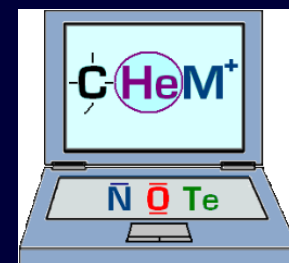


3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- **mezimolekulové interakce**
- **supramolekulární chemie**
- **sebeskladba – molekulární zařízení**



Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- mezimolekulové interakce
(nekovalentní)
 - seskupování a uspořádání molekul
- asociáty, agregáty, klastry, C-T komplexy
- „supramolekuly“
- nanočástice – nanovlákná, nanotrubky, micely
- krystaly

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- **mezimolekulové interakce** (nekovalentní)
 - seskupování molekul
 - vodíkové vazby – H...F, H...O
 - elektrostatické – Coulombické – ionty, dipóly
 - van der Waalsovy – synchronizace pohybu elektronů, polarizační síly, disperzní síly – Londonovy síly
 - solvofobní -**hydrofobní** – „vytlačení“ molekul vody, stabilizace struktury bílkovin, (biologických) membrán, ... (reorganizace rozpouštědla)
 - „stacking“ interakce

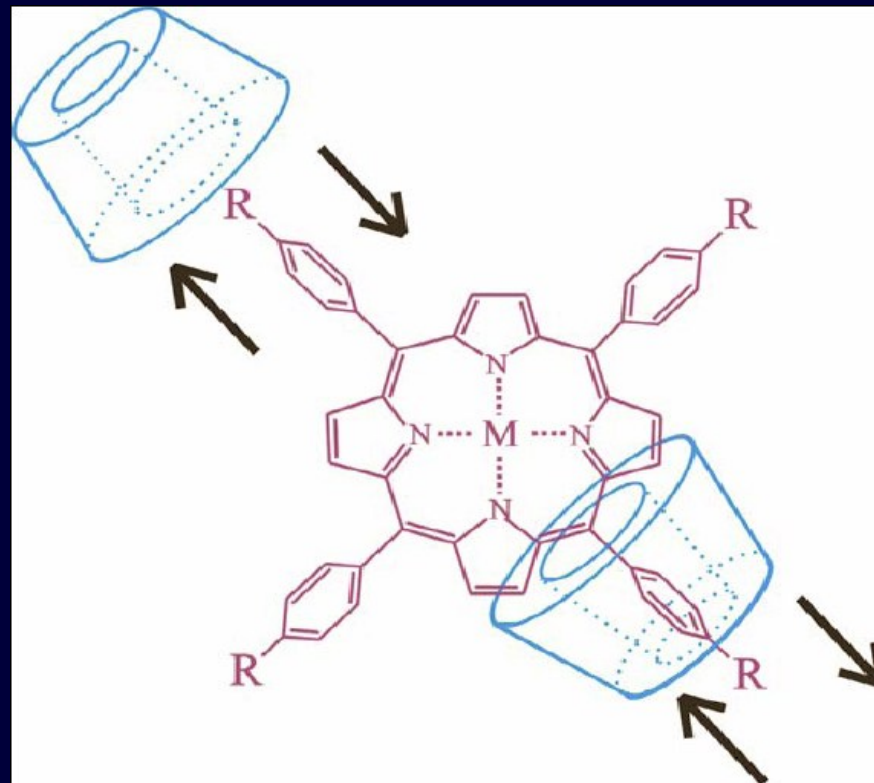
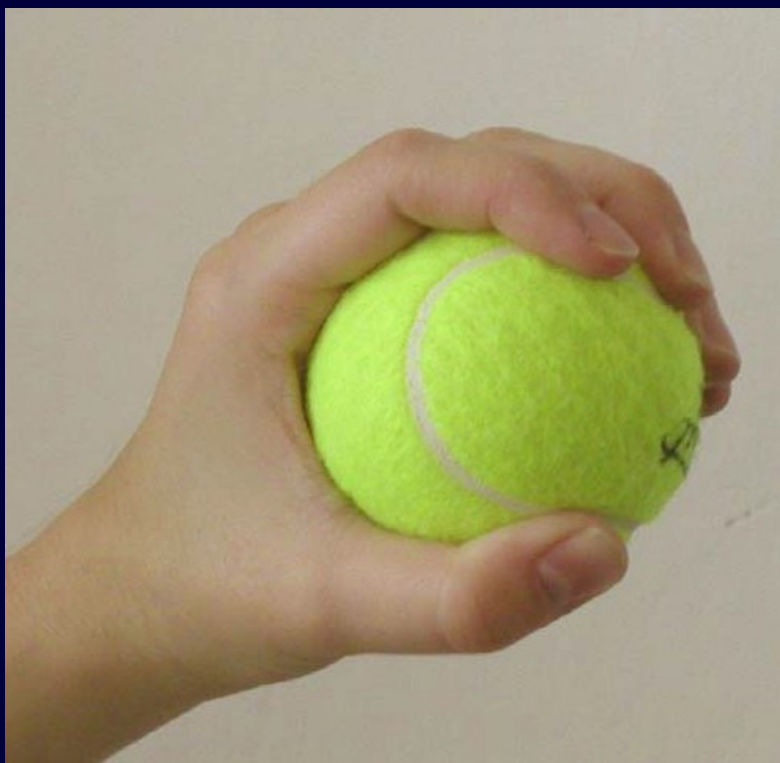
3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- **supramolekulární chemie**
 - chemie molekulárních uspořádání a mezimolekulárních vazeb
 - chemie nekovalentních vazeb
 - chemie supramolekul
 - uspořádané nadmolekulární systémy
 - systémů „hostitel-host“ („host-guest“)
 - VAZEBNÁ MÍSTA + GEOMETRICKÁ KOMPLEMENTARITA
 - klíč a zámek
 - analyt-receptor
 - enzym-substrát, katalyzátor-substrát

