

Capítulo 1: Introducción

Cuando nos introducimos al mundo muy pequeño... tenemos cosas que representan una oportunidad completamente nueva para el diseño... En la escala atómica, tenemos nuevos tipos de fuerzas, posibilidades, y efectos. El problema de manufactura y reproducción de materiales será distinto... inspirado por fenómenos biológicos donde las fuerzas químicas se utilizan en modo repetitivo para producir todo tipo de efectos extraños...

Richard P. Feynman (1959)

La Química Supramolecular, también conocida como “la Química más allá de la molécula”, se enfoca en el estudio del reconocimiento molecular y de los ensamblajes formados por interacciones no covalentes. En 1987, el premio Nobel en Química fue otorgado a Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn, y Charles J. Pedersen “por el desarrollo y uso de moléculas con interacciones específicas de estructura con alta selectividad”. Esto estableció a la Química Supramolecular como una disciplina aceptada. Esta disciplina ha sido explorada en diversas áreas, incluyendo: máquinas moleculares, sensores moleculares, absorción de gas, nanoreactores, catálisis química y liberación de fármacos. Por lo tanto, la Química Supramolecular es un área de estudio interdisciplinaria abarcando la química orgánica, la fisicoquímica, la química de coordinación, la química de polímeros, la ciencia de materiales, las ciencias biológicas, etc. Basado en la interacción anfitrión-huésped y procesos de autoensamblaje, una amplia variedad de arquitecturas supramoleculares puede ser fabricadas para realizar funciones y tareas específicas. Debido a sus propiedades dinámicas, los ensamblajes supramoleculares usualmente muestran respuesta a estímulos, los cuales pueden ser aprovechados en múltiples áreas.

El reconocimiento molecular dependerá del grado de complementariedad estructural y electrónico entre el huésped y el anfitrión. La complementariedad estructural es típicamente asociada con la presencia de una cavidad en el anfitrión incorporando sitios de unión fijos o semi-fijos que están correctamente alineados para acoplarse al huésped. Para muchos sistemas huésped-anfitrión, la distinción entre efectos estructurales y electrónicos no es necesariamente clara. (Maitland, Rigby, Smith y Wackham, 1981).

Los químicos han puesto atención a moléculas mecánicamente enlazadas por más de cincuenta años, tales como catenanos y rotaxanos, por sus aplicaciones potenciales como dispositivos para almacenamiento de memoria y procesos. La arquitectura de tipo rotaxano es considerada como una plataforma versátil para construir nanomáquinas artificiales (Yang et al., 2012). La palabra “rotaxano” se deriva de las palabras en latín para “rueda” y “eje”, describiendo un compuesto que consiste de una especie lineal (usualmente llamado barra o huésped) y una especie cíclica (usualmente denominado anillo o anfitrión) unidos en una estructura enlazada por fuerzas no covalentes. “Pseudo” significa falso, así que un “pseudorotaxano” sin tapones voluminosos a los extremos del eje significa “rotaxano falso” el cual es un complejo molecular, mas no un compuesto. (Xue et al., 2015)

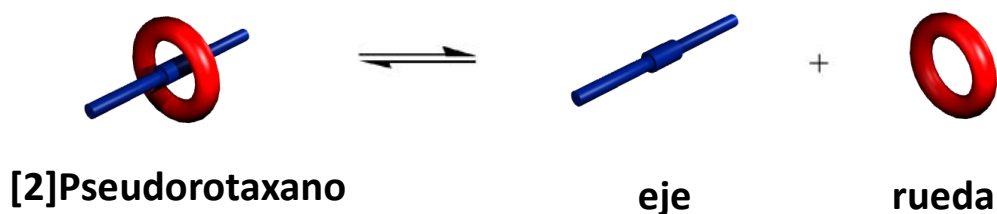


Figura 1. Diagrama que ilustra los componentes de un complejo de tipo [2]Pseudorotaxano (Loeb, Tiburcio, Vella y Wisner, 2006)

Existen cinco mecanismos típicos para la construcción de rotaxanos. En el método de taponamiento (*capping*), primero entra el macrociclo al eje para formar un pseudorotaxano y posteriormente un [2]rotaxano al unir grupos voluminosos a los extremos del eje. Una ruta similar es el *snapping*, donde el eje que contiene un grupo terminal permite la asociación por la rueda y a continuación la unión otro grupo terminal. Este método es útil para preparar rotaxanos no simétricos. Cuando el macrociclo es formado alrededor del eje, se llama *clipping*. En la ruta de deslizamiento (*slipping*) la molécula cíclica pasa sobre un grupo voluminoso a una temperatura elevada. En la plantilla de metal activo (*active metal template*) un metal realiza la tarea de unir y posicionar a los ligandos así como catalizar la unión covalente que captura a la unidad enlazada (Xue, et al., 2015). El siguiente esquema resume de manera gráfica estos métodos de síntesis.

