

Química / Ciência Supramolecular

Algumas Conjecturas e Perspectivas*

J. M. LEHN**

1. INTRODUÇÃO

A *Química Supramolecular* tornou-se, durante o último quarto de século, num importante campo da Química e alimentou numerosos desenvolvimentos em áreas relacionadas como a Física e a Biologia, dando origem ao aparecimento e ao estabelecimento da *ciência (e tecnologia) supramolecular* como um largo domínio multi- e inter-disciplinar que é um campo fértil para a criatividade dos cientistas de todas as origens.

O seu impacto foi recentemente analisado num documento subordinado ao tema deste Encontro [1] e ilustrado por alguns dos cientistas mais activos no campo, através da apresentação de 5 tópicos seleccionados da Química Supramolecular [2-6]. Mais do que acrescentar facetas novas a este panorama é importante saber "where it is going".

Este texto não será extensivamente documentado mas, antes, apresentará algumas conjecturas para o futuro, baseadas principalmente no, e ilustradas pelo trabalho levado a cabo nos laboratórios do autor. Um panorama das perspectivas da química supramolecular, e mais geralmente da ciência supramolecular, foi apresentado há alguns anos [7]. Estas perspectivas mantêm-se e serão reproduzidas desse texto anterior. Considerações sobre algumas áreas seleccionadas serão feitas ao longo de três temas principais:

- informação e programabilidade;
- dinâmica e reversibilidade;
- aspectos combinatoriais e adaptabilidade.

2. DA MATÉRIA CONDENSADA À MATÉRIA ORGANIZADA. O PARADIGMA DA INFORMAÇÃO

Uma das principais linhas de desenvolvimento da ciência química no próximo século reside na percepção mais clara, na análise mais profunda e na aplicação mais deliberada dos aspectos da informação na elaboração e transformação da matéria, traçando assim o caminho da matéria

meramente condensada para um matéria cada vez mais fortemente organizada em direcção a sistemas de complexidade crescente.

A contribuição mais básica e de maior alcance da química supramolecular é a introdução e a implementação na ciência química do conceito de informação molecular e dos seus corolários, instruções e sistemas químicos programados, com o fim de ganhar controlo progressivo sobre a organização da matéria.

Em Química, como em outras áreas, a linguagem da informação está a acrescentar-se à da constituição e da estrutura à medida que o campo se desenvolve em direcção a arquitecturas e a comportamentos cada vez mais complexos. A química supramolecular preparou o caminho no sentido de olhar a química como uma *ciência da informação*. Esta mudança de paradigma irá influenciar profundamente a nossa percepção da química, a maneira como pensamos nela, a maneira como a praticamos. A *Química Instruída* estende-se desde a síntese selectiva e a reactividade de estruturas moleculares, à organização e função de entidades supramoleculares complexas. Ela tem em conta conjuntos de constituintes "instruídos" em vez de substâncias puras, levando a cabo reacções em ambientes complexos que conduzirão às substâncias e às propriedades desejadas por acção de processos de auto-construção.

A Química supramolecular começou e desenvolveu-se de acordo com o seu objectivo básico: a química de entidades geradas via interacções intermoleculares não-covalentes [7]. Através da manipulação apropriada destas interacções, tornou-se progressivamente a química da informação molecular, envolvendo o seu armazenamento ao nível molecular, nas características estruturais e também a procura, transferência e processamento da informação ao nível supramolecular, através de processos moleculares de reconhecimento que operam via algoritmos de interacção específicos.

Os anos recentes testemunha-

ram um grande aumento de actividade no que respeita à aplicação explícita do reconhecimento molecular como um meio de controlar a evolução de espécies supramoleculares e de dispositivos que se constroem a partir dos seus componentes e operam através de *auto-processamento* (auto-montagem, auto-organização, auto-reconhecimento...). Os sistemas com estas características foram chamados *sistemas supramoleculares programados* (ver [7] e suas referências).

A programação molecular envolve a incorporação nos componentes moleculares de instruções adequadas à formação, por auto-montagem, de uma entidade supramolecular bem definida. Dependendo da escolha dos padrões de interacção entre os componentes, consegue-se uma programação mais ou menos estrita das espécies finais. O programa é molecular e a informação está contida na estrutura covalente; a sua acção, através de algoritmos de reconhecimento não-covalente é supramolecular. O processamento da informação molecular através de acontecimentos de reconhecimento molecular implica a passagem do nível molecular para o supramolecular.

Podem distinguir-se três estádios de entrada de informação na auto-montagem: 1) *reconhecimento molecular*, para a *ligação selectiva* dos componentes básicos 2) *crescimento*, através da ligação dos componentes na posição relativa correcta; 3) *terminação* do processo, que requer um aspecto interno, um *signal de paragem*, que especifique o ponto final e signifique que o processo está completo.

