

Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

1

Interações não covalentes
Non covalent interactions (NCI)

Ignez Caracelli

van der Waals Interactions



São Carlos, 21 de agosto de 2019

ignez@df.ufscar.br
www.ignez.com



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli 2

Spider man climbing walls



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Spider man climbing walls



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Gecko climbing walls



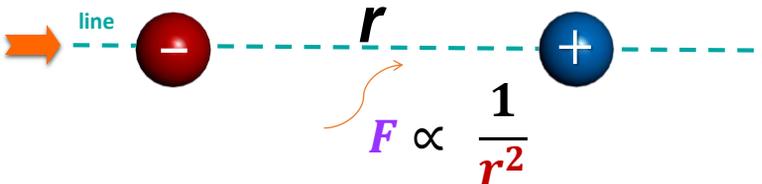
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Coulomb's Law

➔ two kinds of electric charges



➔ $F \propto q_1 q_2$

$F < 0$ electric force is **attractive** if the charges are of **opposite** sign

$F > 0$ electric force is **repulsive** if the charges are of **same** sign



Interações não covalentes (NCI)

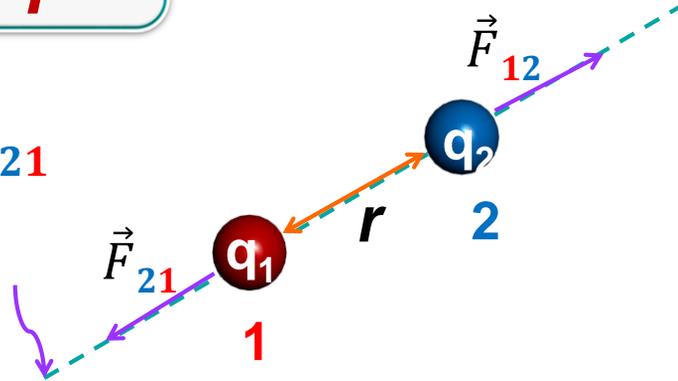
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli 6

Coulomb's Law

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}$$



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

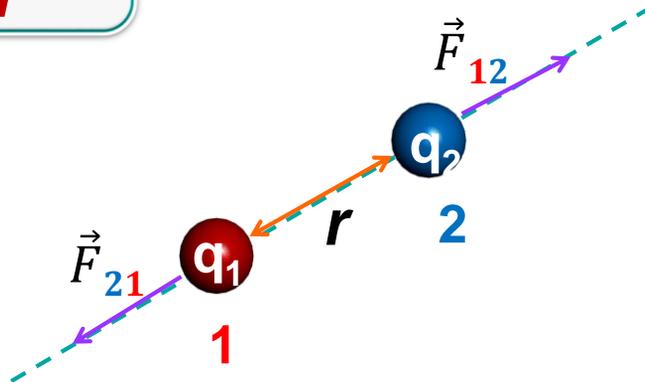
Ignez
Caracelli 7

Coulomb's Law

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Coulomb constant



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli 8

Neutral Atom

neutral atoms are, by definition, electrically neutral
they have equal amounts of **positive** and **negative** charges.

they are spherically symmetrical, they do not have a “built-in”
dipole moment the way most asymmetrical molecules do.



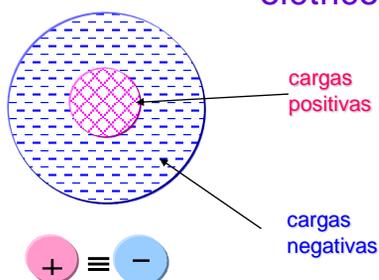
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Molécula Apolar (ou não-polar)

átomo ou molécula apolar. o **centro das cargas positivas** coincide com o **centro das cargas negativas** na ausência de campos elétricos.



$$\vec{p} = 0$$



Interações não covalentes (NCI)

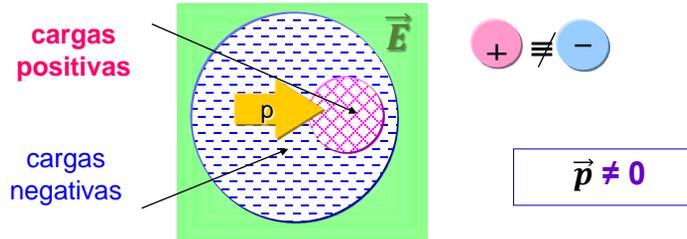
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

10

Molécula Apolar (ou não-polar)

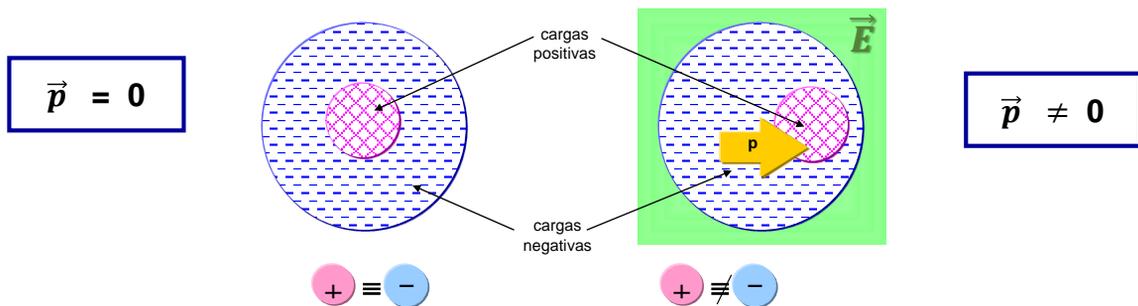
- molécula apolar na presença de campo elétrico \vec{E} :
- ⇒ *centro das cargas positivas* \neq *centro das cargas negativas*
 - ⇒ um dipolo induzido (orientado de - para +)
 - ⇒ $p \neq 0$



Molécula Apolar (ou não-polar)

molécula apolar
o centro de cargas positivas (núcleo)
coincide com o centro de cargas
negativas (nuvem eletrônica).

dipolo induzido
o centro de cargas positivas (núcleo)
não coincide com o centro de cargas
negativas (nuvem eletrônica).



