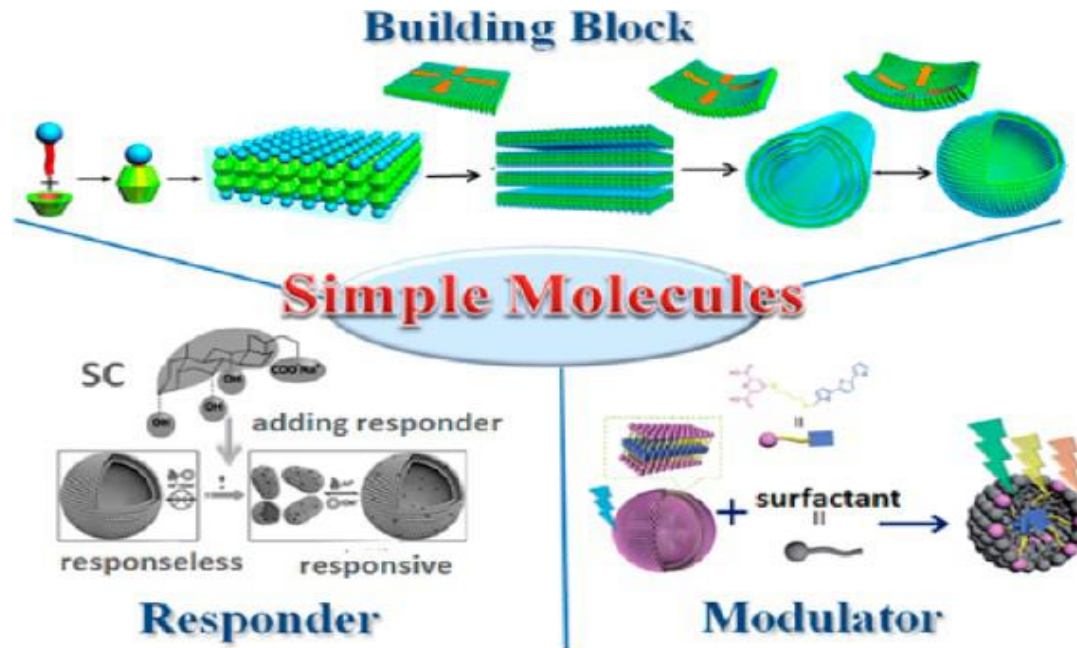


# ***AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR AVANZADO FACILITADO POR MOLÉCULAS SIMPLES***



Presentado por:

Yenny C. Estrada Montes de Oca

Zheng Wu, Y., and Jianbin, H.  
Peking University, Beijing, China

**Presentado por: Lic. Yenny Estrada**  
**Estudiante del Doctorado en Química Tecnológica**  
**email: [yenextra@yahoo.com](mailto:yenextra@yahoo.com)**



# Previo

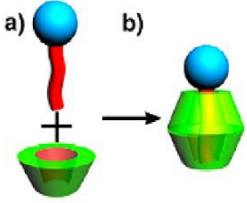
**Estudia las interacciones intermoleculares y los ensambles moleculares**

**Interacciones no-covalentes tipo Van der Waals, enlaces de hidrógeno o apilamiento  $\pi$ - $\pi$**

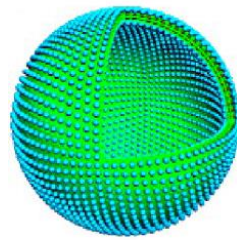
**Química supramolecular**

**El autoensamblaje es el área mas activa**

**Las estructuras supramoleculares son termodinámicamente menos estables, cinéticamente más lábiles y dinámicamente más flexibles**



# Veremos...



***Introducción***

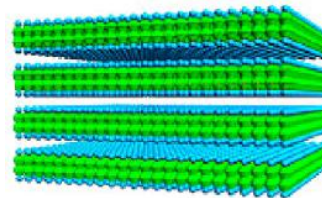
***1.Principios  
generales de uso  
de moléculas  
simples***

***2.Moléculas  
simples como  
respondedor  
funcional***

***3.Moléculas  
simples como  
modulador  
estructural***

***4.Moléculas  
simples como  
bloques de  
construcción***

***Conclusiones y  
perspectivas***



# ***Introducción***

**Esta revisión crítica trata de dilucidar la versatilidad y funciones de moléculas simples en el auto-ensamblaje sistemas desarrollados los laboratorios de la universidad de Beijin**

**(1) Principios generales del uso de moléculas simples**

**(2) Breve descripción de los sistemas avanzados construidos con moléculas simples específicas**

**(3) Perspectivas sobre el impacto de las moléculas simples sobre el futuro**

# ***1. Principios generales del uso de moléculas simples***

**Moléculas simples**

**Se obtienen fácilmente ya sea de la naturaleza o por síntesis de laboratorio**

**Bajo peso molecular**

**No son capaces de auto-ensamblarse**

**Son capaces de interactuar con la mayoría de los anfífilos por interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno o apilamiento  $\pi$ - $\pi$**

# *1. Principios generales del uso de moléculas simples*

**Moléculas simples**

**Deben ser capaces de co-ensamblarse**

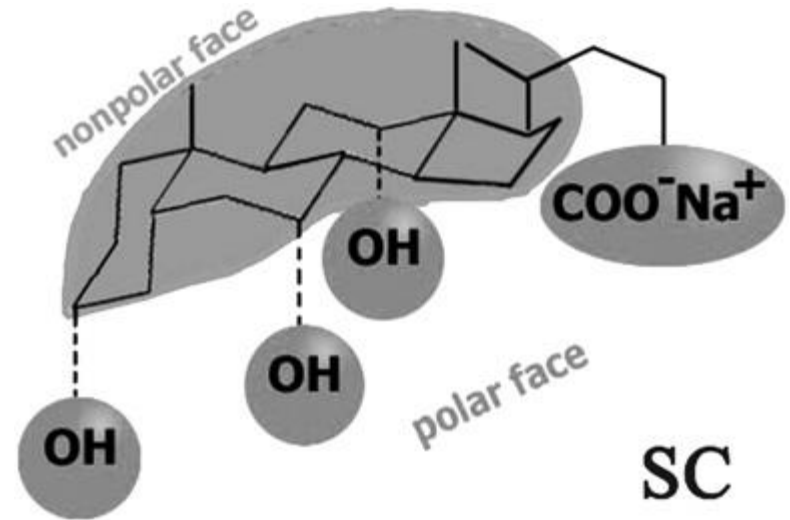
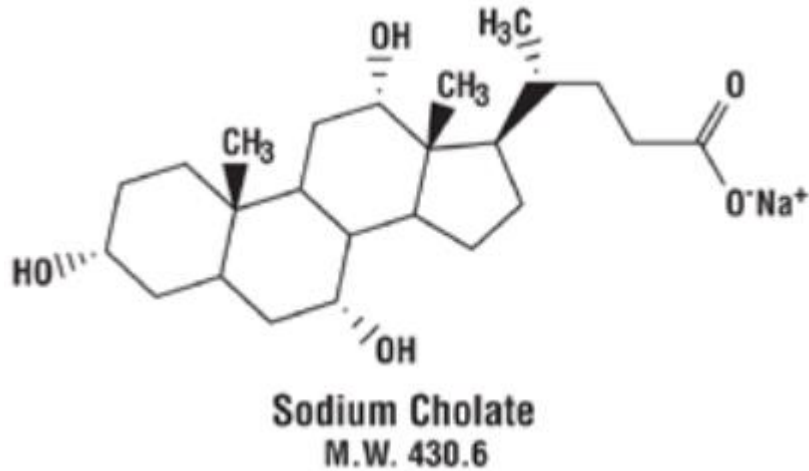
**Sobre sus grupos funcionales es donde se ejercen los estímulos externos para cambiar las estructuras. A saber luz, pH, cizallado, o temperatura**