Para além disso, está envolvida uma *informação temporal* visto que a auto-montagem é um processo dependente do tempo e pode exibir controlo cinético, gerando produtos cinéticos antes de atingir os termodinâmicos. Este é o caso na montagem inicial de um complexo helicoidal triplo (ligando linear/ ião metálico) num sistema que progressivamente evolui para uma hélice circular [8]. Um tal processo tanto pode ser sequencial, se a hélice tripla for um intermediário cinético localizado

na sequência reaccional que dá o produto final, como pode ser bifurcado, não-sequencial, se isso não acontecer (Figura 1). No caso sequencial, a construção progressiva da superestrutura final ocorre através de uma *sequência definida* de instruções moleculares e algoritmos, de tal forma que um dado componente ou acção de reconhecimento entra em jogo num estágio bem definido do processo global. Então, a produção de uma dada estrutura intermediária dependerá da anterior e prepara o caminho para a seguinte resultando numa *auto-montagem hierárquica*.

Isto é observado na formação de cristais líquidos em forma de disco pela montagem de derivados da ftalidrazida (em forma de "sector") em discos, que em seguida se organizam em colunas, como representado esquematicamente na Figura 2 [9]. Uma tal auto-montagem sequencial representa mais um passo no projecto de sistemas artificiais com níveis de complexidade mais elevados.

Um aspecto importante dos sistemas programados é a sua *robustez*. Num *sistema robusto* as instruções são suficientemente fortes para assegurar a estabilidade do processo, i. e. a auto-montagem é resistente, estável relativamente às modificações de parâmetros como concentrações e estequiometrias dos componentes, presença de espécies estranhas, etc. Inversamente, quando a montagem ocorre somente numa gama estreita de parâmetros, o sistema é instável e apresenta uma singularidade; também pode exibir uma bifurcação ou um ponto de alternância entre diferentes montagens.

O *auto-reconhecimento* observado na auto-montagem de hélices de diferentes comprimentos indica que as instruções estruturais são suficientemente fortes [10]; este não é o caso quando há somente pequenas diferenças na estrutura do ligando em que se formam hélices de ligandos mistos [11]. Deve notar-se que a robustez é o aspecto chave no comportamento de edifícios bioquímicos [12]. Um factor básico no auto-reconhecimento é a *comensurabilidade* dos componentes.

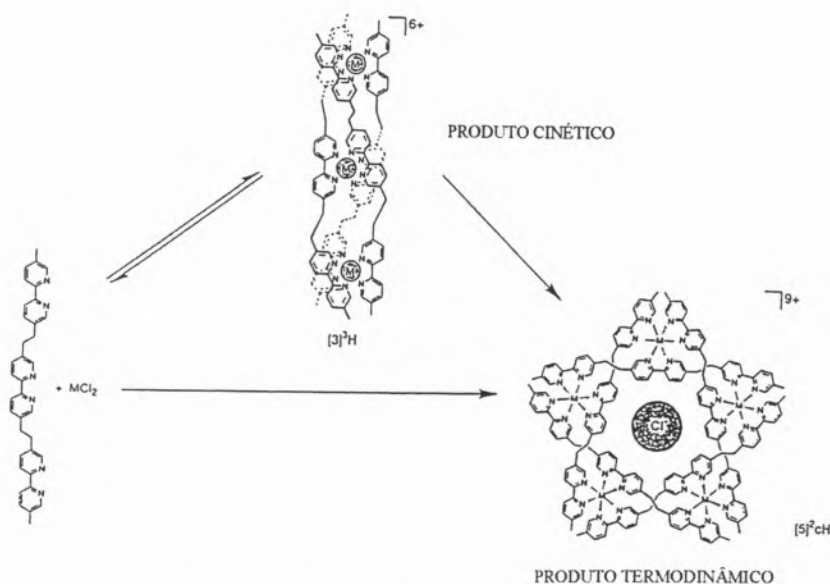


Fig. 1 - Controlo cinético e termodinâmico numa auto-montagem ilustrados através da formação de uma hélice tripla (produto cinético) e um círculo helicoidal (produto termodinâmico) a partir de um ligando linear e de iões metálicos com geometria de coordenação octaédrica (e. g. Fe(II), Ni(II)) [8].

Numa perspectiva abrangente, pode apontar-se [7, 10] a emergência de um novo panorama envolvendo uma mudança de paradigma, dos "compostos puros" para "misturas instruídas", da "unicidade" (substância pura) para "multiplicidade + informação" (mistura de componentes inteligentes + programa). Em vez de perseguir uma mera pureza química de um composto ou de um material, almejamos projectar componentes inteligentes que, misturados, conduzam através de auto-processos à formação espontânea e selectiva das superestruturas funcionais desejadas. Isto pode lembrar o processo de

construção de espécies complexas (exibindo funções altamente integradas) que tomam lugar lado a lado na auto-montagem e na operação de maquinaria da célula viva.