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání



3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- střípky z historie
 - 1841 – C. Schafhäütl – interkaláty grafitu
 - 1891 – Villiers a Hebd – cyklodextrin a jeho inkluzní sloučeniny
 - 1894 – Emil Fischer – koncepce zámku a klíče (lock and key)
 - 1906 – Paul Ehrlich – zavádí pojem receptor (vazba, geometrická komplementarita)
 - 1953 – Watson a Crick – struktura DNA
 - 1973 – D.J.Cram – „Host-Guest Chemistry“
 - 1978 – J.-M.Lehn – „Supramolecular Chemistry“
 - 1987 – Cram, Lehn, Pedersen – Nobelova cena

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- hostitelé („hosts“)
 - konvergentní vazebná místa
 - organická molekula (s „kavitou“)
 - zeolity
 - polyoxovanadičnany
 - organokovové sloučeniny
 - enzym ...

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- hosté („guests“)
 - divergentní vazebná místa
 - kationty kovů
 - anorganické anionty
 - „větší“ kationty i anionty
 - elektroneutrální molekuly
 - substráty enzymatických reakcí

3. Stavba hmoty

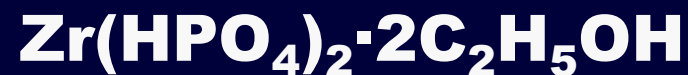
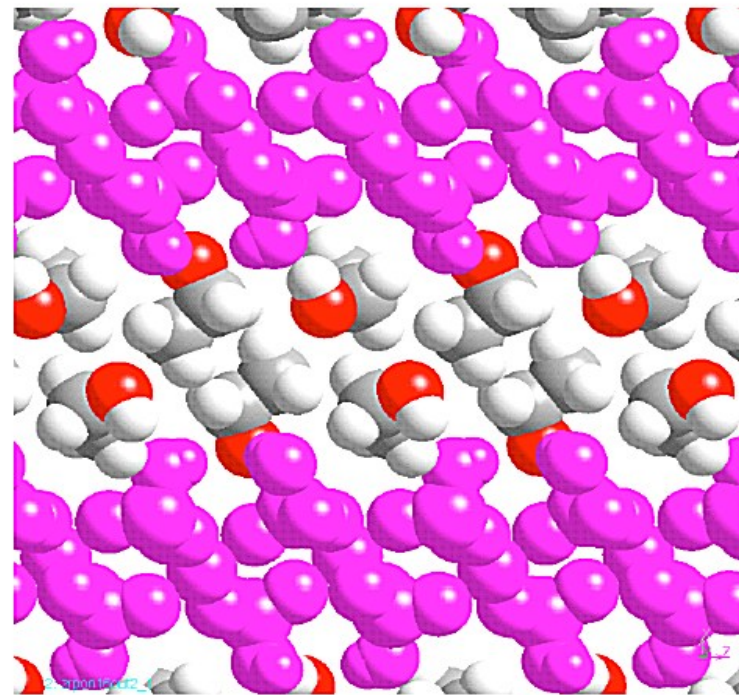
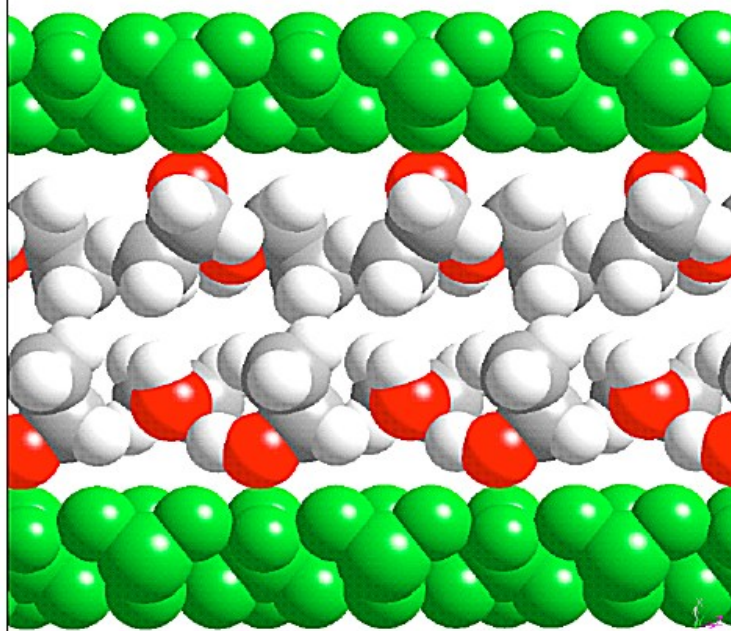
Nadmolekulární uspořádání

- systémy hostitel - host
 - intramolekulární dutina hostitele (v pevném stavu i v roztoku)
 - KAVITÁTY
 - extramolekulární dutina ve struktuře hostitele (v pevném stavu, v krystalové struktuře)
 - KLATRÁTY

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- INTERKALÁTY



3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- systémy hostitel – host
 - stabilita díky stericky výhodnému uspořádání - komplementarita
 - stabilita díky většímu počtu nekovalentních interakcí
 - chelátový a makrocyclický efekt
 - preorganizace hostitele

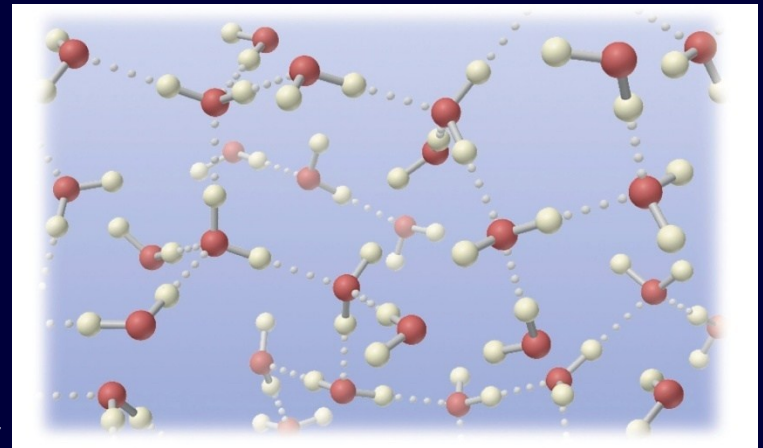
3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- nekovalentní interakce
 - vodíková vazba – parciální kladný náboj na vodíku při vazbě k elektronegativnímu prvku (F-H, O-H, N-H) + nevazebné elektronové páry v okolí A-H...|B

