

Bases moleculares para el diseño de rosetas triméricas auto-ensamblantes

Petelski, Andre Nicolai^{(1,2)*}; Burenda, Tamara⁽¹⁾; Pamies, Silvana Carina⁽¹⁾; Sosa, Gladis Laura^(1,2); Peruchena, Nélida María^(2,3)

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Resistencia, Universidad Tecnológica Nacional, Grupo UTN de Investigación en Química Teórica y Experimental, French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA), UNNE-CONICET, Avenida Libertad 5460, 3400 Corrientes, Argentina.

⁽³⁾ Departamento de Química, Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMYP), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5460, 3400 Corrientes, Argentina.

*correo electrónico: npetelski@frre.utn.edu.ar

Las rosetas autoensambladas son estructuras cíclicas unidas mediante puentes de hidrógeno que han atraído la atención de numerosas investigaciones en los últimos años [1]. Estas supramoléculas tienen la capacidad de formar monocapas sobre superficies como el oro o grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [2]. Además, en determinadas condiciones, las rosetas pueden apilarse una encima de la otra mediante interacciones π - π para formar nano-cables[3]. Dado que numerosas fuerzas moleculares (dispersión, electrostática, orbital) juegan un papel importante en la definición de la estructura y función de los sistemas, deberían ser considerados a la hora de planificar el diseño y síntesis. Con el objetivo de comprender y modular la estabilidad de rosetas triméricas auto-ensambladas, en este trabajo se estudiaron 4 trímeros basados en la estructura de la hidrazida maleica (1), (ver Figura 1).

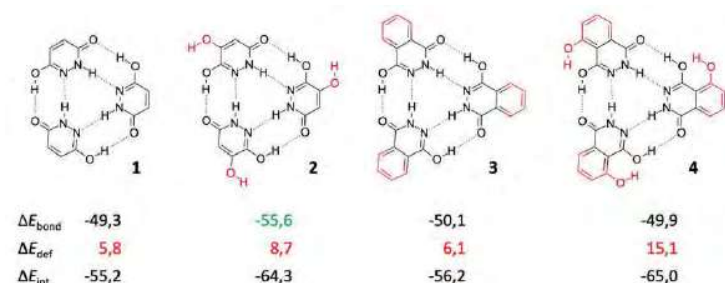


Figura 1 – Estructuras de las rosetas triméricas analizadas. Las energías de unión ΔE_{bond} , de deformación ΔE_{def} y de interacción ΔE_{int} están en kcal/mol, obtenidas al nivel BLYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p).

Si bien la estructura 4 presenta la mayor energía de interacción, esta experimenta a su vez la mayor energía de deformación ΔE_{def} , es decir la energía necesaria para deformar los monómeros desde su estado aislado hasta adquirir la estructura del trímero. El aumento en la energía de interacción ΔE_{int} que se observa al pasar de la estructura 1 a la 2, y de la 3 a la 4 se debe probablemente al agregado de un grupo -OH que interactúa con otro grupo -OH adyacente (O-H...O), provocando así un efecto cooperativo: O-H...O-H...O=C.

En conclusión, las modificaciones covalentes sobre la hidrazida maleica afectan su auto-ensamblado. Los factores que controlan la formación de los trímeros dependen tanto de la energía de interacción como la de deformación. Los puentes de hidrógenos principales (N-H...N y O-H...O) pueden ser levemente modulables con el agregado de grupos -OH.

REFERENCIAS

- H. Fenniri, K.W. Temburnikar, R.S. Johnson, Editor(s): Jerry L. Atwood, *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Elsevier (2017), 83-113.
- X. Zhao, D. L. Watkins, J. F. Galindo, N. T. Shewmon, A. E. Roitberg, J. Xue, R. K. Castellano, S. S. Perry, *Organic Electronics* **19** (2015), 61-69. P.
- P. Jonkheijm, A. Miura, M. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter, A. P. H. J. Schenning, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004), 74-78.