Podemos aventurar-nos a prever que este *paradigma da mistura inteligente* ganhará cada vez mais peso nos anos vindouros: a construção espontânea mas controlada de sistemas supramoleculares estruturalmente organizados e funcionalmente integrados a partir de uma "sopa" pré-existente de componentes inteligentes de acordo com programas bem definidos e de algoritmos de interação. Ele está também implícito

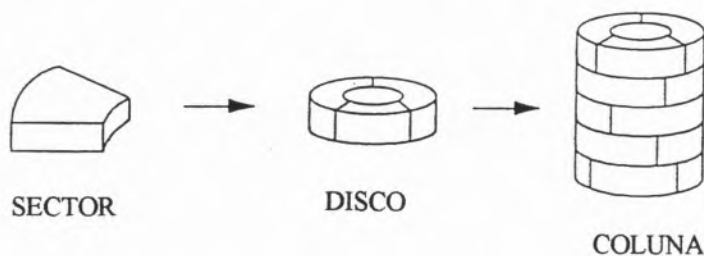


Fig. 2 - Auto-montagem hierárquica. A auto-montagem de componentes sectoriais num disco é um pré-requisito para a subsequente auto-montagem dos discos numa coluna [9].

na implementação da química combinatória, uma área importante da presente actividade de investigação (ver mais abaixo também).

Enquanto a montagem de arquitecturas complexas usualmente envolve vários componentes de um só tipo, um extensão para *componentes múltiplos* de diferentes estruturas e formas representa um importante passo em frente. Tal é o caso na formação de superestruturas inorgânicas simples e multicompartimentais a partir de um conjunto de ligandos de dois tipos [13]. Deveria ser possível ter acesso a entidades ainda mais complexas usando vários ligandos adequadamente inteligentes e funcionais.

Aspectos estruturais que codificam a auto-montagem de uma dada superestrutura criam um programa específico de montagem. Um outro passo lógico é explorar como é que vários programas de código simples, que governam independentemente a formação de diferentes estruturas, podem ser combinados como subrotinas de um programa global. Especificamente, o sistema pode comportar-se quer como uma combinação linear das subrotinas, com cada uma delas a produzir a sua subestrutura pré-determinada, ou como uma combinação mais complexa com interferências e cruzamentos entre os subprogramas. Isto foi conseguido com o recurso a duas sub-unidades diferentes contendo ligandos que codificam respectivamente a montagem da hélice e de um complexo tipo “grelha” [2x2]. Forma-se assim uma arquitectura que resulta de um processo de cruzamento (Figura 3) [14a]; o processo não era, contudo, completamente controlado visto que se podiam formar dois tipos de estruturas (com ou sem cruzamento). Um controlo completo sobre o processo foi conseguido através de um ligando que gera uma única arquitectura pré-determinada dependendo do tipo de iões metálicos usados [14b]. Este caso também ilustra como é que a escolha de diferentes algoritmos de leitura/coordenação do mesmo programa/ligando pode conduzir a um resultado/superestrutura

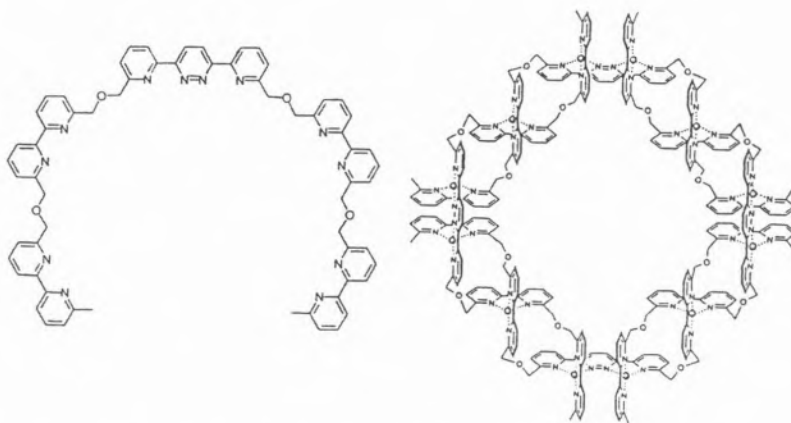


Fig. 3 - Ligando de subrotina dupla contendo duas subunidades diferentes codificando respectivamente a auto-montagem de uma hélice dupla e de uma grelha [2x2]. Formação de uma arquitectura de coordenação cruzada de iões Cu(I) [13].

diferente (ver também a Figura 4 abaixo).

Podemos esperar que seja possível projectar programas moleculares de arquitecturas cada vez mais complexas, capazes de produzir diferentes resultados sob o controlo estrito dos algoritmos de reconhecimento de interacção. Tal como está já implícito nos casos do auto-reconhecimento e da dupla-subrotina acima

mencionados, tais desenvolvimentos levam à introdução do *processamento paralelo* em sistemas químicos programados, estendendo-se eventualmente a sistemas paralelos onde numerosos processos de auto-montagem poderão operar em paralelo gerando uma dada entidade complexa.

