



@quitex.utn

APROVECHAMIENTO DE INTERACCIONES SECUNDARIAS PARA FORTALECER ENLACES DE HIDRÓGENO EN ROSETAS TRIMÉRICAS

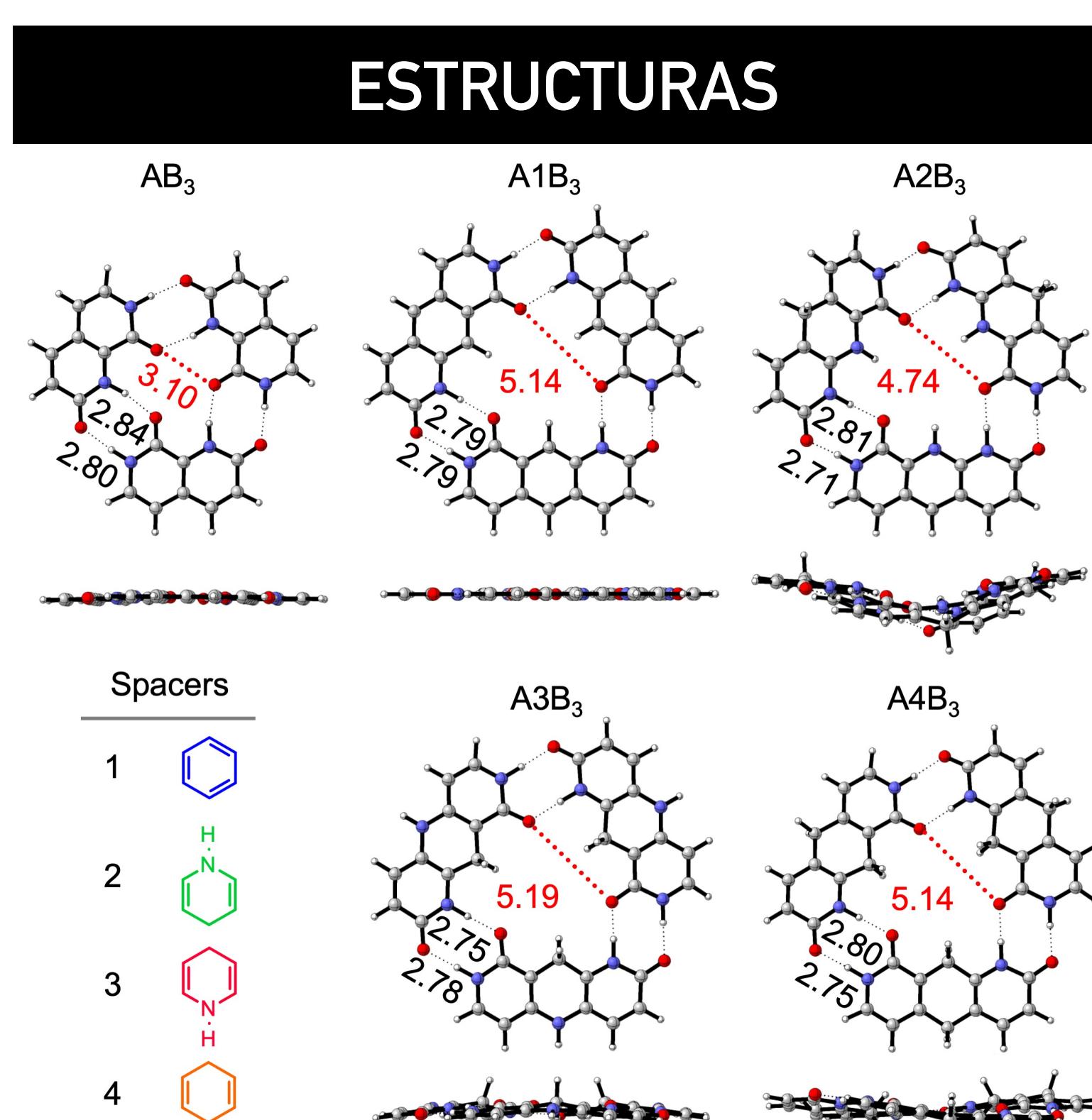
Damián Ramón López,^a Andre Nicolai Petelski^a

[a] Centro de Investigación en Química e Ingeniería Teórica y Experimental (QUITEX), UTN - FRRe. French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina.

