

ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES DESDE LA MICROSCOPIA

Alberta de la Rosa Ibáñez, Rafael Rodríguez Domínguez, Ma. Esther Sánchez Espíndola y Alicia Reyes Arellano*. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas IPN. Carpio y Plan de Ayala S/N. Col. Santo Tomás. 11340 México, D. F. areyesarellano@yahoo.com.mx a_reyesa@hotmail.com

INTRODUCCION

Nuestro trabajo esta relacionado con el diseño y síntesis de supramoléculas y a este respecto hemos sintetizado supramoléculas a partir de bisiminas y compuestos dihidroxilados. Figura 1. Una supramolécula esta definida como la unión de dos o más moléculas que se mantienen unidas por medio de enlaces no covalentes y que responden a algún estímulo físico o químico.¹ Las estructuras supramoleculares sintetizadas se han caracterizado por medio de IR, RMN 1H, RMN 13C, EM y difracción de rayos X; sin embargo se ha empleado además, en algunos casos, microscopía.

OBJETIVO.

El objetivo del presente trabajo fue, caracterizar y observar las propiedades de dos estructuras supramoleculares, I y II a nivel microscópico.

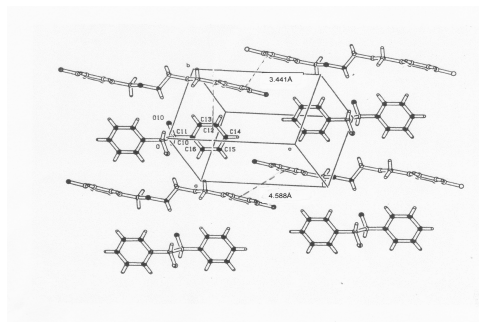
METODOLOGIA

La estructura I se sintetizó a partir de la N,N-bis-(4-fluorobenciliden)etilendiamina **1** y el *meso*-1,2-difenil-1,2-etanodiol (meso-hidrobenzoína) **2**, mediante un método desarrollado por nosotros.² El análisis realizado a esta supramolécula por microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo en un microscopio óptico Axiphot con el software de Zeiss KS400, se adaptó al microscopio un dispositivo con el fin de manejar un baño de hielo seco (CO₂) acetona. Se colocó la muestra en el baño de hielo seco acetona y se dejó evaporar lentamente la acetona y el CO₂. De esta manera se observó el cristal desde -78 °C hasta temperatura ambiente.

La supramolécula II se sintetizó a partir de trazas de 1,4-bis[(S)-bencil-2-oxazolidin]-1,4-butanodiona (**3**), Cr(III) y dimetilformamida (DMF)/H₂O como disolvente, esta supramolécula es un gel. El compuesto **3**, se sintetizó a su vez dimerizando (S)-4-bencil-3-cloroacetil-2-oxazolidinona, siguiendo un método desarrollado en nuestro laboratorio.³ El gel se caracterizó por ATR, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría y por microscopía SEM. Para el análisis por microscopía, se pusieron 10 mg del gel en 50 ml de acetona, se agitó vigorosamente, se tomaron dos muestras; una se fijó en cinta conductiva de cobre y la otra en cinta de carbón, se cubrieron con oro y se observaron al microscopio.

RESULTADOS

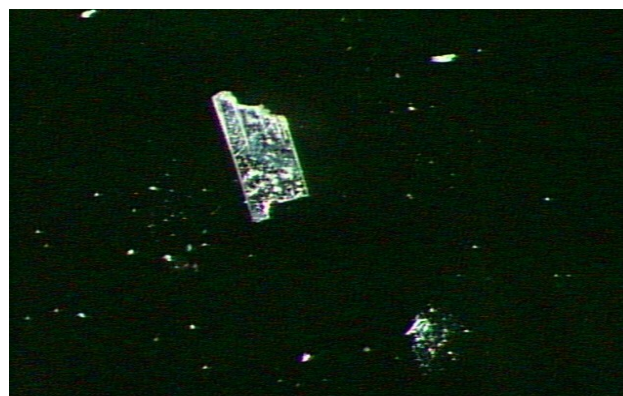
La supramolécula I tiene la estructura, que se muestra en la figura 1, la cual se obtuvo por difracción de rayos X de monocristal.



Después de analizar la estructura supramolecular I por IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , EM y difracción de rayos X, se considero necesario analizar la estructura por microscopía, con el fin de observar sus propiedades a diferentes temperaturas.