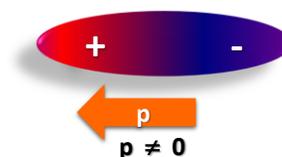
Molécula Polar

mesmo na ausência de campo elétrico \vec{E} :

→ centro de cargas positivas \neq centro das cargas negativas

→ molécula é um dipolo chamado de **dipolo permanente**

$$\vec{p} = q \cdot \vec{r}$$

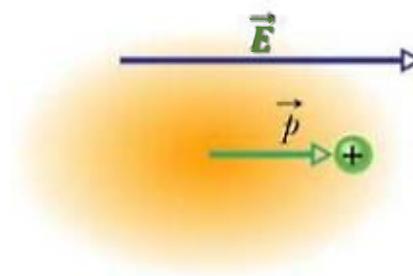
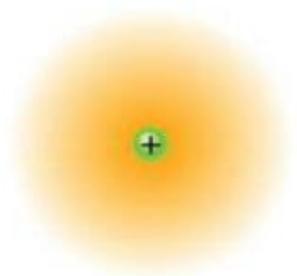


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

13



the polarizability α is the ease of distortion of the electron cloud of a molecular entity by an electrical field \vec{E}



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Atores

carga elétrica



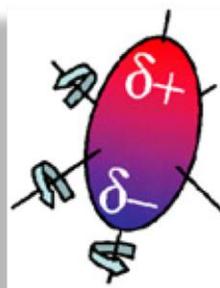
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Atores

momento de dipolo
dipolo permanente
dipolo



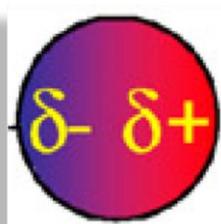
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Atores

momento de dipolo
induzido

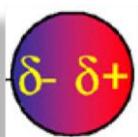


Interações não covalentes (NCI)

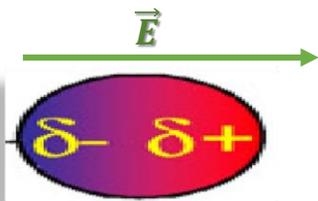
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Atores



polarizabilidade α :
distorção da nuvem eletrônica de uma
entidade molecular em campo elétrico



$$\alpha = \frac{p_{ind}}{E'}$$

momento de dipolo
induzido

campo elétrico



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

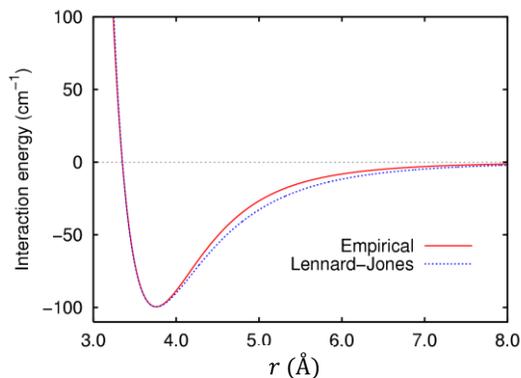
Ignez
Caracelli

Lenard-Jones Potential (1925)

The atoms in this simulation are drawn according to their van der Waals radii such that they would just be contacting at the minimum energy separation.

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

ϵ e σ constants
experimental adjusted



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

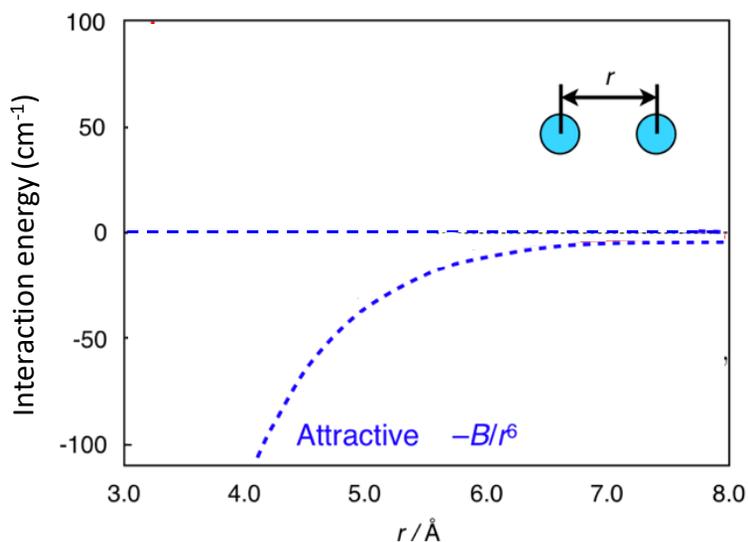
Ignez
Caracelli

19

Lenard-Jones Potential

Attractive

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$



Interações não covalentes (NCI)