## *2. Moléculas simples como respondedor funcional*

- Los materiales inteligentes son de interés para la nanotecnología
- Esto implica la síntesis complicadas y problemas de fabricación en masa
- Se evidenció que no es necesario que todas las moléculas de las estructura sean sensibles a los estímulos
- La capacidad de respuesta producida por una pequeña fracción de moléculas pueden ya producir un efecto lo suficientemente como para alterar todo el sistema

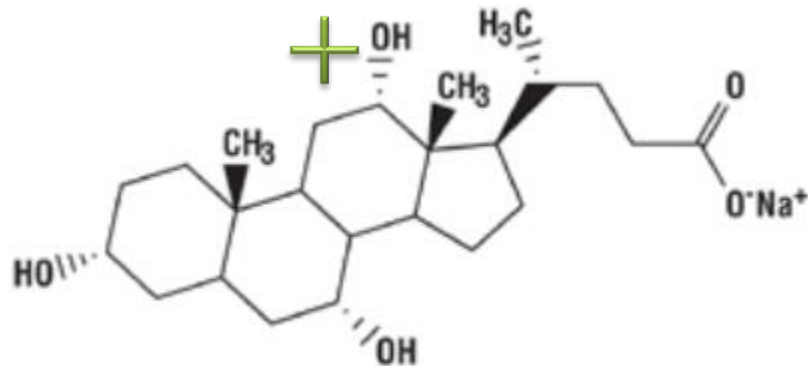
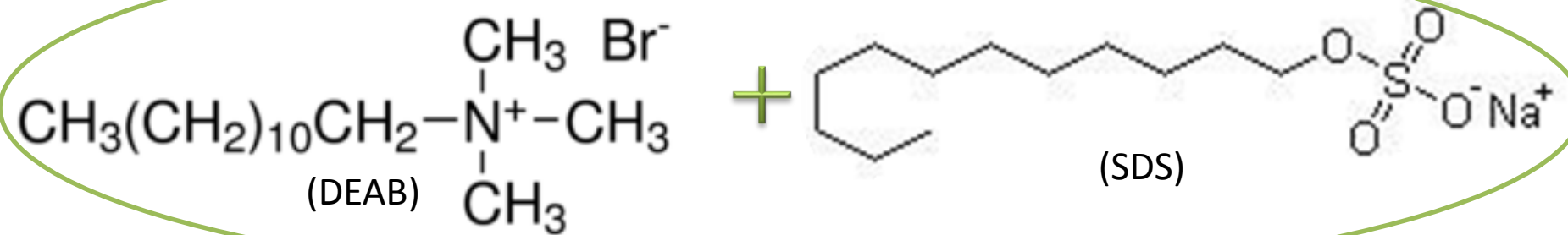


## 2.1 Colato de sodio (SC) como respondedor dual de temperatura y pH



- Forma parte de las sales biliales
- Es un tensioactivo no convencional
- Grupos hidroxilo sensibles a la temperatura, grupo carboxilato sensible al pH

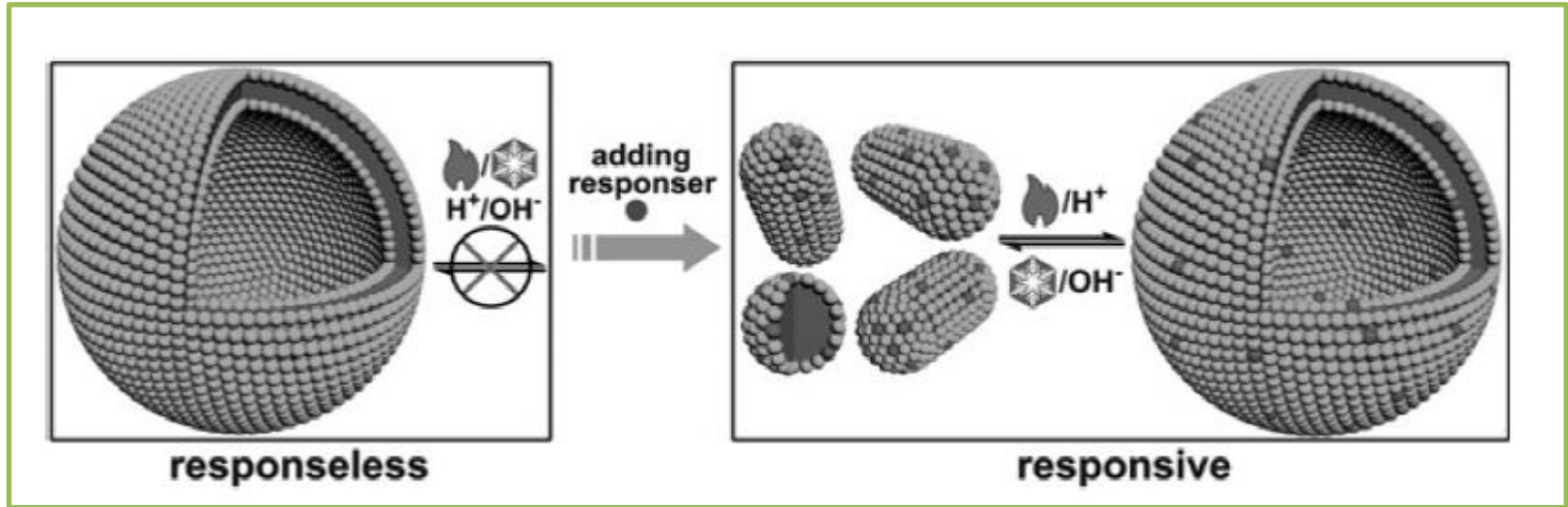
## 2.1 Colato de sodio (SC) como respondedor dual de temperatura y pH



Dodecyltriethylammonium

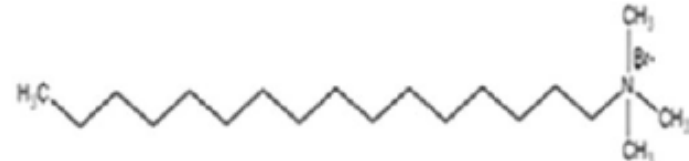
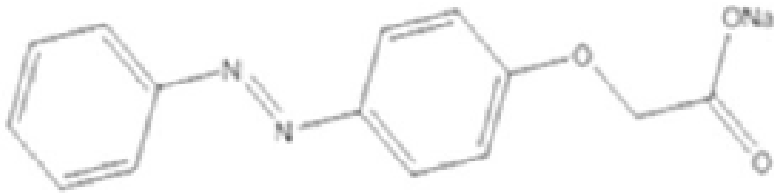
Sodio dodecil sulfato

## 2.1 Colato de sodio (SC) como respondedor dual de temperatura y pH



- La adición del SC le confiere la capacidad de ser sensibles a cambios de temperatura y pH a las vesículas inertes de surfactantes catiónicos