Área: 22 mm²



a). Microscopía de la Supramolécula I a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

b). Microscopía de la Supramolécula I a $16\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 2. Comparación del volumen del cristal de la supramolécula I a diferentes temperaturas

En un principio se observó que a medida que se elevaba la temperatura, el cristal se expandía, lo cual era de esperarse; sin embargo a $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ el volumen de la molécula sorprendentemente se contrajo. Con el fin de poner de relieve este hecho, se captó un volumen a baja temperatura, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ y otro a la temperatura en donde se observó la contracción. Se debe mencionar que el software solamente puede registrar áreas. A baja temperatura se observó un área de 66 mm^2 mientras que a $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ era de 22 mm^2 Figura 2. Hasta el momento se puede dar la siguiente explicación. Los átomos, dentro de un cristal, tienen diferentes interacciones entre sí, una de estas interacciones ocurre entre átomos situados en los vértices y los situados en el centro de la celda cristalina. Dentro de un cristal, los átomos situados en los vértices del cristal (átomos A) tendrán mayor número de interacciones con otros átomos que aquellos situados en el centro de la celda cristalina (átomos B), estas interacciones puede visualizarse como coordinaciones. Con el calentamiento, los átomos vibran, los átomos B vibran con mayor intensidad que los átomos A, debido a su menor número de coordinación, y obligan a los átomos A a acercarse, con lo cual la celda se contrae al aumentar la temperatura. La compresión del volumen de los cristales al elevarse la temperatura, ocurre en un reducido intervalo de temperatura y en casos muy especiales.⁴

La estructura supramolecular II se observó sobre Cu y sobre C. En las figuras 3 y 4 se muestran los resultados y se observa que los mejores resultados se obtuvieron con cinta de C, ya que así se puede distinguir la naturaleza fibrilar del gel, este hecho aunado a las características observadas por DSC y TGA sugieren fuertemente que el complejo supramolecular es un gel molecular.⁵ En este momento se realizan otros experimentos para determinar inequívocamente que este complejo es realmente un gel molecular.

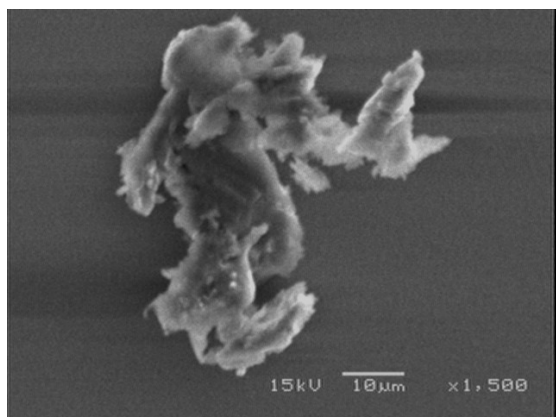


Figura 3. Microscopía electrónica del gel molecular (agitada) en acetona (agitada) base cinta de cobre

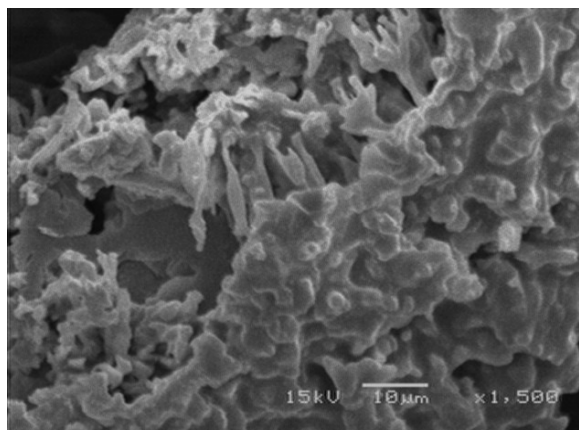


Figura 4. Microscopía electrónica del gel molecular en acetona base cinta de carbón.

CONCLUSIONES

- ✓ Se prepararon dos nuevas estructuras supramoleculares
- ✓ Las supramoléculas se caracterizaron por espectroscopía, por DSC, TGA y microscopía electrónica de barrido.
- ✓ La supramolécula I formada por N,N-bis-(4-fluorobenciliden)etilendiamina **1** y el *meso*-hidrobenzoína presentó un comportamiento inusual al observarse de -78 °C a temperatura ambiente, dando una expansión de volumen a 16 °C.
- ✓ La supramolécula II puede considerarse un nuevo gel molecular.

REFERENCIAS

- [1] Lehn, J.M. *Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supramolecules, and molecular devices (Nobel Lecture)*. Angew. Chem, Int. Ed. Engl. 27 (1988) 89. Steed, W.J., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. Wiley & Sons Ltd. England (2000).
- [2] Reyes-Arellano A., Rose R., Steller I. and Sustmann R. *Crystal engineering: supramolecular structures by cocrystallization of meso-1,2-diphenyl-1,2-ethanediol and bisimines. Simple cases of molecular recognition*. J. Structural Chemistry 6391-396 (1995). Reyes, A. et al. *Bisimines in Supramolecular Synthesis*. Supramolecular Chemistry II (1999) 17-24.
- [3] De la Rosa Ibañez Alberta. Tesis de maestría, en proceso, ENCB, IPN
- [4] Allen F. H.; David, J. E.; Gallow, J. J.; Johnson, O. Kennard, O.; Macrae, C. F.; Mitchell, E. M.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G. J. Chem. Inf. Comput. Sci. **1991**, 31, 187.

- [5] Pierre Terech, and Richard G. Weiss. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of their Gels. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133-3159