A combinação de diferentes características de reconhecimento/instalação num programa molecular

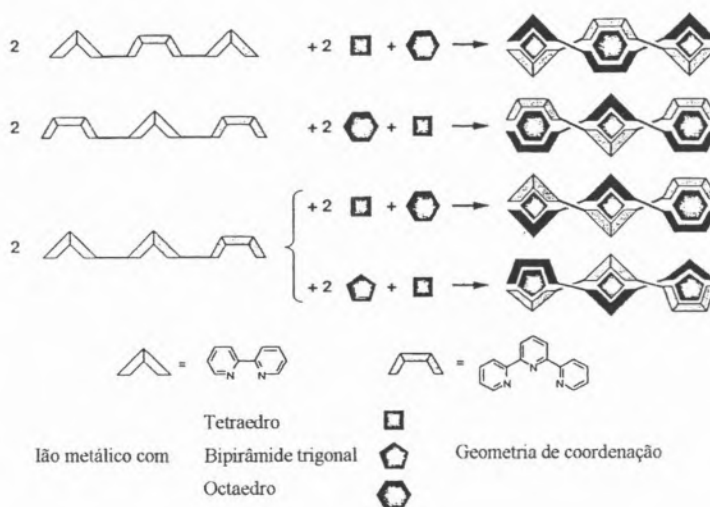


Fig. 4 - Auto-montagem de ligandos lineares que contêm diferentes sequências de sub-unidades que coordenam a diferentes iões metálicos e conduzem à formação de hélices duplas predeterminadas. O terceiro exemplo (a partir do topo) representa um caso em que a leitura das mesmas instruções (mesmo ligando) por diferentes algoritmos de interacção (diferentes geometrias de coordenação de iões metálicos) conduz a resultados diferentes (ambos hélices duplas).

também abre as portas para o projecto de sistemas de auto-montagem capazes de efectuar *cálculo molecular*. Estudos recentes descrevem o uso de protocolos baseados no DNA para resolver problemas de análise combinatoria [15, 16]. Não há razão nenhuma para que uma abordagem que faça uso de componentes não naturais, especificamente projectados para um dado fim, não funcione, com diversidade possivelmente maior, melhor resistência à fadiga e tamanho mais compacto/mais pequeno. A formação destas entidades é controlada pelas diferentes geometrias de coordenação e montagens combinatoriais das hélices duplas, como representado esquematicamente na Figura 4 [17]. A formação destas entidades é controlada pelas diferentes geometrias de coordenação e montagens combinatoriais das hélices duplas. E o que não falta são tipos de unidades de reconhecimento e de interacções, sejam eles de natureza inorgânica ou orgânica!

2. QUÍMICA DINÂMICA. MATERIAIS SUPRAMOLECULARES: MATERIAIS PROGRAMÁVEIS, DINÂMICOS, COMBINATORIAIS

Química dinâmica

A Química supramolecular é, por natureza, uma *química dinâmica* do ponto de vista da labilidade das interacções que ligam os componentes moleculares de uma entidade supramolecular. De particular relevo é o facto de a reversibilidade das associações permitir uma reorganização contínua quer por modificação das ligações entre os constituintes, quer por incorporação ou extrusão de constituintes por troca com o exterior, conferindo, deste modo, capacidades *combinatoriais* ao sistema.

A *reversibilidade* é uma característica básica e crucial dos sistemas supramoleculares. Ela é responsável pela possibilidade de *adaptação* através de sequências de associação/crescimento/dissociação.

A geração dinâmica de diversidade molecular e supramolecular a partir da combinação reversível de blocos de construção ligados covalentemente ou não, define uma *química combinatorial dinâmica* (dynamic combinatorial chemistry, DCC) que dá acesso a bibliotecas combinatoriais dinâmicas, quer de natureza virtual (VCL) quer real dependendo do sistema e das condições [18-20].

Fomos conduzidos ao conceito de DCC/VCL pelos nossos estudos de auto-reconhecimento na formação de hélices correctamente emparelhadas a partir de misturas de diferentes ligandos e iões metálicos [10] e de hélices circulares [21]. Neste último caso verificou-se que um determinado conjunto de ligandos dava origem a diferentes montagens de multi-componentes dependendo das suas interacções com um espécie alvo. Esta situação constitui um exemplo de uma biblioteca combinatorial dinâmica de natureza virtual (VCL) que inclui todas as combinações possíveis. A abordagem foi aplicada à amplificação selectiva de uma enzima inibidora a partir de um conjunto de constituintes interconvertíveis [18].

Materiais Supramoleculares.
Materiais Dinâmicos

As propriedades de um material dependem quer da natureza dos constituintes quer das interacções

entre eles. Espera-se por isso que a química Supramolecular tenha um forte impacto na ciência de materiais através da manipulação explícita das forças não-covalentes que mantêm os constituintes juntos. Estas interacções e os processos de reconhecimento que lhes estão subjacentes, permitem o projecto de materiais e o controle da sua construção a partir unidades adequadas por auto-montagem.

Os *materiais Supramoleculares* são por natureza *materiais dinâmicos*, que definimos como materiais cujos constituintes estão ligados através de ligações *reversíveis* e sofrem processos espontâneos e contínuos de montagem/desmontagem num dado conjunto de condições. Eles são de facto de natureza molecular ou supramolecular dependendo de as ligações entre os componentes serem ligações reversíveis covalentes ou não-covalentes.