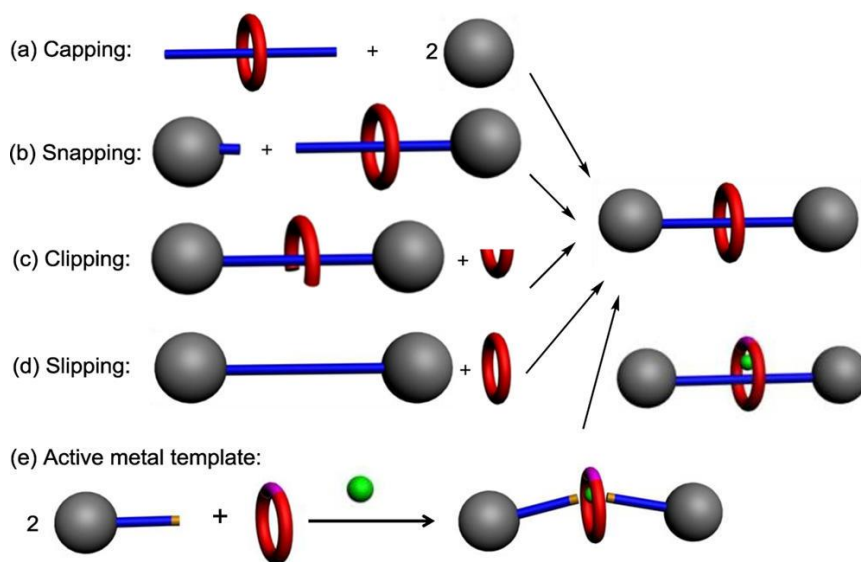


Figura 2. Representación de las vías de síntesis de [2]rotaxanos. Imagen utilizada con autorización de 2015 American Chemical Society.

En este proyecto se realizó la asociación entre el macrociclo éter corona 24-corona-8 (24C8) y tres ejes para formar complejos de tipo [2]pseudorrotaxano. Se estudió el efecto que había al aumentar la barrera estérica en el sitio de deslizamiento, comenzando con un eje (Pi-H) del que se ha reportado su asociación con éter dibencen 24-corona-8 (DB24C8). (Catalán y Tiburcio, 2016). Es importante considerar la complementariedad del sitio de reconocimiento del eje con el macrociclo, donde un fragmento piridina actúa en conjunto con una amina alicíclica unidos por un puente etano funcionan como sitio de reconocimiento, esta última también actúa como sitio de deslizamiento. Del mismo modo es pertinente considerar el efecto catiónico del eje para este método de síntesis, puesto que puede favorecer una interacción con el macrociclo y de este modo reducir la energía libre de deslizamiento, así como la de aumentar la energía libre de formación.

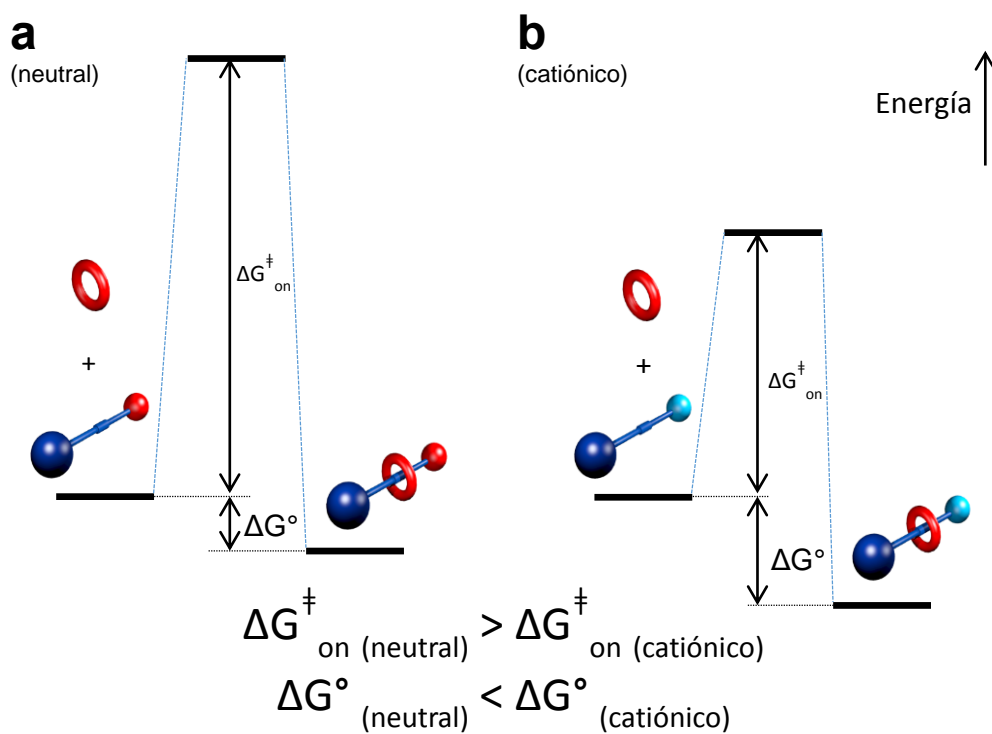


Figura 3. Contribución del efecto catiónico en la formación de complejos tipo [2]pseudorrotaxano

Se pudieron comparar los resultados con este estudio realizado previamente. Las constantes de formación observadas están en el mismo orden de magnitud de los complejos reportados anteriormente, no obstante, para el eje Aze-H, hubo una reducción notable del tiempo para alcanzar el equilibrio. Con el eje Pi-H se realizaron experimentos de competencia de los macrociclos 24C8 y DB24C8 por el sitio de reconocimiento donde se observa que el complejo Pi-H +24C8 está ligeramente favorecido termodinámicamente. Con el eje Azo-H se pudo formar un complejo con 24C8 al incrementar la temperatura del sistema a 50°C puesto que un sistema a temperatura ambiente tuvo una relación de complejo de apenas 9% respecto al eje libre tras dos meses de seguimiento.