos os componentes do sistema

de molde. De modo geral, a síntese de cristallitos em ambiente confinado pode ser tratada como uma reação do tipo hospedeiro-convidado, onde os materiais convidados podem ser organizados e/ou estabilizados no interior dos espaços vazios da matriz hospedeira (Mazali e Alves, 2004).

Outro aspecto importante relacionado aos materiais porosos, como os vidros porosos e as vitrocerâmicas porosas, é a obtenção de sistemas químicos integrados (SQI). Os SQI são sistemas complexos (macrosistemas) que apresentam, geralmente, uma hierarquia estrutural, ou seja, são arranjos de pequenas unidades que, por sua vez, são constituídas de unidades menores e mais simples até finalmente atingir-se as dimensões

moleculares e atômicas, onde o aspecto interdisciplinar é uma necessidade intrínseca. Assim, os SQIs terão sempre uma estrutura com diferentes componentes e diversas fases (multicomponentes e multifásicos), desempenhando uma propriedade específica, que resulta da interação entre todos os componentes do sistema. Dessa maneira, poderíamos imaginar um SQI composto por um vidro poroso, no qual são incorporadas moléculas de éteres-coroa com seletividade para um determinado íon metálico ou grupo orgânico ou mesmo de reconhecimento enantiomérico, cujo sistema passa a desempenhar a função específica de um sensor químico. Dessa maneira, portanto, teríamos a interação do ambiente químico dos poros do vidro poroso com a molécula de um éter-coroa e a interação desta com uma espécie química específica. A propriedade final é definida pelo sinergismo entre cada parte constituinte do sistema.

Um exemplo de sistema químico integrado, cuja funcionalidade vem da presença de cristais, ocorre em vitrocerâmicas obtidas a partir do sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, onde foram obtidos duas fases, variando as condições de lixiviação: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$). Esta última, apresenta uma estrutura lamelar que confere ao cristal propriedades de troca iônica e de intercalação de moléculas orgânicas polares entre as lamelas [(Hosono, Imai e Abe, 1993), (Hosono e Abe, 1995)]. A Figura 7 [pág. 10] mostra a rota de fabricação de sistemas químicos integrados envolvendo vitrocerâmicas porosas integradas múltiplas, a qual foi proposta por Hosono (1993). Segundo os Autores, desde que as fases cristalinas tenham propriedades

diferentes, as vitrocerâmicas porosas integradas podem ser denominadas de vitrocerâmicas microporosas multifuncionais, as quais podem ter inúmeras aplicações.

Do ponto de vista estrutural, evoluiu-se da molécula hospedeira para um arranjo sólido tridimensional, organizado e multicomponente e cujas propriedades estão diretamente relacionadas à escala nanométrica, molecular e atômica. Portanto, estudos intensos devem ser desenvolvidos a fim de se buscar o entendimento das interações cooperativas e buscar modelos que possibilitem compreender, explicar e prever as interações hospedeiro-convidado.

Conclusão

O conceito de sistema químico integrado vem agregar todo o conhecimento adquirido até então em relação às interações hospedeiro-convidado em sistemas supramoleculares, da química de clatratos, da química de intercalação em sólidos lamelares e, mais recentemente, das matrizes porosas quanto a obtenção de nanopartículas, polimerização *in situ* de polímeros condutores e efeitos de confinamento quântico.

Os SQIs são hoje o exemplo principal de que as propriedades físicas e químicas de uma grande quantidade de materiais não surgem ou dependem de ligações químicas formais e estequiométricas,

e sim de interações não formais, sustentadas por forças fracas, cuja ação cooperativa, isto é, de sinergismo, estabiliza todo o complexo, conferindo propriedades específicas, que não seriam obtidas se alguns dos componentes se encontrassem na forma de sólidos estendidos (*bulk*) ou fora de um ambiente restrito, e de interações

entre moléculas que não seriam possíveis do ponto de vista das ligações químicas formais.