Devido à sua capacidade intrínseca para trocar os seus constituintes, os materiais dinâmicos têm também características combinatoriais pelo que devem ser considerados como *Materiais Combinatoriais Dinâmicos* (DCMs). Os materiais Supramoleculares são então *instruídos*, *combinatoriais* e *dinâmicos*: podem, em princípio, seleccionar os seus constituintes em resposta a estímulos externos ou factores ambientais e assim comportarem-se como *materiais adaptáveis* (Figura 5).

MATERIAIS SUPRAMOLECULARES

- ★ INSTRUÍDOS - programados, capazes de efectuar reconhecimento e auto-montagem de componentes
- ★ DINÂMICOS - combinação reversível de componentes adaptáveis, com reacção a factores ambientais
- ★ COMBINATORIAIS - capacidade de selecção de componentes e amplificação de combinações preferenciais

⇒ MATERIAIS ADAPTÁVEIS

Fig. 5 - Características básicas dos materiais supramoleculares

Os materiais combinatoriais têm sido considerados como hipótese para a exploração das propriedades eléctricas ou ópticas de sólidos, por exemplo [22]. A introdução da reversibilidade constitui mais um passo significativo que confere a dimensão da diversidade dinâmica à geração de novos materiais.

A Química supramolecular abre novas perspectivas à química dos materiais na direcção de uma área de *engenharia supramolecular* que dá acesso à geração, controlada por informação molecular, de arquitecturas polimoleculares bem definidas e de padrões em conjuntos moleculares, camadas, filmes, membranas, micelas, geles, mesofases e sólidos, bem como em grandes entidades inorgânicas, em arquitecturas de coordenação polimetálicas e em polímeros de coordenação.

Química supramolecular de polímeros

Um domínio rico emerge da combinação da química dos polímeros com a química supramolecular, conduzindo a uma química de polímeros supramoleculares [23, 24]. Envolve a manipulação de interacções moleculares (ligações de hidrogénio, efeitos dador-aceitador, etc.) e processos de reconhecimento para gerar polímeros supramoleculares na cadeia principal (ou na cadeia lateral) através da auto-montagem de componentes monoméricos complementares (ou por ligação a grupos laterais). Dada a labilidade destas associações, tais entidades apresentam características de polímeros “vivos” capazes de crescerem ou de encurtarem, de rearranjarem os seus padrões de interacção, de trocar componentes, de sofrerem processos de recozimento, de regeneração e de adaptação. Versões supramoleculares das várias espécies e procedimentos da química de polímeros moleculares podem ser imaginadas e implementadas [7, 23] originando um campo de futura investigação que pode oferecer um mundo de novas entidades e funcionalidades. O *controle de crescimento*

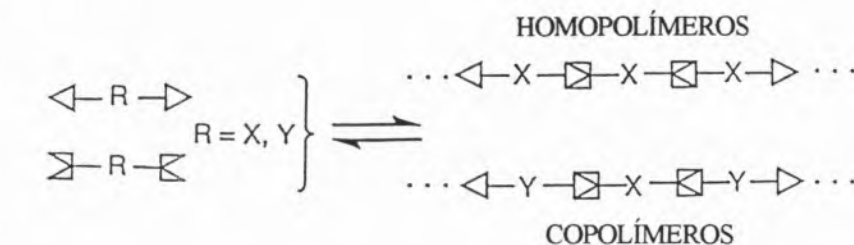


Fig. 6 - Formação de polímeros supramoleculares da cadeia principal por poli-associação de componentes complementares.

pode ser conseguido com a introdução de unidades de reconhecimento de grupos terminais.

A química de polímeros supramoleculares é assim dinâmica e combinatorial e os polímeros supramoleculares são portanto DCMs. A associação dirigida de reconhecimento de monómeros heterocomplementares pode produzir homopolímeros ou copolímeros supramoleculares. Este último caso torna-se combinatorial se for usada uma mistura de monómeros contendo diferentes grupos R=X, Y, Z etc. (Figura 6). Os componentes efectivamente incorporados na poli-associação podem depender da natureza dos grupos R e das interacções com o meio circundante.

O mesmo tipo de considerações pode ser tecido a propósito dos *cris-tais líquidos supramoleculares* [23, 24].

Nanoquímica - Nanomateriais

A *Nanociência* e a *nanotecnologia* tornaram-se e continuarão a ser áreas muito activas de investigação, dado o seu interesse básico e as suas potenciais aplicações. Também aqui a química supramolecular pode ter um impacto profundo. Com efeito, a geração espontânea mas controlada de arquitecturas supramoleculares funcionais bem definidas, de tamanho nanométrico, através de auto-organização, oferece uma alternativa muito poderosa para a nanofabricação e para a nanomanipulação, fornecendo uma abordagem química à nanociência e à tecnologia [7]. Podemos especular que mais do que

construir passo por passo ou prefabricar nanoestruturas de cima a baixo, serão desenvolvidas metodologias recorrendo à auto-organização de componentes instruídos. A reversibilidade e as características dinâmicas de tais arquitecturas supramoleculares conferem-lhes o potencial de sofrerem regeneração e adaptação, processos de grande valor para o desenvolvimento de *nanomateriais “inteligentes”*.