RESUMEN

La síntesis de materiales supramolecular entre las caras del molecular se basa en el uso de número AB de tipo Janus, donde A interacciones no covalentes. Un y B son anillos de 2-Piridona ejemplo de ello son los complejos fusionados (ver Figura 1). Los cílicos formados por tres o más resultados muestran que usando unidades moleculares unidas por un espaciador como la dihidropuentes de hidrógeno (PH), que piridina se logra aumentar la también se denominan rosetas. En energía de unión de la roseta AB3 este trabajo se investigó la capacidad de modular la fuerza de los PH dentro de rosetas triméricas de este incremento en la estabilidad (AB₃) modificando el espaciador.

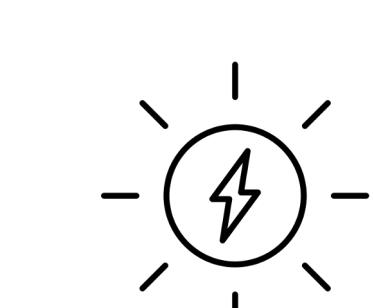
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



ENERGÍAS

Energías en kcal/mol

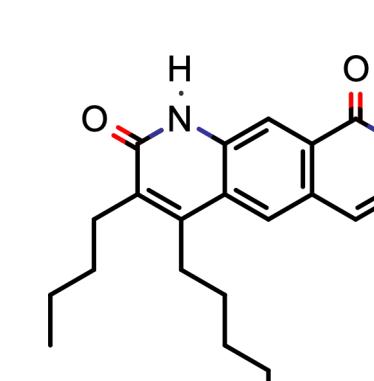
Trimero	ΔE_{bond}	ΔE_{strain}	ΔE_{int}
AB₃	-45.6	2.5	-48.1
A1B₃	-56.5	3.8	-60.3
A2B₃	-67.6	7.0	-74.6
A3B₃	-63.8	6.0	-69.8
A4B₃	-62.8	5.7	-68.5



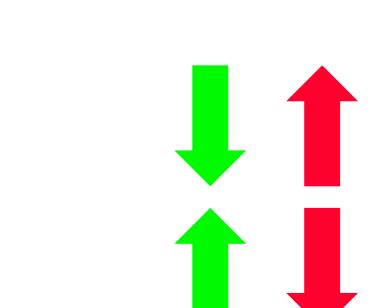
Con la **dihidropiridina** se obtiene la máxima energía de unión (-67.6 kcal/mol) por lo que resulta ser el mejor espaciador.



A2B₃ es 22 kcal/mol más estable que **AB₃**.



A2B₃ es 11 kcal/mol más estable que el sistema sintetizado por Zimmerman y Duerr* **A1B₃**.



Las interacciones secundarias en **A2B₃** son **atractivas** y en **AB₃** **repulsivas**.

CONCLUSIONES

- **Estabilidad Mejorada:** La elección del espaciador molecular es clave para maximizar la estabilidad de las rosetas triméricas.
- En particular, el uso de dihidropiridina como espaciador logró aumentar significativamente la energía de unión, mejorando la estabilidad de la roseta original **AB₃** en 22 kcal/mol, comparado con otras configuraciones.
- **Interacciones Secundarias:** Las interacciones secundarias entre átomos distantes contribuyen significativamente a este aumento de estabilidad, sin afectar los puentes de hidrógeno, lo que resalta su papel crucial en la síntesis no covalente.
- **Tamaño de la roseta:** se puede aumentar el tamaño de la roseta sin comprometer la energía de unión.