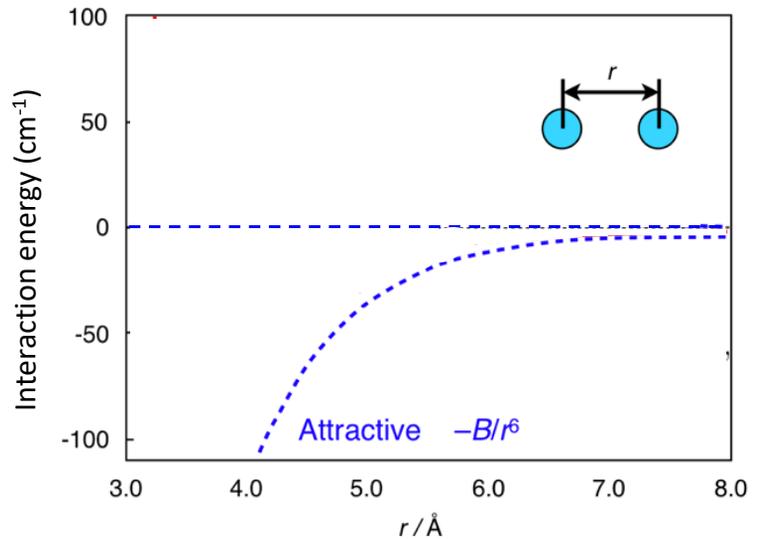
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

20

Lenard-Jones Potential

Attractive



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

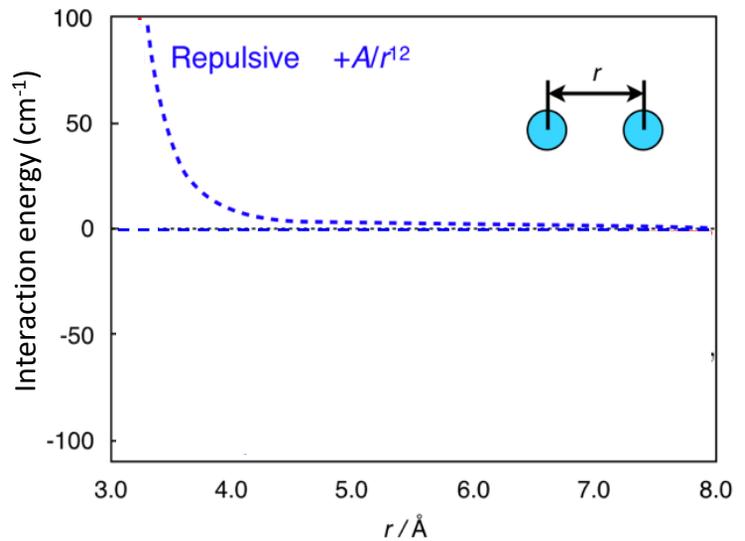
Ignez
Caracelli

21

Lenard-Jones Potential

Repulsive

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

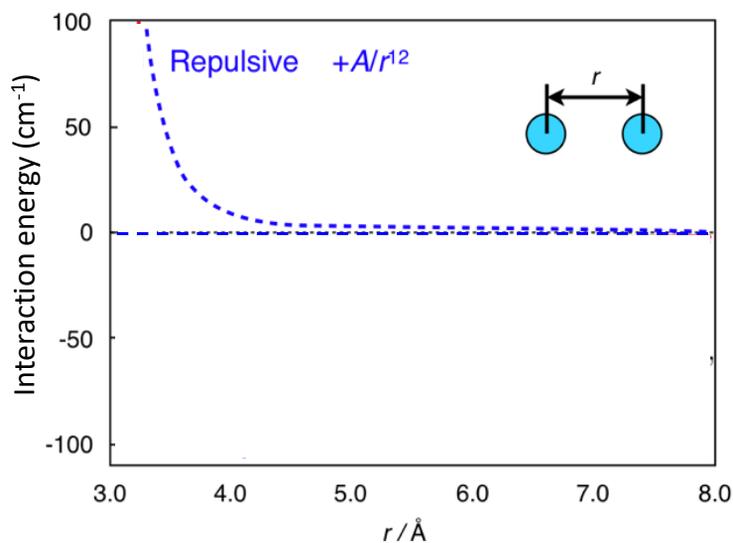
22

Lenard-Jones Potential

Repulsive forces

As the atoms get too close, at some point there is a strong repulsion from overlapping electron clouds and Pauli's exclusion principle whereby filled electron shells of an atom cannot accommodate any more electrons.

The repulsive interaction between electron densities are named short-range interactions and simply define the molecular volume.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

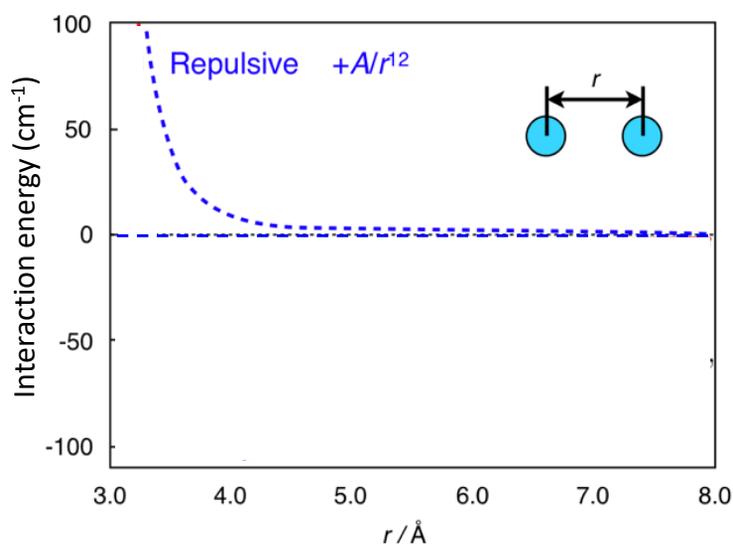
Ignez
Caracelli

23

Lenard-Jones Potential

Repulsive

The idea that atoms of a given element may be regarded spheres whose radius, the Van der Waals radius, is characteristic of that element.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