* *Italo Odone Mazali é pós-doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e professor de Química do Curso de Bacharelado em Química no IMAPES.*

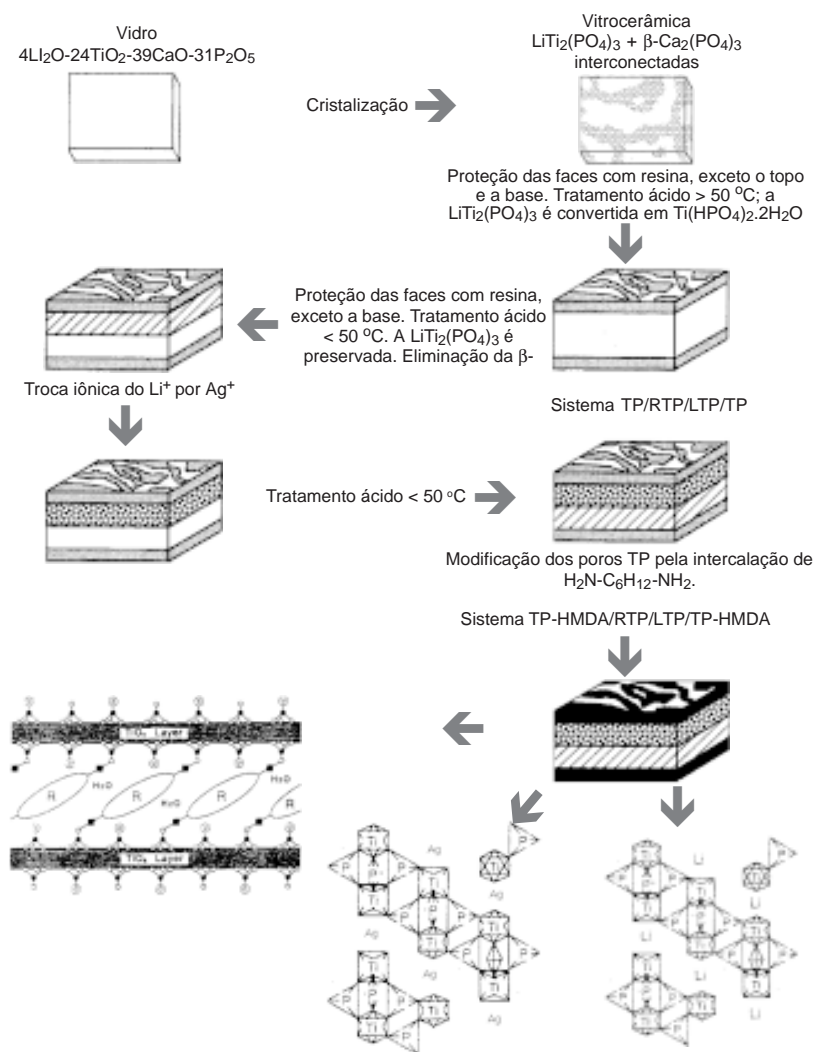


Figura 7: Rota de fabricação de sistemas químicos integrados envolvendo vitrocerâmicas porosas integradas multifuncionais (Hosono, Imai e Abe, 1993).

Referências Bibliográficas

- ALBERTI, G., COSTANTINO, U. Layered solids and their intercalation chemistry. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.7, p.1-23.
- BARD, A.J. *Integrated chemical systems – A chemical approach to nanotechnology*. New York : John Wiley & Sons, 1994.
- BRADSHAW, J.S., IZATT, R.M., BORDUNOV, A.V., ZHU, C.Y., HATHAWAY, J.K. Crow ethers. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.1, p.35-95.
- CASSAGNEAU, T., HIX, G.B., JONES, D.J., TORRES, P.M., RHOMARI, M., ROZIÈRE, J. Nano/nanocomposite systems: 'in situ'