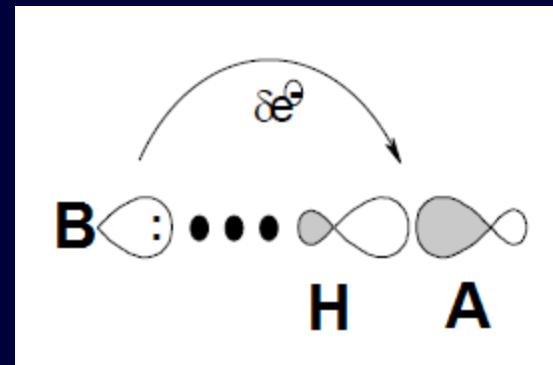


- směrová vazba
- může být nejen intermolekulární, ale i intramolekulární
- vliv na bod tání, bod varu, viskozitu ...
- velký význam – voda, vodné prostředí



3. Nadmolekulární uspořádání

- vodíková vazba

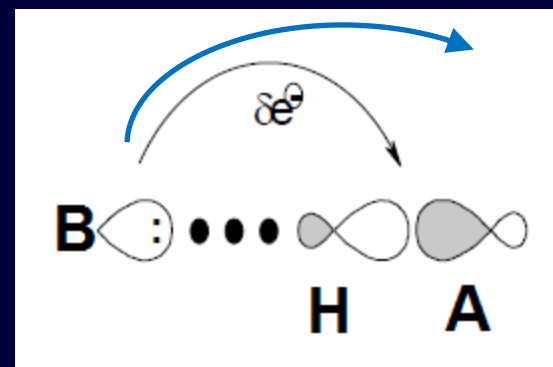


- prodloužení A-H, přenos elektronové hustoty
 - posun pásu $\nu(\text{A-H})$ – klasicky „červený“
 - vazebná energie – od cca $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do cca $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - klesá $\text{F-H} > \text{O-H} > \text{N-H}$
 - intermolekulární - síť – voda
 - intermolekulární - řetězec – fluorovodík
 - intermolekulární dimer – karboxylové kyseliny
 - intramolekulární – o-hydroxybenzoová kyselina

3. Nadmolekulární uspořádání

- vodíková vazba

- A-H ... B – (obecněji – A = C, B – πe^- - (voda - benzen))
- „nepravé vodíkové vazby“ – modrý posun vibrační frekvence
 - benzen – chloroform, benzen - fluoroform



PAVEL HOBZA

Chem. Listy 102, 884–888 (2008)

Komplex	ΔE [kcal mol ⁻¹]	Δr (X-H) ^a [Å]	$\Delta \nu$ (X-H) ^b [cm ⁻¹]	CT ^c [e ⁻]
FH...Cl ⁻	22,5	0,0372	-774	0,1199
FH...OH ₂	8,1	0,0132	-281	0,0333
HOH...OH ₂	4,5	0,0061	-75	0,0136
HOH...C ₆ H ₆	1,8	0,0017	-15	0,0007
BrCH ₃ ...Cl ⁻	10,2	-0,0043	62	0,0520
Cl ₃ CH...OH ₂	3,8	-0,0002	8	0,0077
F ₃ CH...C ₆ H ₆	2,7	-0,0052	86	0,0012

3. Stavba hmoty

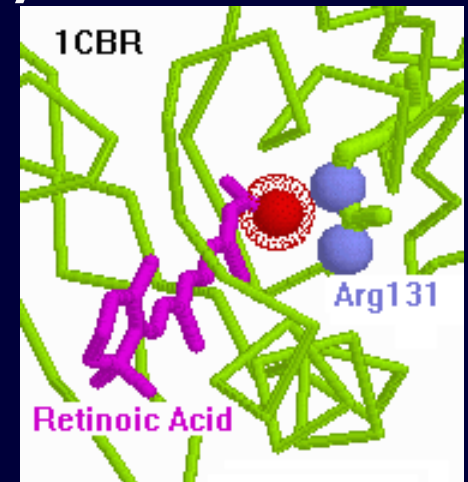
Nadmolekulární uspořádání

- nekovalentní interakce
 - elektrostatické – Coulombické
 - velikost (parciálních) nábojů a permitivita prostředí
 - nabité částice či **permanentní** dipóly
 - ion-ion, ion-dipól, dipól-dipól
 - relativně daleký dosah
 - např. interakce nukleových kyselin (záporně nabitých při fyziologickém pH) a bazických proteinů
 - interakce polárních částí fosfolipidů
 - solvatace iontů v polárních rozpouštědlech