## 2.2 (4-fenilazo-fenoxi) acetato de sodio (Azona) como respondedor a la luz

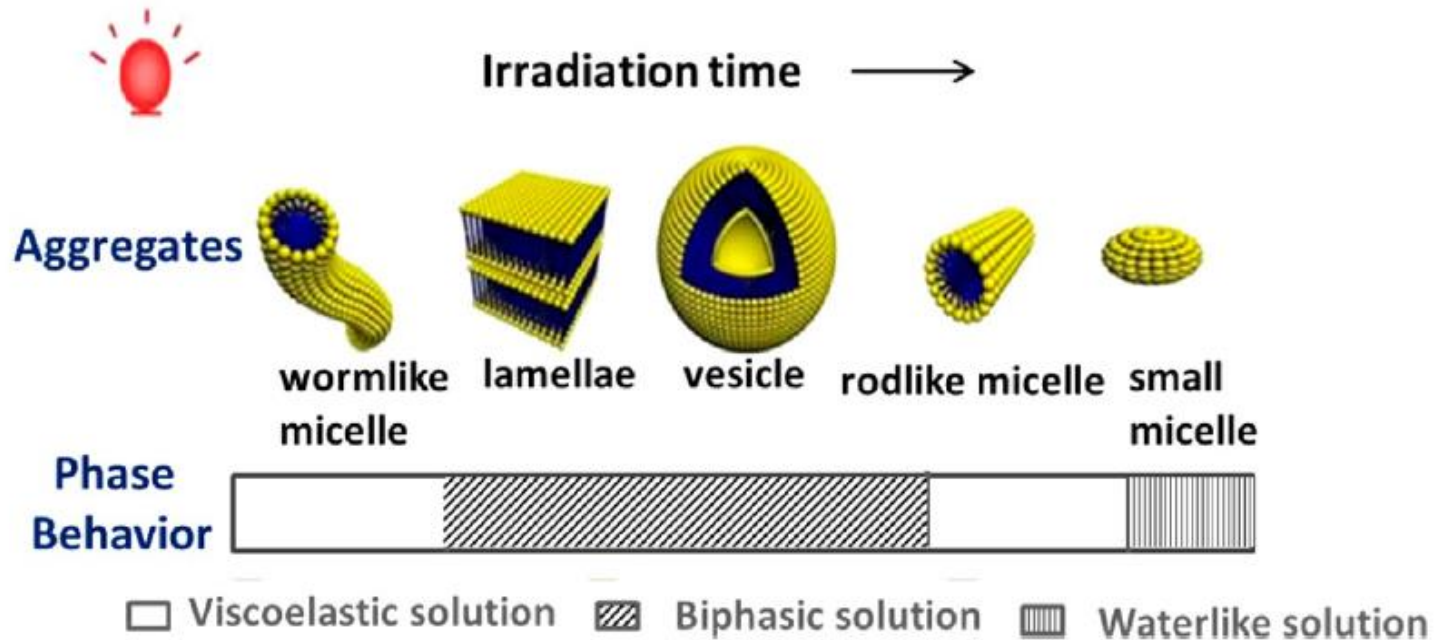


**Bromuro de cetiltrimetilamonio**

CTAB

Son muy utilizados para construir estructuras autoensambladas fotosensibles  
La estrategia frecuente es sintetizar anfífilos complicados que contienen azobenceno

## 2.2 (4-fenilazo-fenoxi) acetato de sodio (AzoNa) como respondedor a la luz



**Figure 2.** (a) Molecular structure of AzoNa. (b) Molecular structure of CTAB. (c) Structural evolution and phase behavior in the solution of 30 mM CTAB and 50 mM AzoNa varying with UV irradiation time.

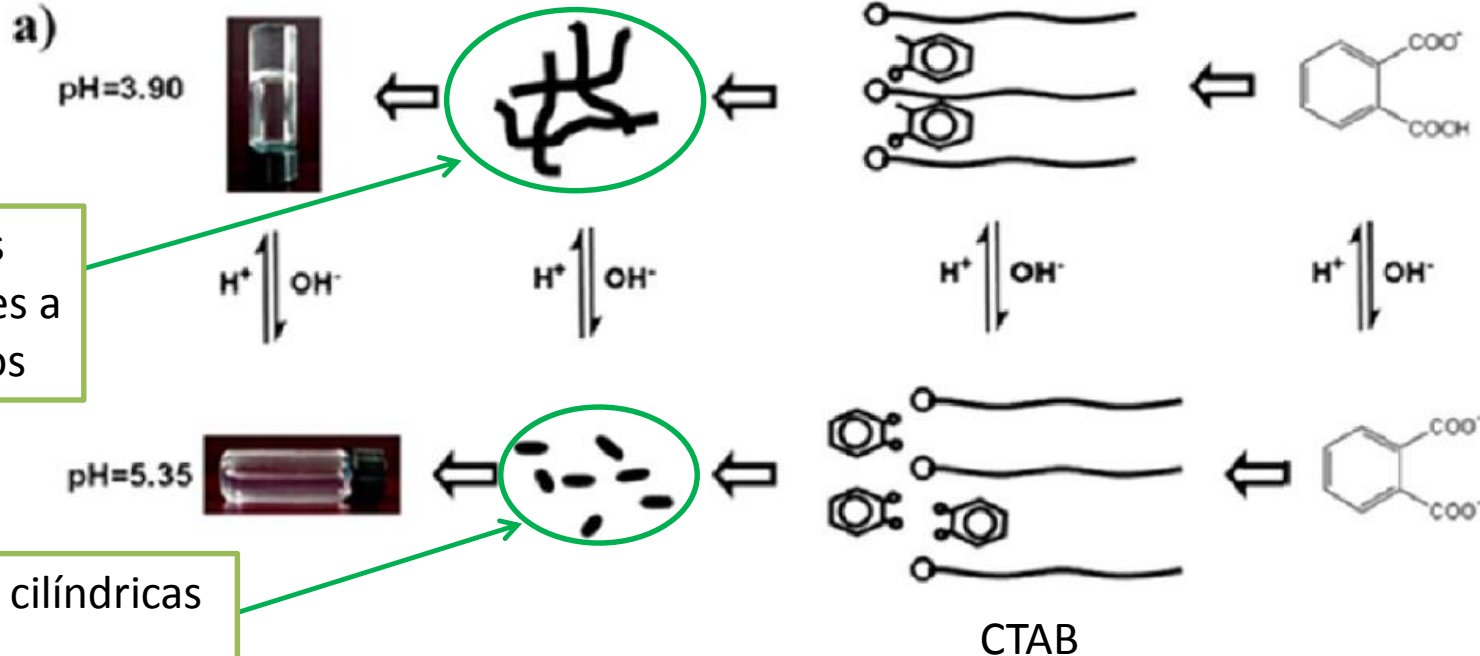
## 2.3 Sal hidrófoba como respondedor pH

- Sales que llevan un grupo aromático (Hidrofóbica) y un grupo iónico (hidrofílico).
- No se auto-ensamblan en agua

*Hoffmann et al.* ha reportado que se puede formar nanofibras después de la adición de una sal hidrófobaca la solución de óxido de tetradecildimetil amina (tensoactivo).

## 2.3 Sal hidrófoba como respondedor pH

- Con ácido ftálico se forman fluidos viscoelásticos.
- La solución puede cambiar entre un estado gelatinoso a uno más líquido parecido al agua dentro de un estrecho rango de pH



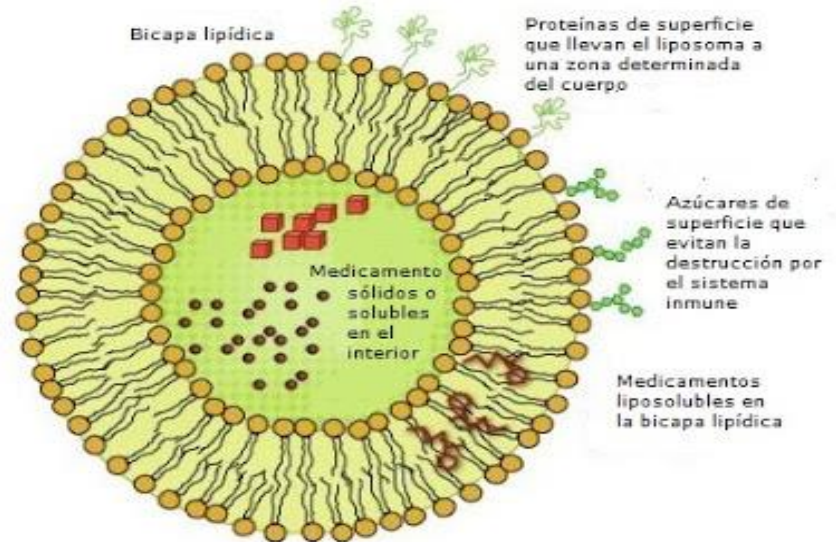
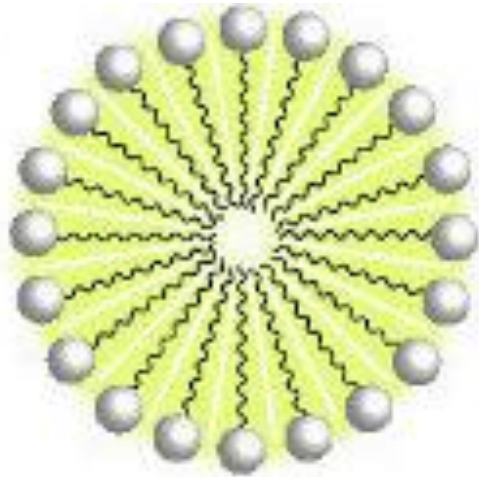
# *3. Moléculas simples como modulador estructural*