- growth of particles and clusters of semiconductor metal sulfides in porous silica-pillared layered phosphates. *J. Mater. Chem.*, v. 4, n.2, p.189-195, 1994.
- CHRISTENSEN, J.J., EATOUGH, D.J., IZATT, R.M. The synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds. *Chem. Rev.*, v.74, n.3, p.351-384, 1974.
- DESIRAJU, G.R. Review of general principles: solid-state supramolecular chemistry – crystal engineering. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.6, p.1-22.
- EFROS, A.L., ROSEN, M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.30, p.475-521, 2000.
- FEYNMAN, R. There's plenty of room at the bottom. http://lqes.iqm.unicamp.br/institucional/vivencia_lqes/vivencia_lqes_biblioteca_nanotecnologia_conf_feynman.html. Acessado em 10 dez. 2003.
- GESSER, H.D., GOSWAMI, P.C. Aerogels and related porous materials. *Chem. Rev.*, v.89, n.4, p.765-788, 1989.
- GIES, H., MARLER, B. Crystalline microporous silicas as host-guest systems. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.6, p.851-883.
- GIMENEZ, I.F., MAZALI, I.O., ALVES, O.L. Application of Raman spectroscopy to the study of the phase composition of phosphate based glass-ceramic. *J. Phys. Chem. Solids*, v.62, p. 1251-1255, 2001.
- HOLLINGSWORTH, M.D., HARRIS, K.D.M. Urea, tiorea, selenorea. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.6, p.177-237.
- HOSONO, H., ABE, Y. Porous glass-ceramics composed of a titanium phosphate crystal skeleton: a review. *J. Non-Cryst. Solids*, v.190, p.185-197, 1995.
- HOSONO, H., IMAI, K., ABE, Y. Integrated microporous glass-ceramics with skeleton of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ with three-dimensional network structure and of $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with two-dimensional layered structure. *J. Non-Cryst. Solids*, v.162, p.287-293, 1993.
- HRUBESH, L.W., POCO, J.F. Processing and characterization of high porosity aerogel films. In: KOMARNENI, S., SMITH, D.M., BECK, J.S. *Advances in porous materials*. Pittsburgh : Materials Research Society, 1995, p.195-204.
- IZATT, R.M., PAWLAK, K., BRADSHAW, J.S., BRUENING, R.L. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations and anions. *Chem. Rev.*, v.91, n.8, p.1721-2085, 1991.
- IZATT, R.M., BRADSHAW, J.S., NIELSEN, S.A., LAMB, J.D., CHRISTENSEN, J.J. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction. *Chem. Rev.*, v.85, n.4, p.271-339, 1985.
- LEVITZ, P., EHRET, G., SINHA, S.K., DRAKE, J.M. Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. *J. Chem. Phys.*, v.95, n.8, p.6151-6161, 1991.
- MAK, T.C.W., BRACKE, B.R.F. Hydroquinone clathrates and diamondoid host lattices. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.6, p.23-60.
- MAZALI, I.O. Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (Vycor). Campinas, 2001. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Instituto de Química – Universidade de Campinas. 172p.
- MAZALI, I.O., ALVES, O.L. Characterization of nanosized TiO_2 synthesized inside a porous glass-ceramic monolith by metallo-organic decomposition process. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submetido, 2004.
- MAZALI, I.O., ALVES, O.L. Porous glass-ceramic of a- NbPO_5 skeleton with three-dimensional network structure. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.20, p. 2113-2117, 2001.
- MÖLLER, J., JACOB, K.I., SCHMELZER, J. Ostwald ripening in porous viscoelastic materials. *J. Phys. Chem. Solids*, v.59, n.6-7. p.1097-1103, 1998.
- MURRAY, C.B., KAGAN, C.R., BAWENDI, M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.30, p.545-610, 2000.
- POWELL, H.M. The structure of molecular compounds. Part IV: Clathrate compounds. *J. Chem. Soc.*, p.61-73, 1948.
- POWELL, H.M., PALIN, D.E. The structure of molecular compounds. Part III: Crystal structure of addition complexes of quinol with certain volatile compounds. *J. Chem. Soc.*, p.208-221, 1947.
- VANSANT, E.F. Adsorption in porous materials. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.7, p.485-505.
- VOLF, M.B. *Technical approach to glass*, Amsterdam : Elsevier, 1990.
- WEBER, E., VOGTLE, F. Introduction and historical perspective: molecular recognition – receptors for molecular guests. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E.D., MacNICOL, D.D., VOGTLE, F., LEHN, J.M. *Comprehensive supramolecular chemistry*. New York : Elsevier Science, 1996, v.2, p.1-28.
- WULTZIUS, P., BATES, F.S., DIERKER, S.B., WIGNALL, G.D. Structure of porous Vycor glass. *Phys. Rev. A*, v.36, p.2991-2994, 1987.
- ZHANG, X.X., BRADSHAW, J.S., IZATT, R.M. Enantiomeric recognition of amine compounds by chiral macrocyclic receptors. *Chem. Rev.*, v.97, n.8, p.3313-3361, 1997.