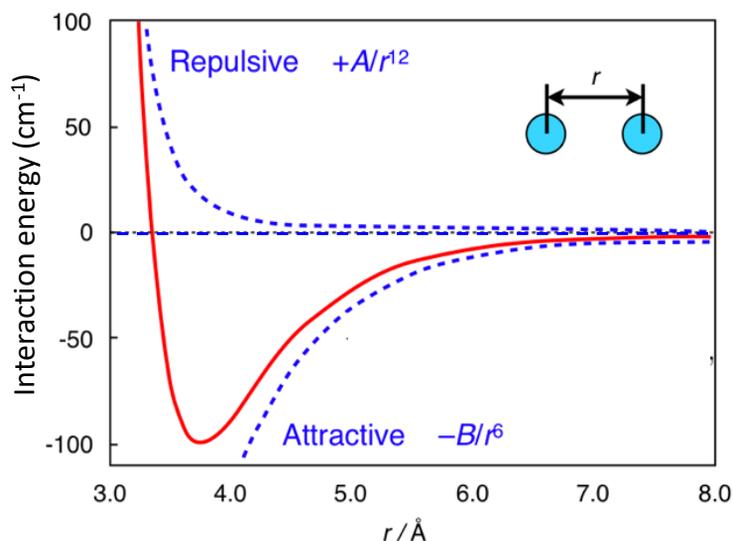
Ignez
Caracelli

24

Lenard-Jones Potential

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

When the atomic separations are to the left of the minimum the atoms repel, otherwise they attract one another.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

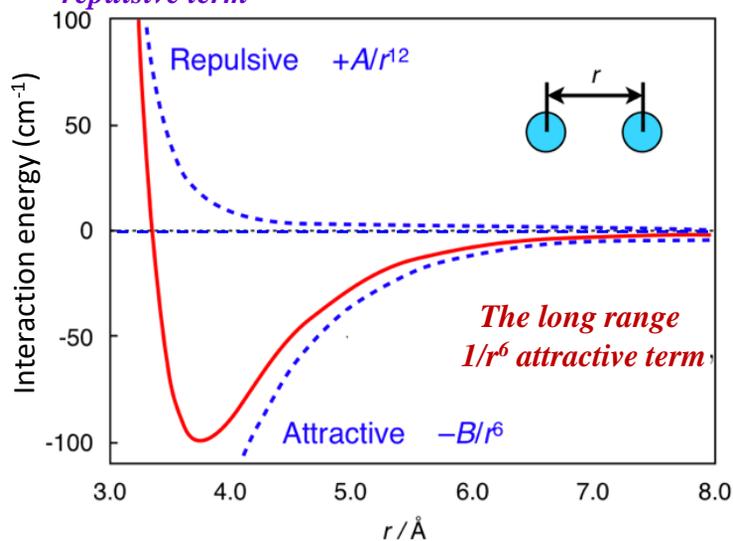
25

Lenard-Jones Potential

*The short range $1/r^{12}$
repulsive term*

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

When the atomic separations are to the left of the minimum the atoms repel, otherwise they attract one another.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

26

Forças Eletrostáticas

forças simples → se originam das entidades carregadas das quais as moléculas são constituídas.

forças compostas → combinação das forças simples.



Interações não covalentes (NCI)

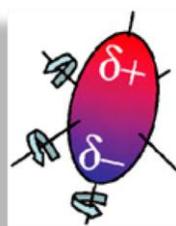
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

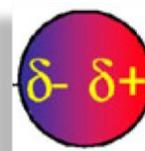
Forças Eletrostáticas Simples



íons



dipolo
permanente



dipolo
induzido



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

íon-ion

(1)



$$U = -\frac{q_1 q_2}{(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{1}{r}$$

energia
aproximada

25 kJ mol⁻¹



Interações não covalentes (NCI)

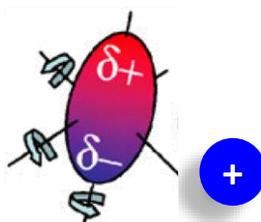
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

íon-dipolo permanente

(2)



$$U = -\frac{q^2 p^2}{(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{1}{kTr^4}$$

energia
aproximada

50-200 kJ mol⁻¹



Interações não covalentes (NCI)

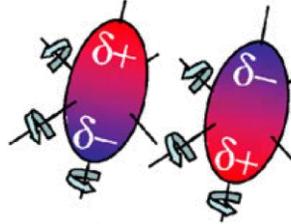
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

dipolo permanente-dipolo permanente

(3)



$$U = -\frac{2}{3} \cdot \frac{p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{kTr^6}$$

energia
aproximada

50-500 kJ mol⁻¹



Interações não covalentes (NCI)