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

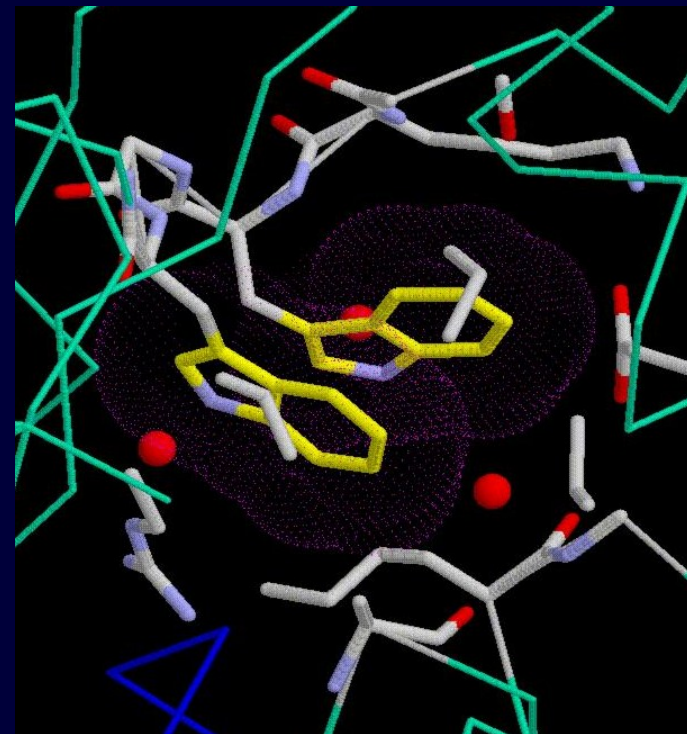
- nekovalentní interakce
 - kation – π -interakce
 - K^+ - C_6H_6
 - organické kationty a π -vazby
 - $(R-NH_3^+)$
 - stabilizace kationtů v proteinech



3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- nekovalentní interakce
 - π - π stacking
 - „face-to-face“
 - „edge-to-face“
 - π -elektronové systémy
 - aromáty
 - heteroaromáty
 - makrocykly (porfyriny)
 - „sendviče“, „pinzety“



3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- nekovalentní interakce
 - van der Waalsovy (atrakce vs. repulze)
 - nesměrový charakter
 - Londonovy (disperzní) síly – synchronizace pohybu elektronů – fluktuující multipóly sousedních molekul při malých vzdálenostech
 - možný podíl - inkluze malých organických molekul v krystalových mřížkách a molekulárních dutinách

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- nekovalentní interakce

- van der Waalsovy (atrakce vs. repulze)

The attractive or repulsive forces between molecular entities (or between groups within the same molecular entity) other than those due to bond formation or to the electrostatic interaction of ions or of ionic groups with one another or with neutral molecules. The term includes: dipole–dipole, dipole-induced dipole and London (instantaneous induced dipole-induced dipole) forces. The term is sometimes used loosely for the totality of nonspecific attractive or repulsive intermolecular forces.

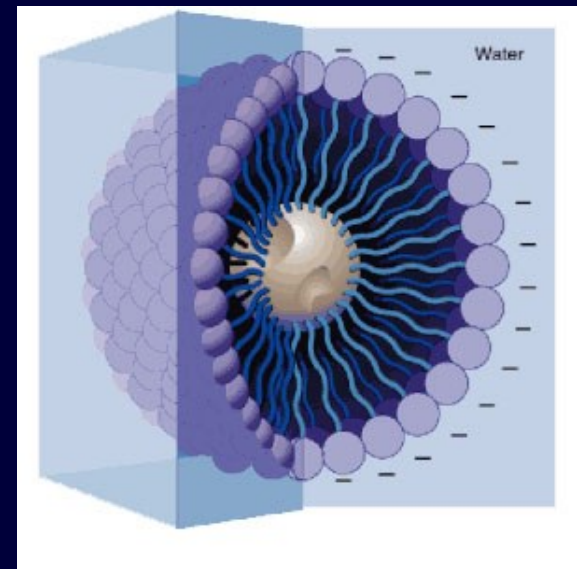
- nesměrový charakter

- Keesomovy síly – dipol-dipol (Willem Hendrik Keesom)
 - Debeyovy síly – dipol – indukovaný dipol
 - Londonovy síly – dočasný dipol – dočasný dipol