- El ajuste de las morfologías o las propiedades de los auto-ensamblados moleculares atrae cada vez más atención ya que las transiciones estructurales son procesos biológicos importantes
- La transición de auto-ensamblados moleculares es de particular importancia en la comprensión de la evolución de una enfermedad



## 3.1 Inducir Auto-Asamble con una sal hidrófoba

- En presencia de pequeñas sales hidrófobas, la capacidad de autoensamblaje de los tensoactivos puede mejorarse drásticamente



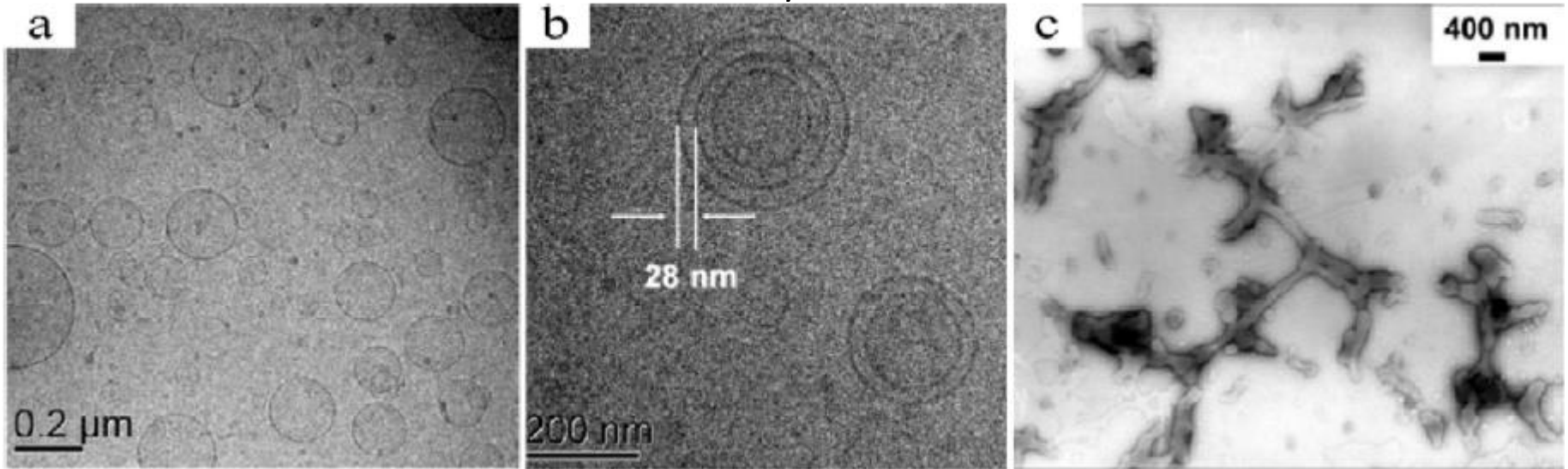
## 3.1 Inducir Auto-Asamble con una sal hidrófoba

Lin et al. reporta que el tensoactivo aniónico dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS) puede inducirse para formar vesículas mediante la adición de clorhidrato de bencilamina (BzCl)

Estas vesículas (unilamelar y multilamelar) se pueden agregar formando fibras superlargas

# 3.1 Inducir Auto-Asamble con una sal hidrófoba

Estructura microscópica de las vesículas formados en el sistema mixto de SDBS / BzCl



Vesículas multilamelar

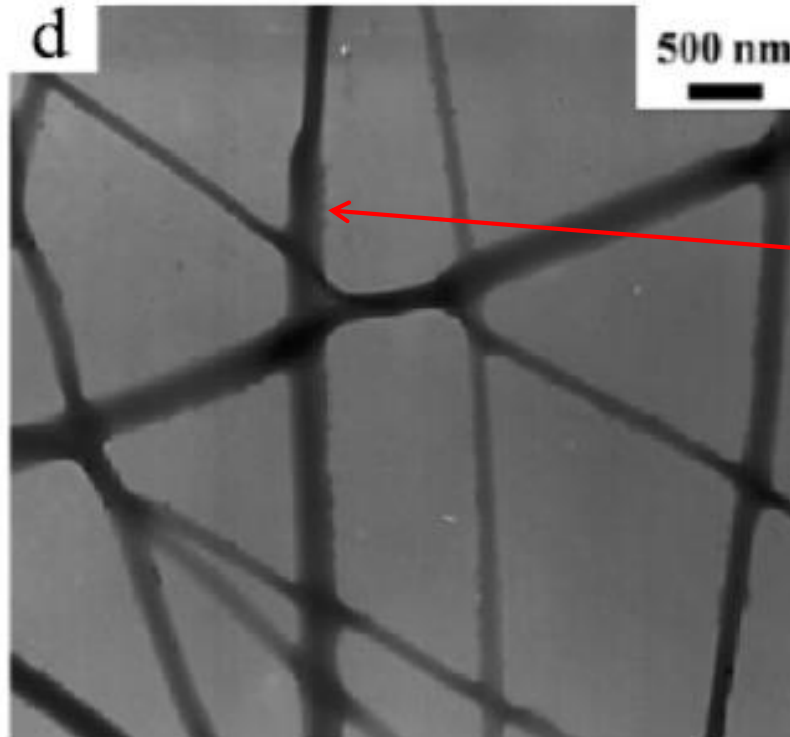
Agregados de vesículas

Fibras  
1 mes después

24 h

# 3.1 Inducir Auto-Asamble con una sal hidrófoba

Estructura microscópica de las vesículas formados en el sistema mixto de SDBS / BzCl