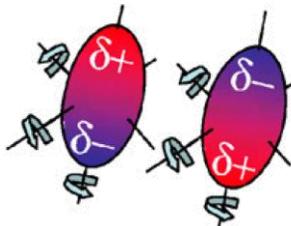
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

dipolo permanente-dipolo permanente

(3)



$$U = -\frac{2}{3} \cdot \frac{p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{kTr^6}$$

energia
aproximada

50-500 kJ mol⁻¹



Interações não covalentes (NCI)

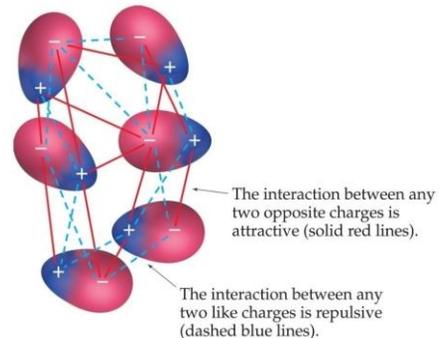
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Dipole-Dipole Interactions

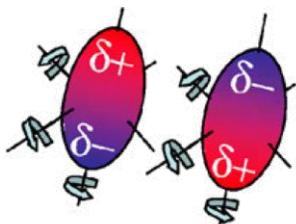
Molecules that have permanent dipoles are attracted to each other.

- The positive end of one is attracted to the negative end of the other and vice-versa.
- These forces are only important when the molecules are close to each other.



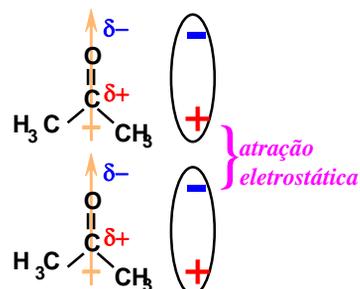
Forças Eletrostáticas Simples

dipolo permanente-dipolo permanente



$$U = -\frac{2}{3} \cdot \frac{p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{kTr^6}$$

Representação simples de um dipolo



energia
aproximada

50-500 kJ mol⁻¹



Interações não covalentes (NCI)

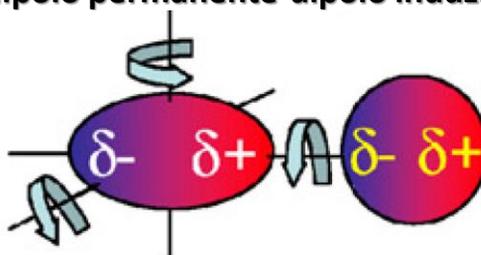
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

dipolo permanente-dipolo induzido

(4)



$$U = -\frac{p^2 \alpha_p}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

energia
aproximada

<5 kJ mol⁻¹

não depende de T



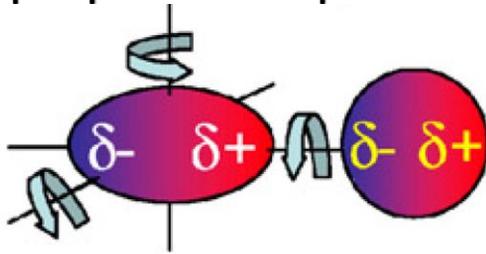
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

(4) dipolo permanente-dipolo induzido

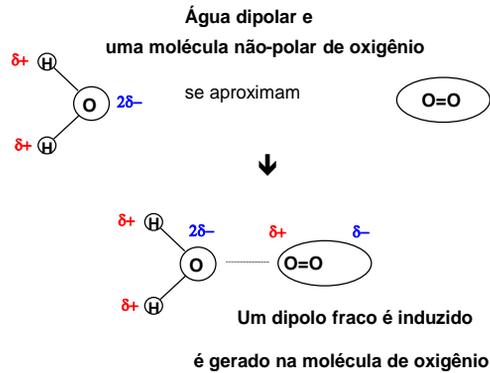


$$U = - \frac{p^2 \alpha_p}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

$$< 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

energia aproximada

não depende de T



Interações não covalentes (NCI)

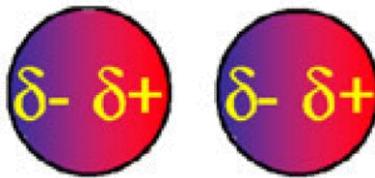
Julio Zukerman

Ignez Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

dipolo induzido-dipolo induzido

e^- em movimento contínuo



$$U_{vdW} = - \frac{\hbar\omega}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha^2}{r^6}$$

induzem polarização de moléculas adjacentes

sempre presentes; são atrativas e proporcionais a $1/r^6$
origem quântica

energia aproximada

$$< 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples

forças repulsivas

(6)

sempre presentes; origem quântica

a repulsão aparece pela sobreposição das nuvens eletrônicas

raios de van der Waals



Interações não covalentes (NCI)

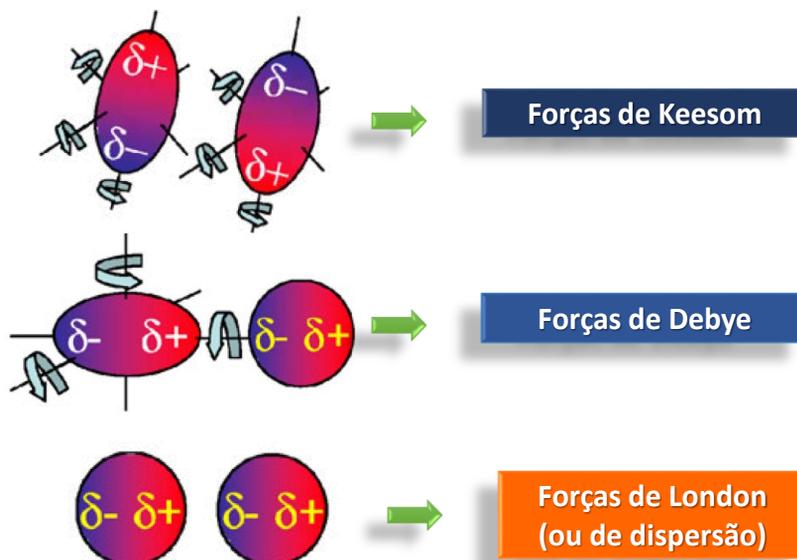
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças Eletrostáticas Simples