Dispositivos Dinâmicos

A área de dispositivos moleculares e supramoleculares mereceria um tratamento desenvolvido (ver [25]) dados os importantes desenvolvimentos que se podem prever neste campo no futuro. Contudo limitar-nos-emos aqui a algumas considerações no que diz respeito às alterações dinâmicas em dispositivos mecânicos que são sede de processos que envolvem movimento.

A geração e o controle de movimentos moleculares em rotaxanos e catenanos, tem merecido uma atenção crescente em anos recentes [3, 26]. A este respeito, é de notar que os precursores destes sistemas são os processos fluxionais encontrados em complexos metálicos e organometálicos, que correspondem a deslocamentos dos centros metálicos em relação a um ligando, que foram extensivamente estudados [27]. Eles apresentam alguns aspectos interessantes e oferecem uma grande variedade de sistemas; podem ser imaginados numerosos desenvolvimentos envolvendo mo-

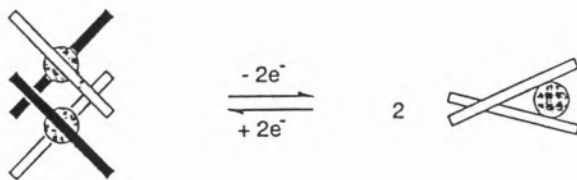


Fig. 7 - "Interruptor electroquímico" de interconversão entre uma hélice dupla dinuclear de Cu(I) e dois complexos de Cu(II) com ligandos de cadeias simples.

vimentos dirigidos, de longa distância e despoletados por um estímulo [28]. Exemplos de processos relacionados são o deslocamento de iões metálicos no interior de criptatos ditópicos [29] e a interconversão reversível entre um complexo dinuclear de Cu(I) com estrutura de hélice dupla e dois complexos de Cu(II) coordenado a ligandos de cadeias simples, produzida electroquimicamente (Figura 7) [30]. Alguns sistemas fotocromáticos sofrem interconversões, iniciadas pela luz, que envolvem movimentos moleculares e mudanças de forma. Os dispositivos dinâmicos podem formalmente representar protótipos de máquinas ou motores se os movimentos induzidos por fontes externas forem orientados, por exemplo, através da ligação a uma superfície.

Outros desenvolvimentos envolvem, em particular, a indução de movimento direccionado, gerando trabalho, o que requer o *input* de energia de modo a não violar a segunda lei da termodinâmica (para relatórios recentes, ver [31-33]). Por outro lado, dispositivos baseados em estímulos e mudanças ópticas, eléctricas ou químicas parecem preferíveis aos mecânicos, tal como acontece com o cálculo electrónico ou fotónico relativamente ao mecânico. Muita actividade futura é esperada nestas áreas.

4. EM DIRECÇÃO À QUÍMICA ADAPTÁVEL

A combinação das características dos sistemas supramoleculares:

- informação e programabilidade,

- dinâmica e reversibilidade,
- diversidade combinatória e estrutural,

leva à emergência do conceito global de QUÍMICA ADAPTÁVEL, que se situa numa posição elevada no eixo da complexidade. Ela implica montagem combinatorial, selecção e crescimento em condições de *reversibilidade temporal*.

Para além dos sistemas programados o passo seguinte na complexidade consiste no projecto de *sistemas*

químicos "que aprendam", sistemas que não são instruídos mas podem ser treinados, que possuem capacidade de *auto-modificação* e de *adaptabilidade* em resposta a estímulos externos (Figura 8). A adaptação pode ser *passiva* ou *activa*. A primeira é ilustrada pela interconversão reversível de hélices circulares pentaméricas e hexaméricas em função dos aniões presentes no meio [21]. A segunda implica um processo de aprendizagem.

Quando a *irreversibilidade* temporal é incorporada, são gerados *sistemas químicos evolutivos*, representando a indução da *evolução química*. Esta abre perspectivas para sistemas que poderão ser sede de mudanças progressivas de estrutura interna sob a pressão de factores ambientais. Isto implica também a passagem de sistemas fechados para *sistemas abertos* que estão ligados espacialmente e temporalmente ao seu meio circundante.