3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

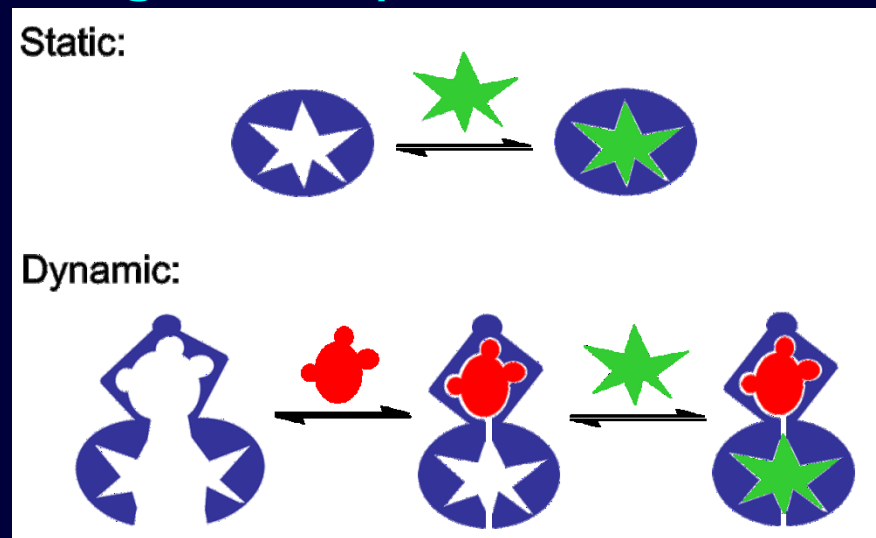
- „nekovalentní interakce“
 - hydrofobní efekt - solvofobní efekt – *není interakce v pravém slova smyslu*
 - vyloučení slabě se solvatujících částic z polárního rozpouštědla
 - shlukování špatně solvatovaných částí molekul
 - často doprovází „stacking“ interakce
 - (bio)membrány, trojrozměrná struktura proteinů, micelární systémy



3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

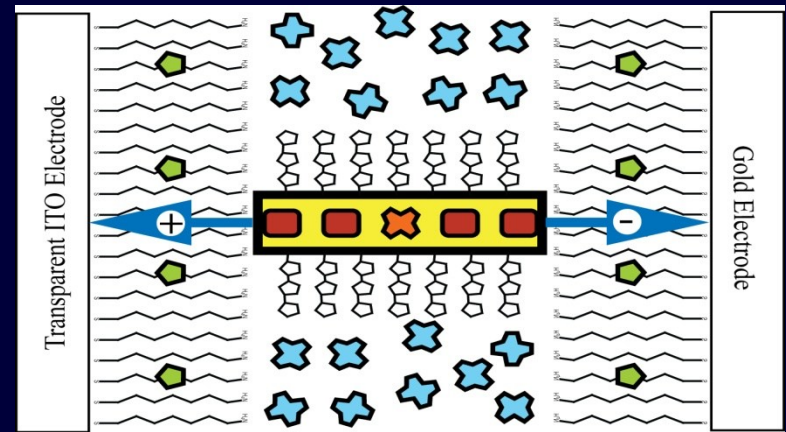
- sebeskladba, sebeorganizace
 - sebeskladné monovrstvy
- molekulární rozpoznávání
 - statické vs. dynamické
 - klíč a zámek (1:1) vs. regulační systém
 - receptory
 - selektory
 - katalyzátory
 - (enzymy)



3. Stavba hmoty

Nadmolekulární uspořádání

- molekulární zařízení
 - příklad fotovoltaický článek
 - proteinová matrice
 - ftalocyanin – absorpce fotonu
 - porfyrin – separace náboje
 - nanoroboty ?



- tvorba kopií –
„self-replikace“