DETALLES COMPUTACIONALES

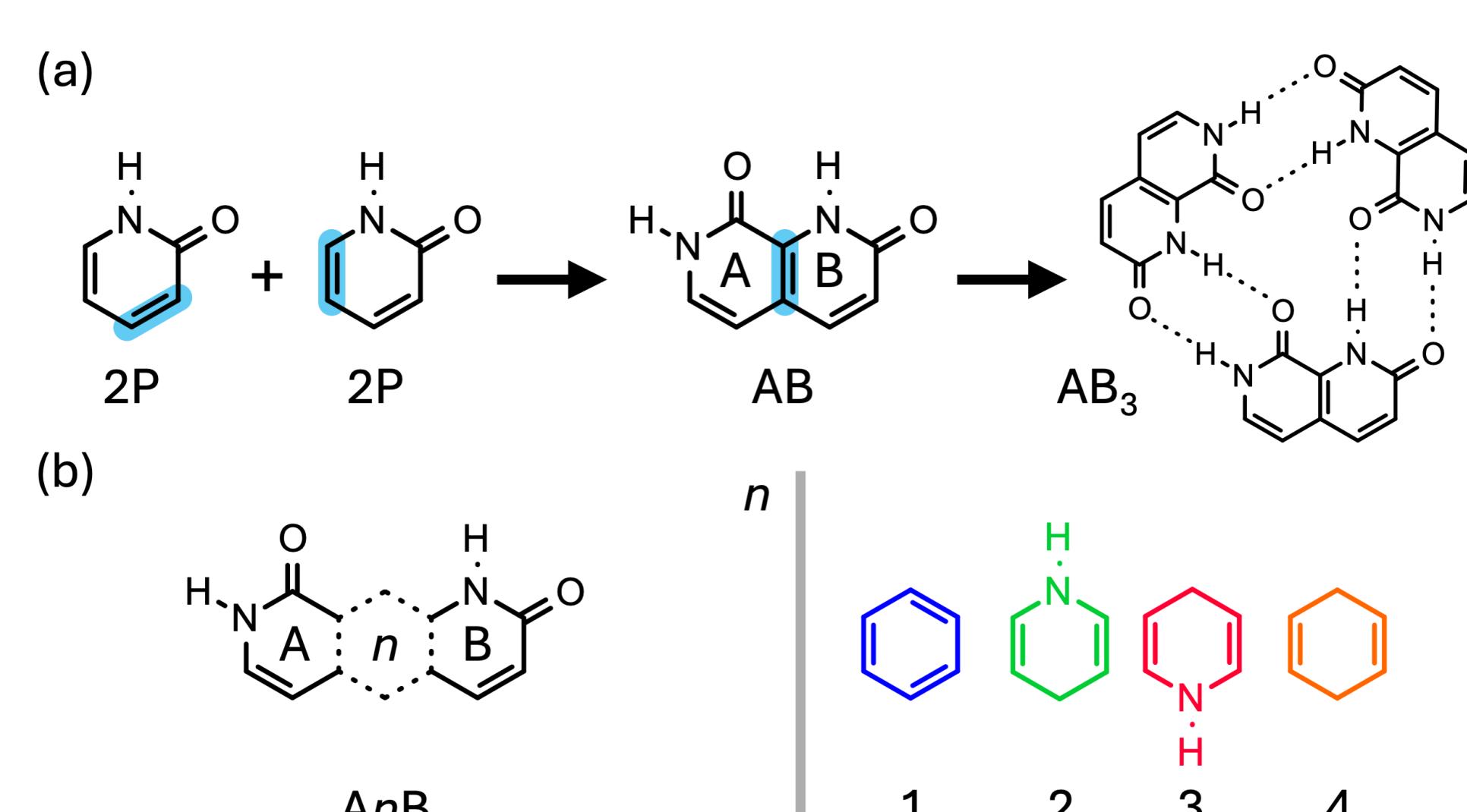
ENERGIAS DFT-D: BLYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) Gaussian 09