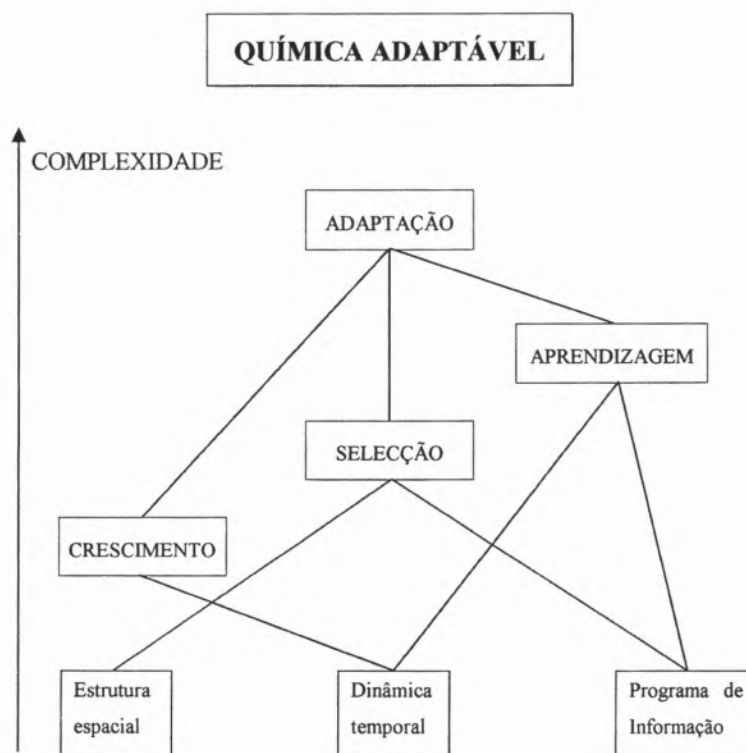


Fig. 8 - Em direcção à química adaptável, a via supramolecular.

5. CONCLUSÃO. UMA CIÊNCIA DE MATÉRIA INFORMADA

Uma linha importante de desenvolvimento da ciência química é a dos sistemas complexos, alargando a visão da matéria dividida para a condensada depois para a matéria organizada e adaptável, para a matéria viva e para a matéria pensante, subindo sempre na escada da complexidade.

A complexidade implica e resulta de múltiplos componentes e de interações entre eles com integração *i.e.* com correlação a longa distância, acoplamento e *feedback*. As espécies e as propriedades que definem um dado nível de complexidade resultam de e podem ser explicadas com base em interações entre espécies que pertencem a um nível inferior, *e.g.* entidades supramoleculares a partir de moléculas, células a partir de entidades supramoleculares, tecidos a partir de células, organismos a partir de tecidos, etc., até ao comportamento de sociedades e ecossistemas numa hierarquia de níveis que definem a arquitectura da complexidade.

A cada nível de complexidade crescente *novos aspectos emergem* que não existem a níveis mais baixos,

que são *dedutíveis* deles mas *não redutíveis* a esses níveis mais baixos [7].

A química supramolecular, em conjunto com os correspondentes campos na física e na biologia, constitui uma ciência supramolecular cujos feitos, já notáveis, apontam para desafios ainda mais altos. Conduzem a uma ciência de *matéria informada*, de *matéria organizada*, *complexa*, *adaptável*, da matéria inanimada à animada e daí para a frente (Figura 9). As perspectivas que se abrem e se tornam cada vez mais largas à medida que se fazem progressos, constituirão os horizontes do futuro por bastante tempo!

* Traduzido de: R. Ungaro, E. Dalcaneale (eds.), *Supramolecular Science: Where It is and Where It is Going*, 287-304 Kluwer Academic Publishers (1999). Este artigo é aqui publicado a propósito da Conferência dada pelo Prof. Jean-Marie Lehn no Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química.

** Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, ISIS. Université Louis Pasteur, CNRS ESA 7006. 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France.

REFERÊNCIAS

1. Reinhoudt, D. N., Stoddart, J. F., Ungaro, R. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1349.
2. Smith, D. K., Diederich, F. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1353.
3. Chabron, J.-C., Sauvage, J.-P. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1362.
4. Hartgerink, J., Clark, T. D., Ghadiri, M. R. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1367.
5. de Mendonza, J. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1373.
6. Seers, J. K. M. (1998) *Chem. Eur. J.* **4**, 1378.
7. Lehn, J.-M. (1995) *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, ver em especial os capítulos 9, 10.
8. Hasenknopf, B., Lehn, J.-M., Boumediene, N., Leize, E., Van Dorsselaer, A. (1998) *Angew. Chem.*, no prelo.
9. Suárez, M., Lehn, J.-M., Zimmerman, S. C., Skoulios, A., Heinrich, B. (1998) *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9526; ver também as referências aí contidas.
10. Krämer, R., Lehn, J.-M., Marquis, A. (1993) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 5394.
11. Funeriu, D.-P., He, Y.-B., Bister, H.-J., Lehn, J.-M. (1996) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133**, 673.
12. Barkai, N., Leibler, S. (1997) *Nature* **387**, 913.
13. Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M., DeCian, A., Fischer, J. (1993) *Angew. Chem. int. Ed. Engl.* **32**, 69. Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M., Kneisel, B., Baum, G., Fenske, D. *Chem. Eur. J.*, no prelo.
14. a) Funeriu, D. P., Lehn, J.-M., Baum, G., Fenske, D. (1997) *Chem. Eur. J.* **3**, 99;
b) Funeriu, D. P., Lehn, J.-M., a ser publicado.