Forças de van der Waals

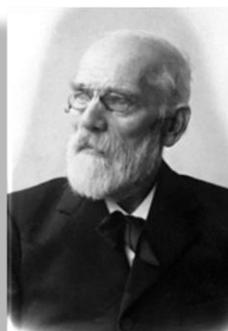
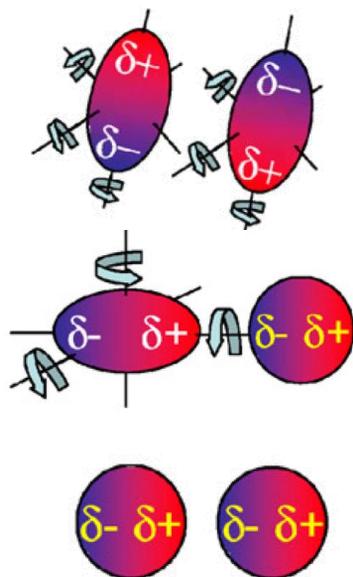


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Forças de van der Waals



Johannes Diderik van der Waals



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Artigo sobre o tema

[Ermondi & Caron](#)

Recognition forces in ligand–protein complexes: Blending information from different sources

Biochemical Pharmacology 72 (2006) 1633–1645

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bcp.2006.05.022>

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006295206003248>



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

van der Waals (vdw)

Van der
Waals
interactions

interações de
van der
Waals



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

41

Gecko & van der Waals



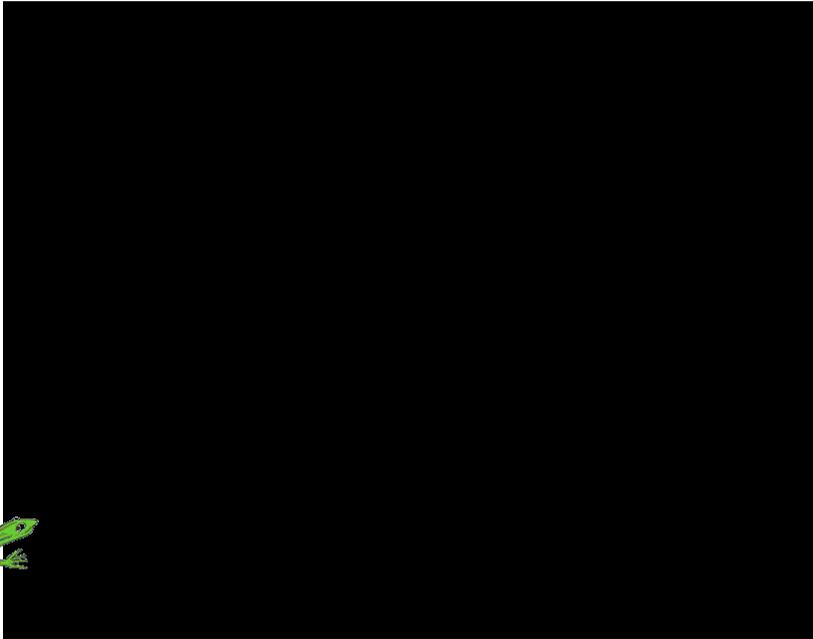
<https://www.youtube.com/watch?v=BQaVw-oBbnI>



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli



<https://www.youtube.com/watch?v=BQaVw-oBbnI>

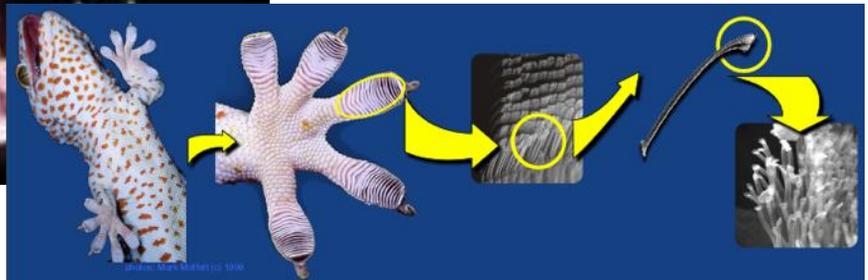


Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

Gecko & van der Waals



Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

Gecko & van der Waals

© Keller Autumn 2014

Mechanically controllable adhesion

Autumn+ 2000 Nature

1. Preload

2. Drag

3. Perpendicular Pull

100 μm

This experiment illustrates the mechanical program for attachment and detachment required for controllable adhesion in gecko setae.



Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

45

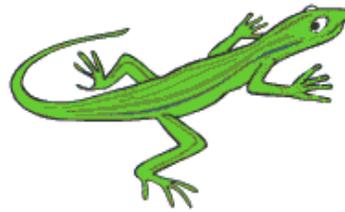
Força

Levantamento de biscoito

Aderência – van der Waals



$$F = mg = 0,1 \text{ kg} \times 10 \text{ m/s}^2 = 1 \text{ N}$$



$$F_{1 \text{ pelo}} = 20 \mu\text{N}$$

$$1 \text{ N} / 20 \times 10^{-6} \text{ N} = 50.000$$



Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

46

Lagartixa

1 pelo = 20 μN



<http://www.lclark.edu/~autumn/dept/Welcome.html>



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Gecko & Cover

PNAS

Proceedings of the National Academy of Sciences
of the United States of America

September 11, 2002 | vol. 99 | no. 11 | pp. 12791-12792 | www.pnas.org



Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Geckos on the Cover



Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

Geckos on the Cover



<https://college.lclark.edu/live/profiles/13-kellar-autumn>

Interações não covalentes (NCI)

Julio Zukerman

Ignez Caracelli

Kellar Autumn

<http://geckolab.lclark.edu/dept/AutumnLab/Welcome.html>

- gecko adhesion
- nanostructured materials
- climbing dynamics
- metabolic energetics
- evolutionary physiology



<https://college.lclark.edu/live/profiles/13-kellar-autumn>

Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Structural hierarchy of the gecko adhesive system



PNAS

W. R. Hansen, and K. Autumn
PNAS 2005;102:2:385-389

Structural hierarchy of the gecko adhesive system.

Macrostructure: ventral view of a tokay gecko (*G. gecko*) climbing vertical glass.



Interações não covalentes (NCI)

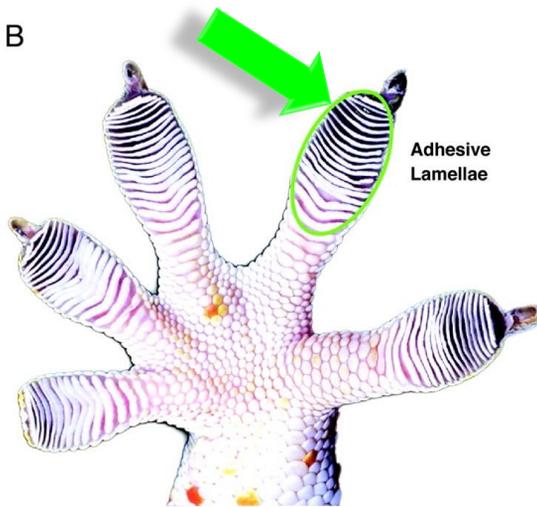
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

52

Structural hierarchy of the gecko adhesive system

B



PNAS

W. R. Hansen, and K. Autumn
PNAS 2005;102:2:385-389

Structural hierarchy of the gecko adhesive system.

Mesostructure: ventral view of the foot, with adhesive lamellae (scansors) visible as overlapping pads. Note the clean appearance of the adhesive surface.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

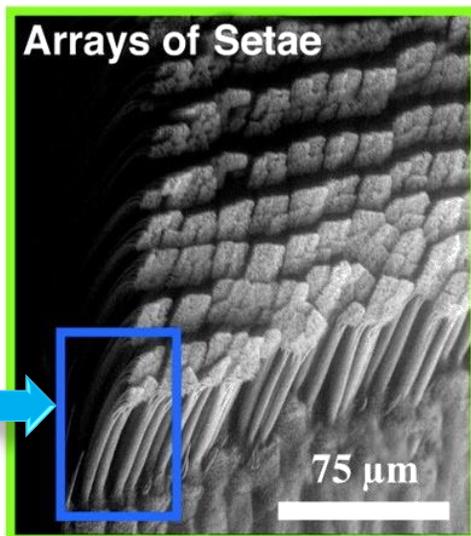
Ignez
Caracelli

53

Structural hierarchy of the gecko adhesive system

C

Arrays of Setae



PNAS

W. R. Hansen, and K. Autumn
PNAS 2005;102:2:385-389

Structural hierarchy of the gecko adhesive system

(C) **Microstructure:** proximal portion of a single lamella, with individual setae in an array visible.



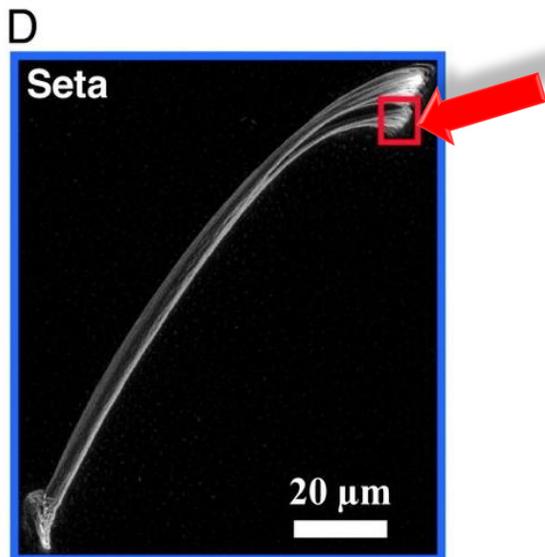
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

54

Structural hierarchy of the gecko adhesive system



PNAS

W. R. Hansen, and K. Autumn
PNAS 2005;102:2:385-389

Structural hierarchy of the gecko adhesive system

(D and E) **Nanostructure**: single seta with branched structure at upper right, terminating in hundreds of spatular tips.