$$\Delta E_{\text{bond}} = \Delta E_{\text{def}} + \Delta E_{\text{int}}$$

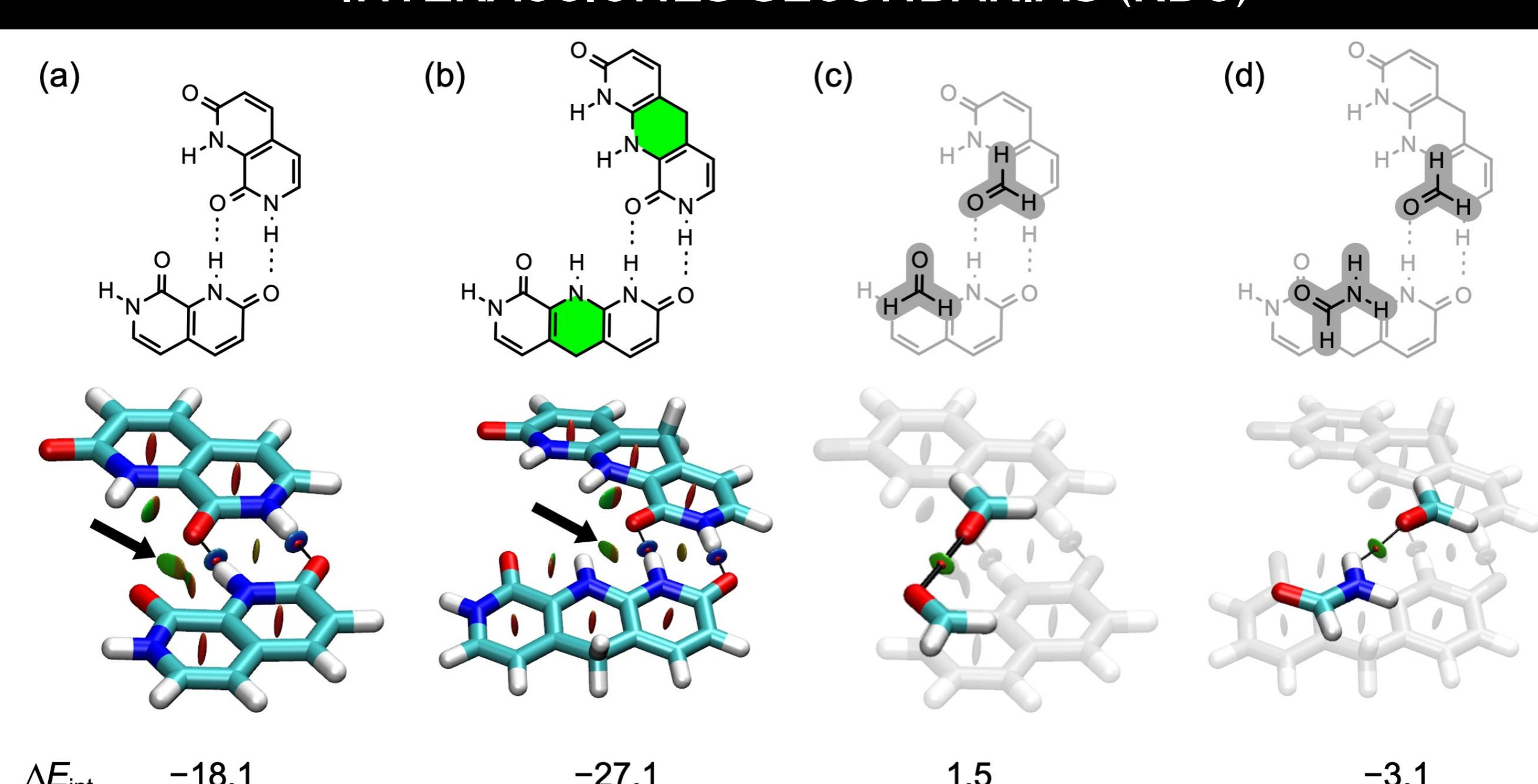
INTERACCIONES Reduced Density Gradient (RDG)