PERSPECTIVAS ⇒ em direcção a uma CIÊNCIA DE MATÉRIA INFORMADA

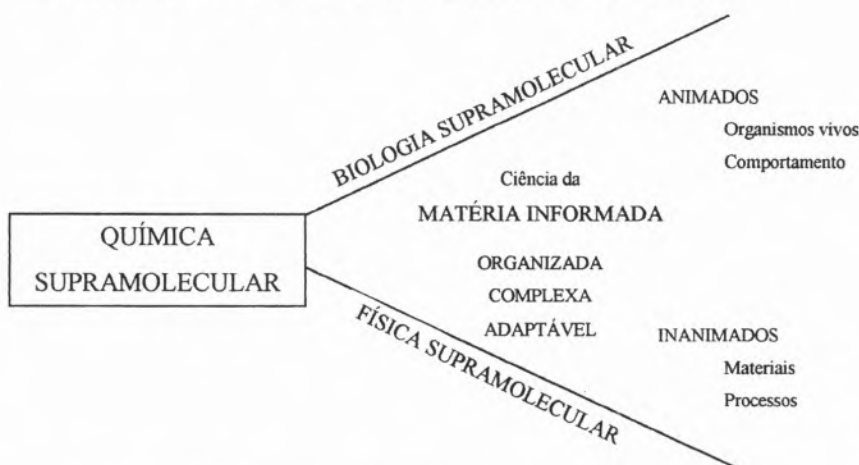


Fig. 9 - Ciência supramolecular como a ciência de matéria informada.

15. Adleman, L. M. (1994) *Ciência* **266**, 1021; Lipton, R. J. (1995) *Science* **268**, 542.
16. Guarnieri, F., Fliss, M., Bancroft, B. (1966) *Science* **273**, 220.
17. Smith, V., Lehn, J.-M. (1996) *Chem. Commun.* 2733.
18. Huc, I., Lehn, J.-M. (1997) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 2106; *ibid.* **94**, 8272.
19. Eliseev, A. V., Lehn, J.-M., *Current Top. Microbiol. Immunol.*, no prelo; Ganesan, A. (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2828.
20. Brady, P. A., Seers, J. K. M. (1997) *Chem. Soc. Rev.* **26**, 327, e referências aí contidas.
21. Hasenknopf, B. Lehn, J.-M., Baum, G., Kneisel, B. O., Fenske, D. (1996) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1838; Hasenknopf, B., Lehn, J.-M., Boumedienne, N., Dupont-Gervais, A., Van Dorsselaer, A., Kneisel, B. O., Fenske, D. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10956.
22. Gabriel, B., Chang, H., Sun, X., Schultz, P. G. (1995) *Ciência* **270**, 273; Sun, X.-D., Wang, K.-A., Yoo, Y., Wallace-Freedman, W. G. Gao, C., Xiang, X.-D., Schultz, P. G. (1997) *Adv. Mater.* **9**, 1046.
23. Lehn, J.-M. (1993) *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **69**, 1.
24. Antonietti, M., Heinz, S. (1992) *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **40**, 308; Paleos, C. M., Tsiourvas, D. (1995) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1696.
25. Ver capítulo 8 na ref. [7] para uma apresentação geral da área; ver também o capítulo por Balzani, Credi, Venturi in Ungaro, R., Dalcanale, E. (eds.) *Supramolecular Science: Where it is and where it is going*, Kluwer Academic Publishers, Holanda.
26. Balzani, V., Gómez-López, M., Stoddart, J. F. (1998) *Acc. Chem. Res.* **31**, 405; Sauvage, J.-P. (1998) *ibid.* **31**, 611.
27. Cotton, F. A. (1968) *Acc. Chem. Res.* **1**, 257. See also in (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, King, R. B., Ed. in chief, vol. 5, pp. 2581.
28. Ferneez, D., Pfammater, M., Khoury, R., Lehn, J.-M., trabalho em curso.
29. Lehn, J.-M., Stubbs, M. E. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4011; ver, por exemplo, também: Zelikovich, L., Libman, J., Shanzer, A. (1995) *Natureza* **374**, 790.
30. Gisselbrecht, J.-P., Gross, M., Lehn, J.-M., Sauvage, J.-P., Ziessel, R., Piccinni-Leopardi, C., Arrieta, J. M., Gerprincipal, G., Van Meerssche, M. (1984) *Nouv. J. Chim.* **8**, 661.
31. Faucheux, L. P., Bourdieu, L. S., Kaplan, P. D., Libchaber, A. J. (1995) *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1504.
32. Kelly, T. R., Tellitu, I., Sostelo, J.P. (1997) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1866; Davis, A. P. (1998) *ibid.* **37**, 909. Gimzewski, J. K., Schlitter, R. R., Langlais, V., Joachim, C., Tang, H., Johanssen, I.

KONIK - TECH[®]

Kromatografia + Espectroscopia

**CROMATOGRAFIA: HRGC / HPLC
ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA
ENGENHARIA
EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
CIÊNCIA DE MATERIAIS/VÁCUO**

**Konik-Tech, S.A.
Rua Prof. Veiga Ferreira, 6B
1600 Lisboa**

**Telef. 21757 35 47
Fax. 21757 34 85**

E-mail: lisboa@konik-group.com

**Vendas: sales@konik-group.com
Marketing: marketing@konik-group.com
Serviço Técnico: SAT@konik-group.com
www.konik-group.com**