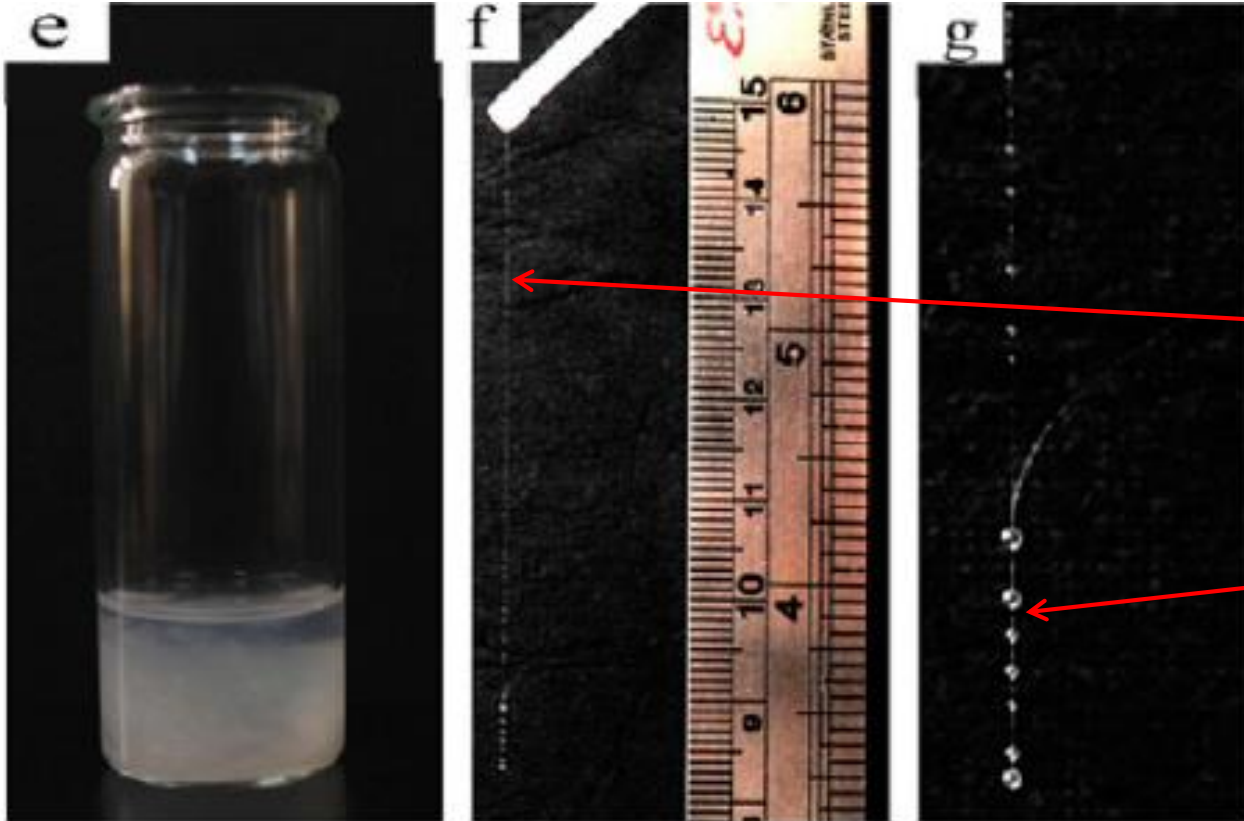
Fibras  
6 Meses después

# 3.1 Inducir Auto-Asamble con una sal hidrófoba

*Aspecto macroscópico de la solución de SDBS / BzCl*

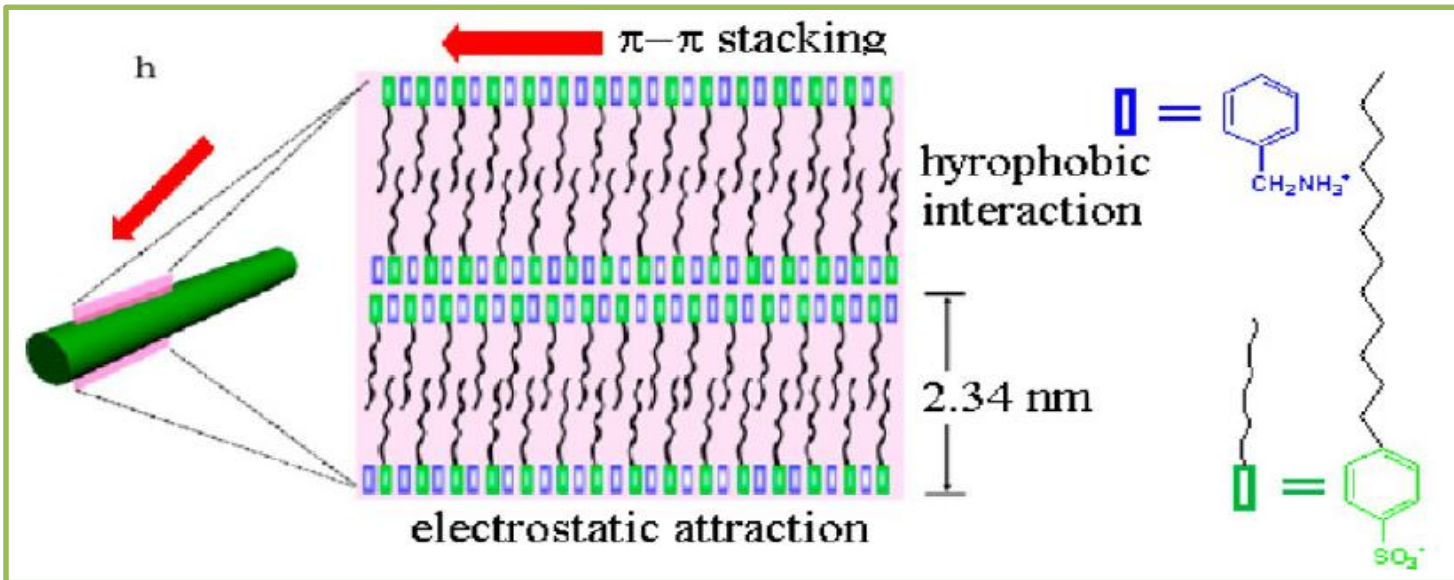
Fibras que se pueden desprender de la solución

Gotas de agua difunden a lo largo de las fibras



# 3.1 Inducir Auto-Asamble con una sal hidrófoba

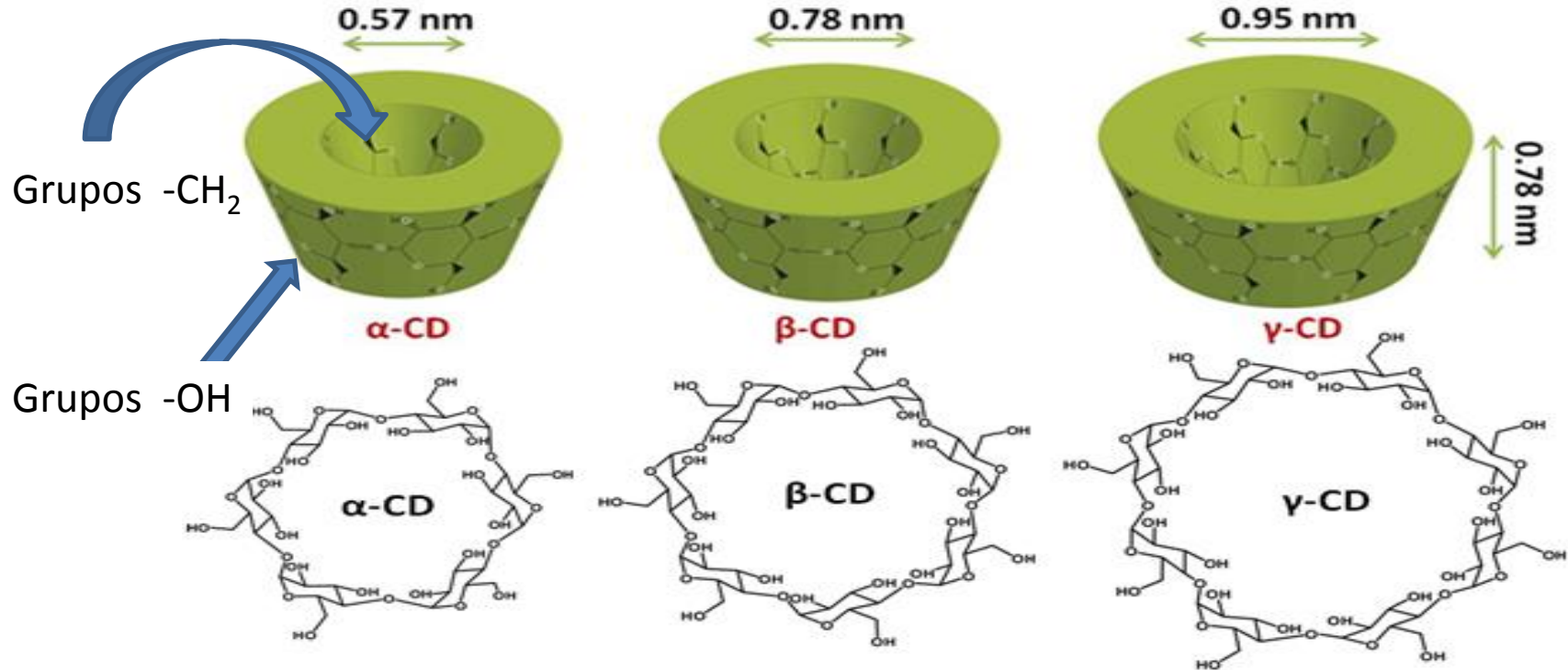
El efecto combinado de las interacciones no covalentes como el efecto hidrófobo, atracciones electrostática y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se supone que son responsables de la robustez de las fibras, en el que las interacciones- $\pi$   $\pi$  proporcionan la fuerza impulsora para el crecimiento direccional de fibra