Figura 1

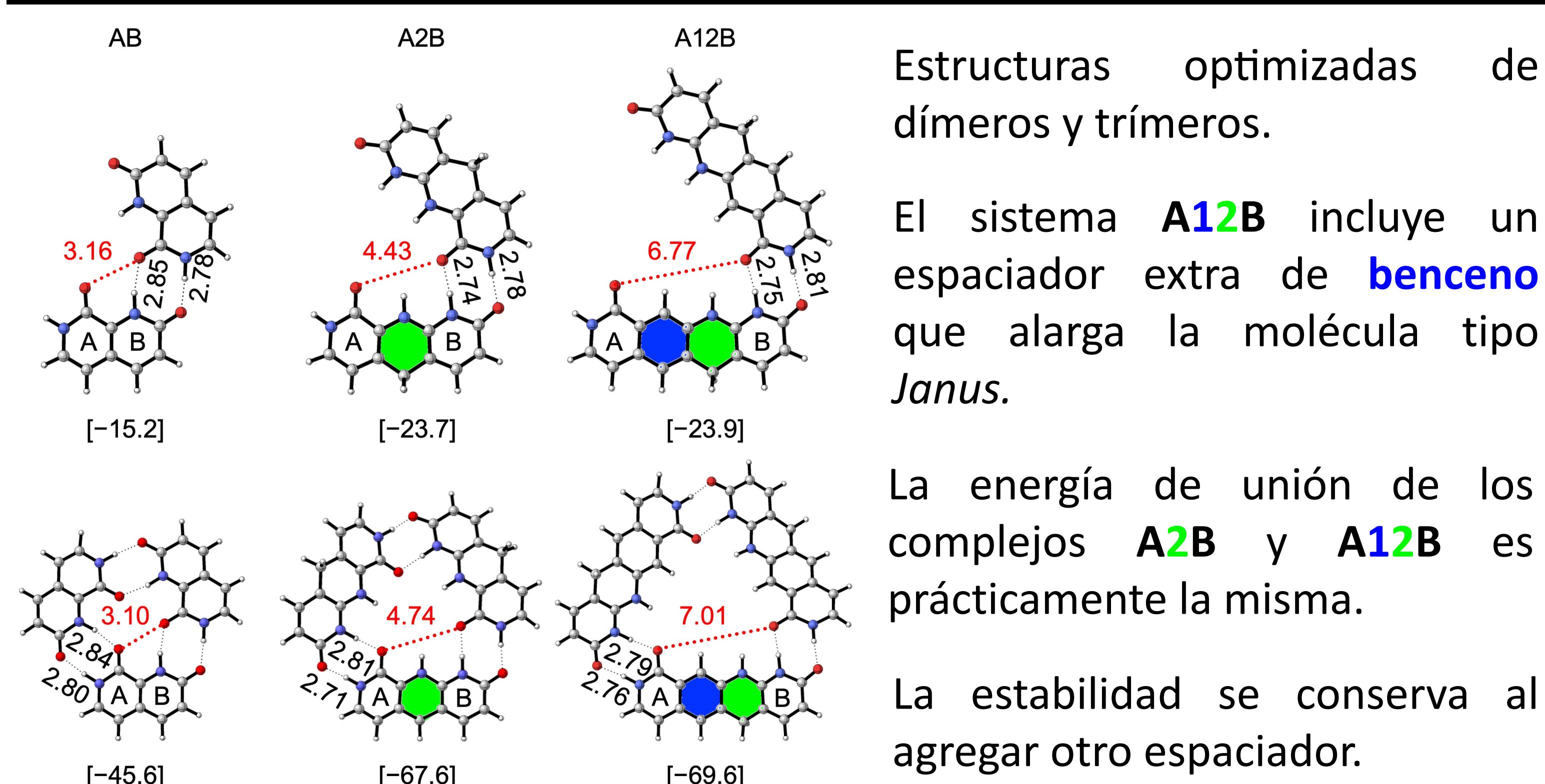
- (a) Representación esquemática de la formación de la molécula tipo Janus AB
(b) Espaciadores moleculares



INTERACCIONES SECUNDARIAS (RDG)



PERMANENCIA DEL EFECTO ESTABILIZANTE



Estructuras optimizadas de dímeros y trimeros.

El sistema **A12B** incluye un espaciador extra de **benceno** que alarga la molécula tipo Janus.

La energía de unión de los complejos **A2B** y **A12B** es prácticamente la misma.

La estabilidad se conserva al agregar otro espaciador.

REFERENCIAS

- S. C. Zimmerman and B. F. Duerr, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 2215-2217
- A. Marsh, E. G. Nolen, K. M. Gardiner, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 397-400.
- M. Suárez, J.-M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9526-9532
- A. N. Petelski, S. C. Pamies, M. J. V. Márquez, G. L. Sosa, and N. M. Peruchena, *ChemPhysChem*, **2022**, *23*, e202200151.

AGRADECIMIENTOS