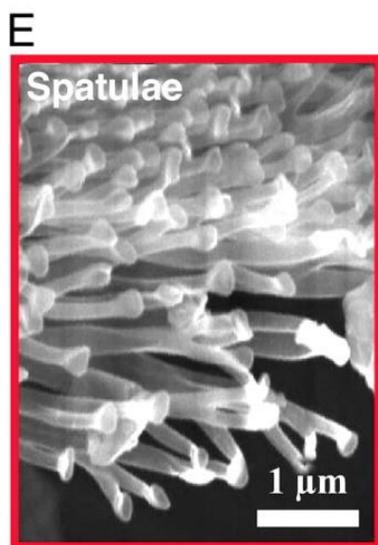
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

55

Structural hierarchy of the gecko adhesive system



PNAS

W. R. Hansen, and K. Autumn
PNAS 2005;102:2:385-389

Structural hierarchy of the gecko adhesive system.

(D and E) **Nanostructure**: single seta with branched structure at upper right, terminating in hundreds of spatular tips.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

56

Interações de van der Waals (vdw)

Estão presentes em todas partes, são de certa forma UNIVERSAIS.
Aparecem quando duas moléculas (ou átomos) se acercam.

São interações fracas que se tornam apreciáveis somente quando as entidades que interagem são NEUTRAS e NÃO-POLARES

LEMBRETE: metade dos aminoácidos proteínogênicos se caracterizam por terem cadeias laterais NÃO-POLARES



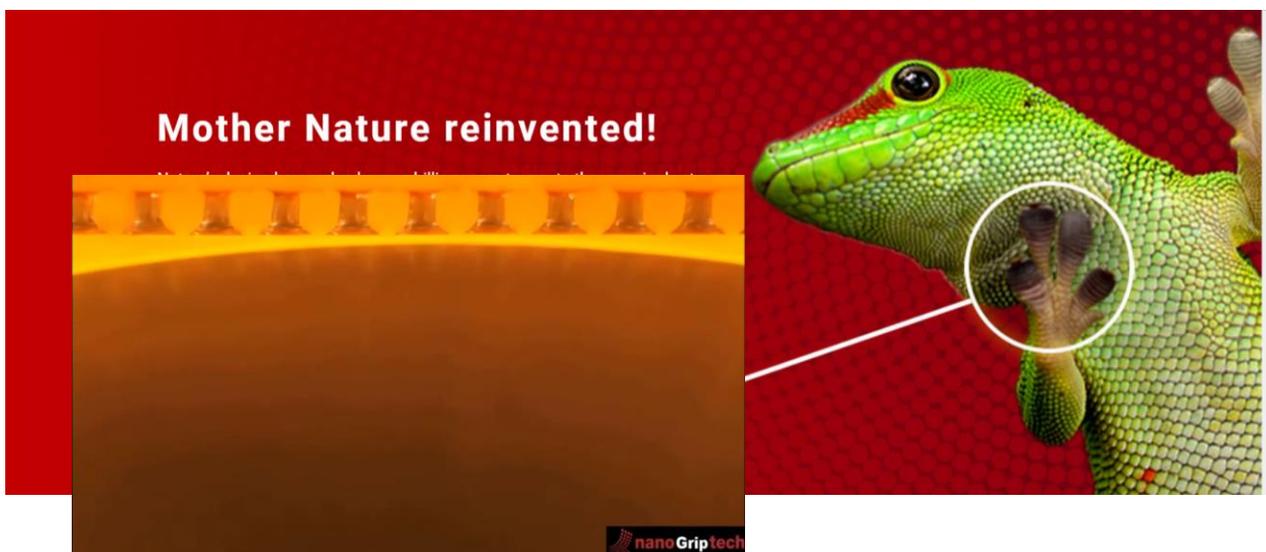
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

57

<https://nanogriptechnology.com/>



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

58

<https://nanogriptech.com/>



Utilize a dry adhesive uniquely treated to ensure support when in contact with your patient's skin.

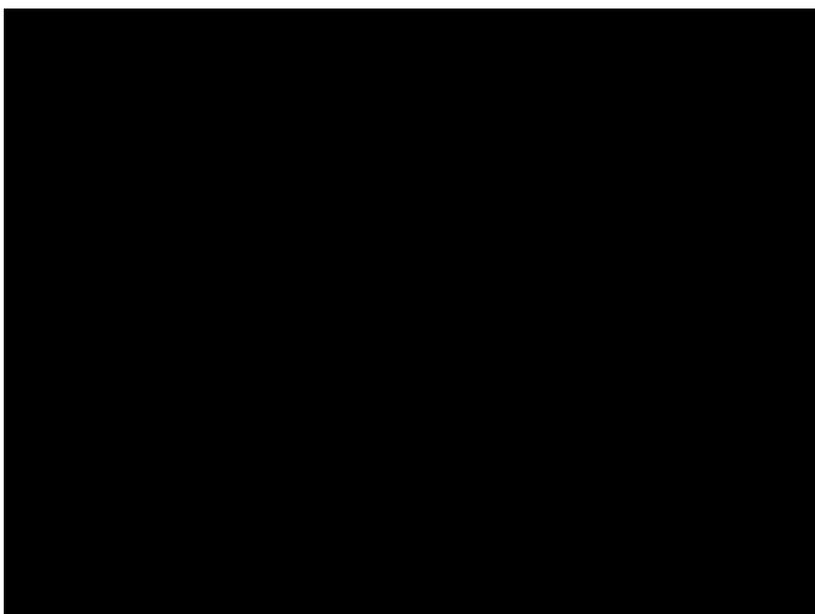


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

59



<https://www.youtube.com/watch?v=csfRc3F75GE>



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

60