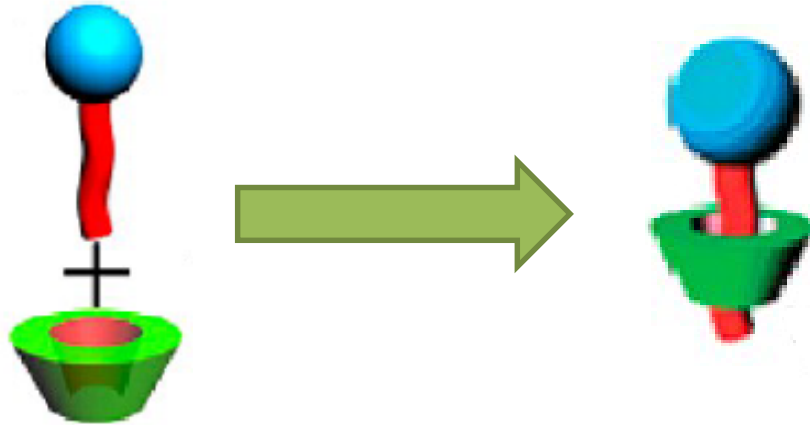
*Ilustración esquemática del modo de empaque molecular de las fibras*

## 3.2 Ajustando la estequiometria con ciclodextrinas

Las CD's se aplican ampliamente en la fabricación de materiales inteligentes debido a su exclusiva forma



## ***3.2 Ajustando la estequiometria con ciclodextrinas***





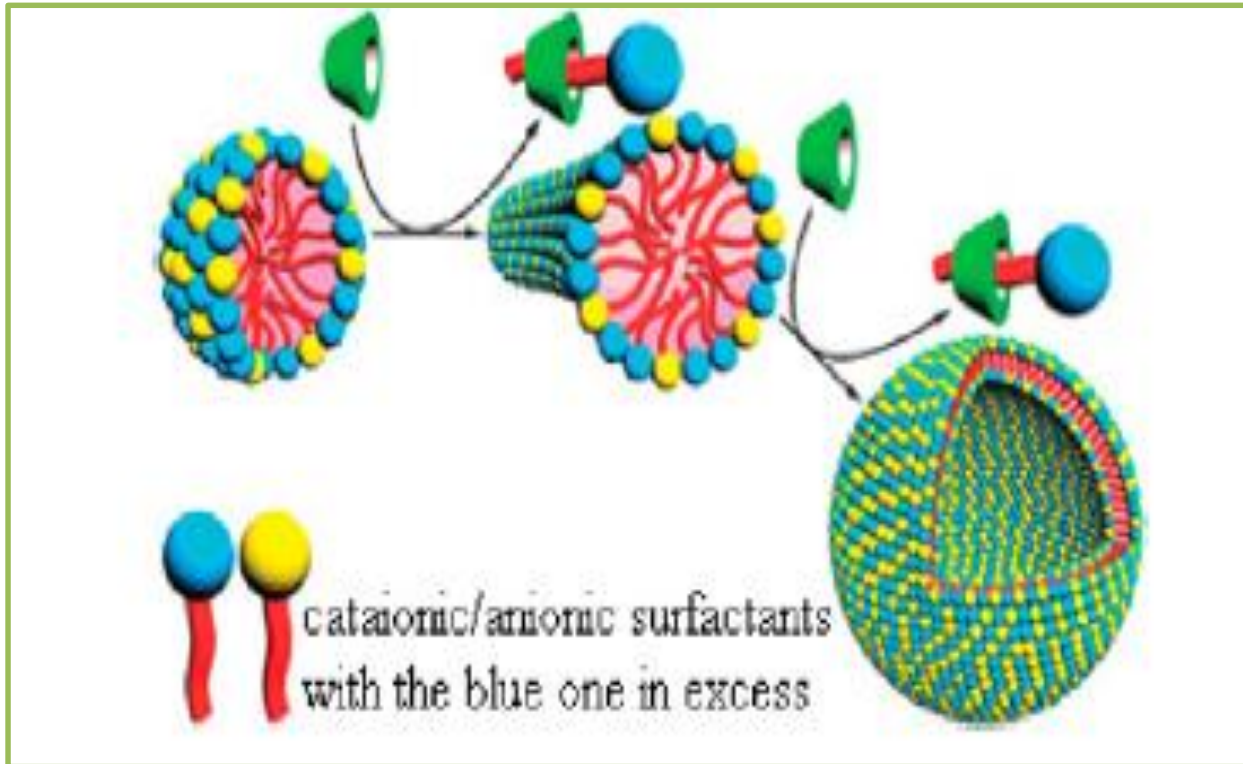
## 3.2 Ajustando la estequiometria con ciclodextrinas

Jiang et al. añadió  $\beta$ -CD a un sistema de tensoactivos catiónico/aniónico. Se evidencio en principio una unión selectiva hacia el componente en mayor proporción

Luego el sistema cambio hacia una relación en la que se equilibra la carga mejorando las atracciones electrostáticas entre la carga opuesta grupos de cabeza de tensoactivo

Finalmente se formaron micelas esféricas que se alargaron gradualmente y se transforman en vesículas.

## 3.2 Ajustando la estequiometría con ciclodextrinas

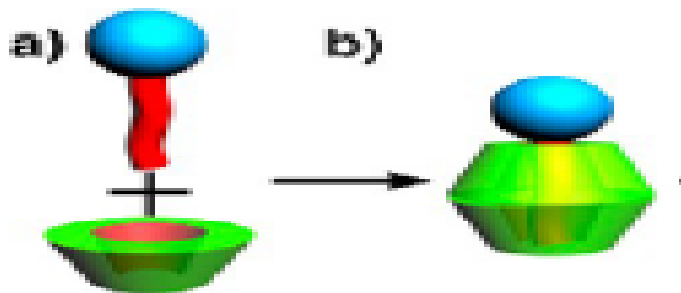


Crecimiento de los agregados inducido por  $\beta$ -CD en sistemas catiónicos / aniónicos no estequiométricos.

La composición de los agregados se aproxima gradualmente a 1:1, acompañada por crecimiento del mismo.

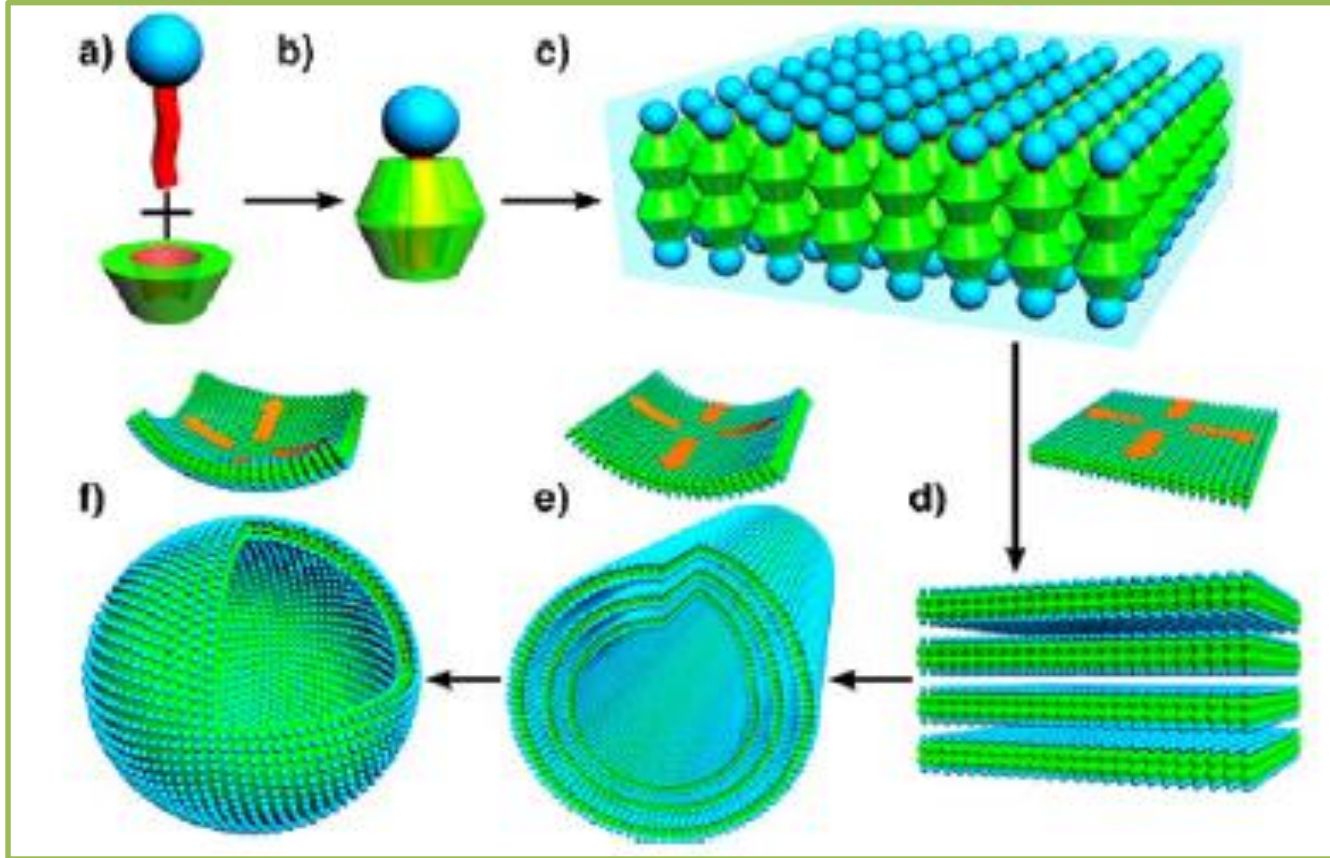
## 4.1 Surfactante SDS + 2CD

Jiang et al., encontró que cuando la cola de un agente tensoactivo (SDS) es completamente introducida en la cavidad de la CD, el complejo supramolecular puede actuar como un nuevo bloque de construcción hidrofílico para formar auto-ensamblados no anfifílicos



En concentraciones suficientemente altas, se forma una estructura de baldosa que es capaz de auto-ensamblarse en laminillas bien definidas, tubos, y vesículas, dependiendo simplemente de la concentración

# 4. Moléculas simples como bloques de construcción



Estas estructuras están unidas por puentes de hidrógeno.

Por esta razón, son sensibles a la temperatura.

A temperaturas mayores de  $42^{\circ}\text{C}$ , la los tubos tienden a transformarse en vesículas y las vesículas tienden a romperse

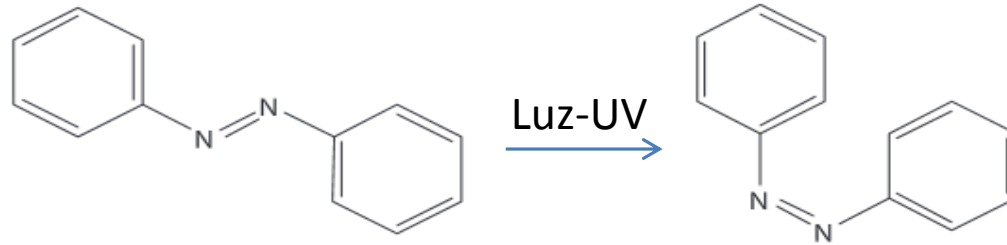
# *Conclusiones y perspectivas*

- La invención y fabricación de materiales avanzados son objetivos permanentes de la humanidad. Mejorar sus funciones, y tener una fabricación a granel económica

# *Conclusiones y perspectivas*

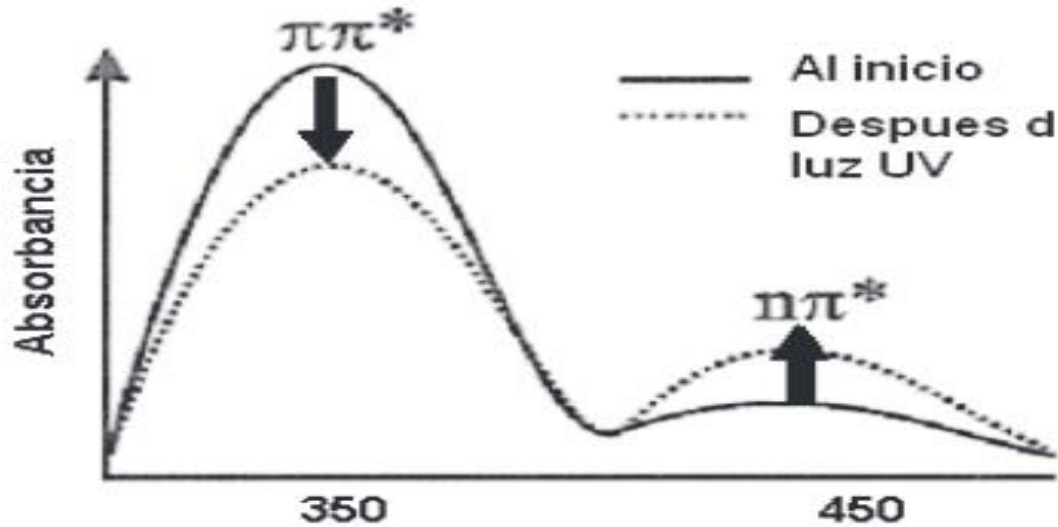
- La principal ventaja de la utilización de moléculas simples la conveniencia. Sin embargo, esto también puede traer otra pregunta: ¿son los materiales a base de estas estrategias tan buenos como los fabricados sintetizados específicamente para autoensamblarse?

# Sensibilidad de los azo-compuestos a la luz UV



isómero trans

isómero cis



# Transición Micela- Vesícula (MVT)

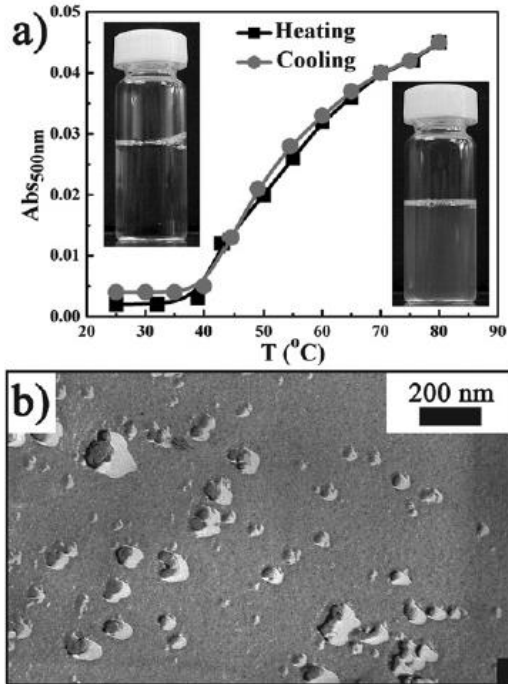


Fig. 3 The DEAB/SDS/SC (molar ratio 75/25/4.5,  $C_{total} = 10.45$  mM) solution at constant pH 6.8 and various temperatures. a) Solution absorbance *versus* temperature: the squares for a heating process, the circles for a cooling process. Inserted photographs: left, a transparent solution at 25  $^{\circ}C$ ; right, a bluish solution at 60  $^{\circ}C$ . b) An FF-TEM micrograph of the solution at 60  $^{\circ}C$ .

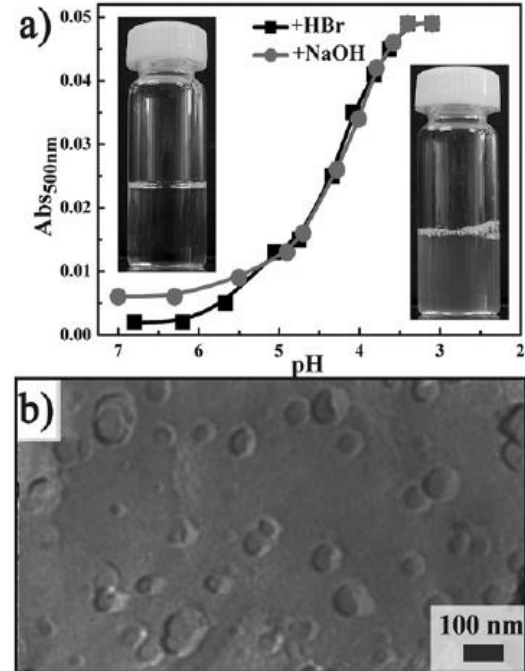


Fig. 6 The DEAB/SDS/SC (molar ratio 75/25/4.5,  $C_{total} = 10.45$  mM) solution at a constant temperature of 25  $^{\circ}C$  and various pH values. a) Solution absorbance *versus* pH: the squares for an acidifying process, the circles for an alkalinizing process. Inserted photographs: left, a transparent solution at pH 6.8; right, a bluish solution at pH 3.4. b) An FF-TEM micrograph of the solution at pH 3.4.





# *Mecanismo para el comportamiento sensible a la temperatura y pH*

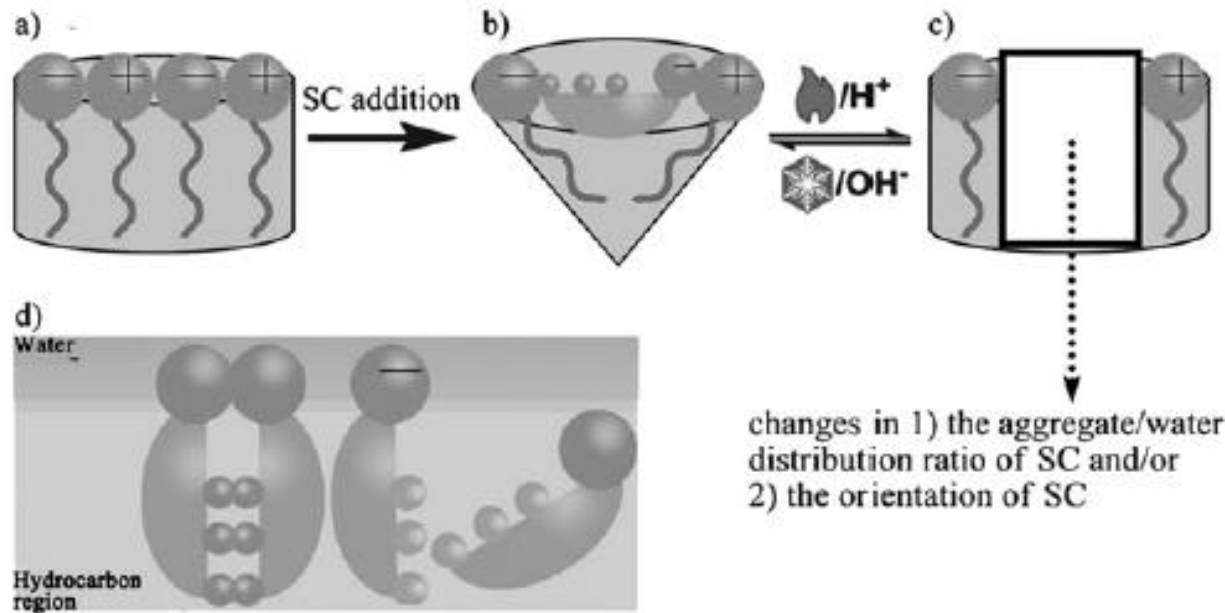


Fig. 11 Molecular packing for a) DEAB/SDS and b) DEAB/SDS/SC mixtures at room temperature and neutral pH, and c) upon changing the temperature or pH. d) Three hypothesized nonparallel orientations.



# Sensibilidad de los azo-compuestos a la luz UV

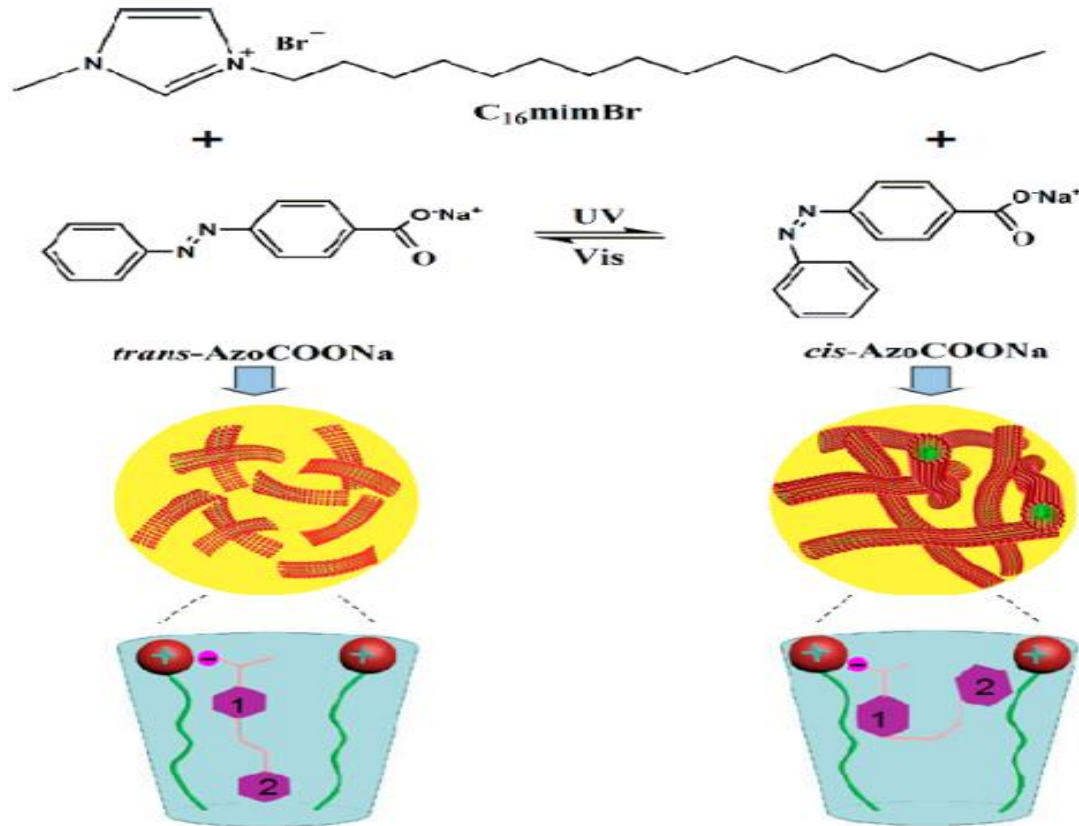


Figure 10. Schematic illustration of the aggregates formed by the  $C_{16}mimBr/AzoCOONa$  system in aqueous solution before and after the UV-light irradiation.

