

ARQUITECTURA MOLECULAR DE NANOESTRUCTURAS

Sabrina Simoncelli

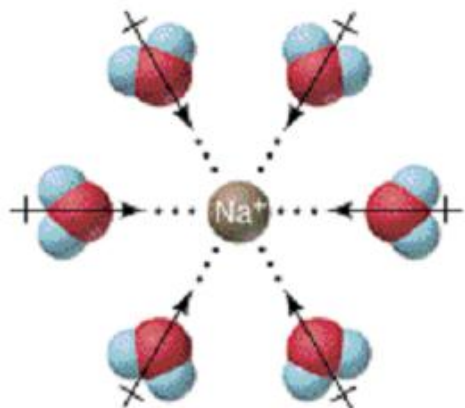
NANO-OPTICA

Departamento de Física Juan José Giambiagi, FCEyN, UBA

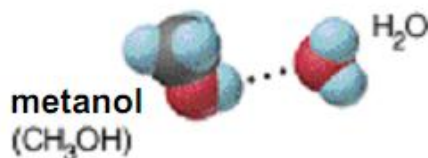
Noviembre 2010

- ‡ Interacciones No Covalentes
- ‡ Nanoestructuras Poliméricas
- ‡ Maquinas Moleculares
- ‡ Dendrímeros
- ‡ Estructuras Supramoleculares
- ‡ Monocapas y Ensamblado de Multicapas
- ‡ Resumen

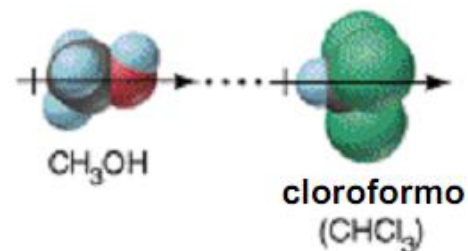
Interacciones no Covalentes



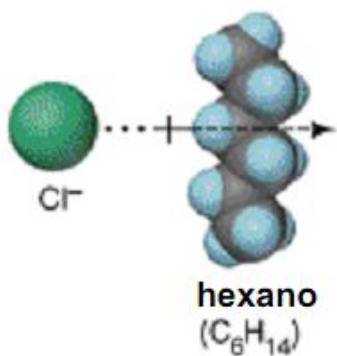
ion-dipolo



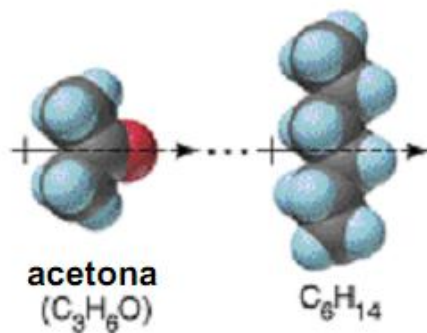
unión H



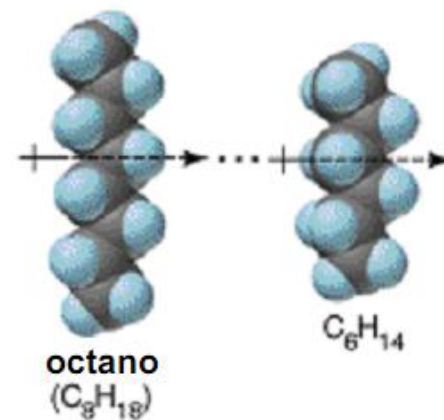
dipolo - dipolo



ion - dipolo inducido



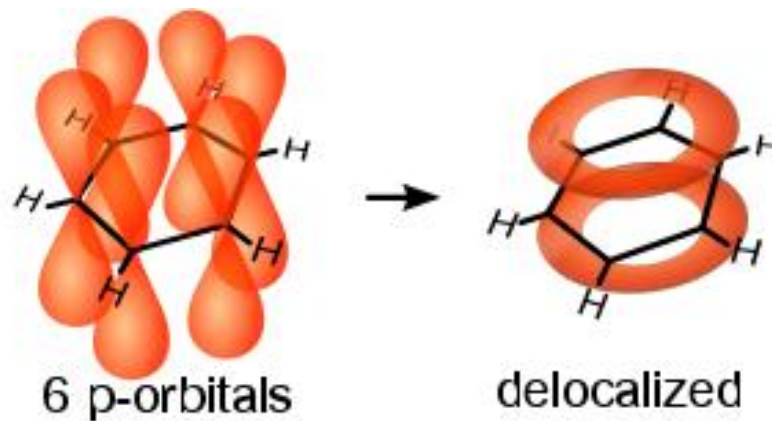
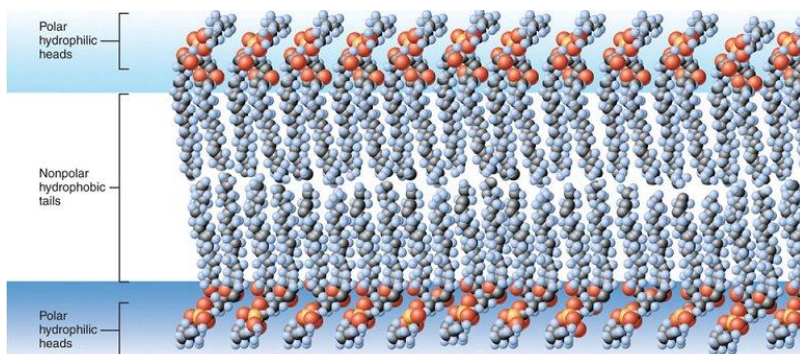
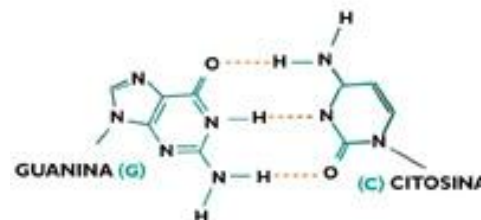
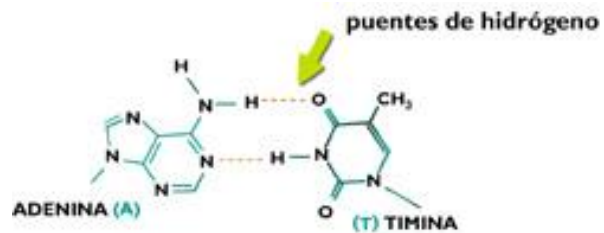
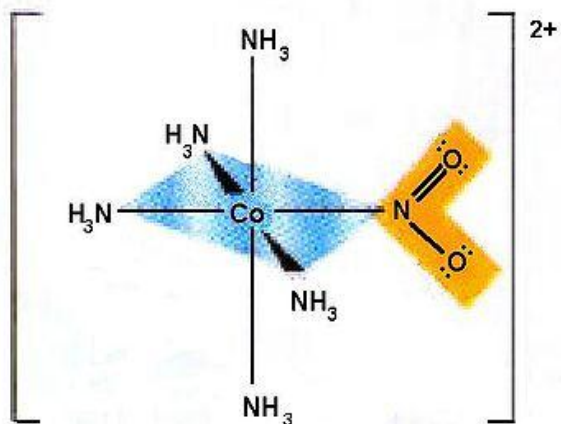
dipolo - dipolo inducido



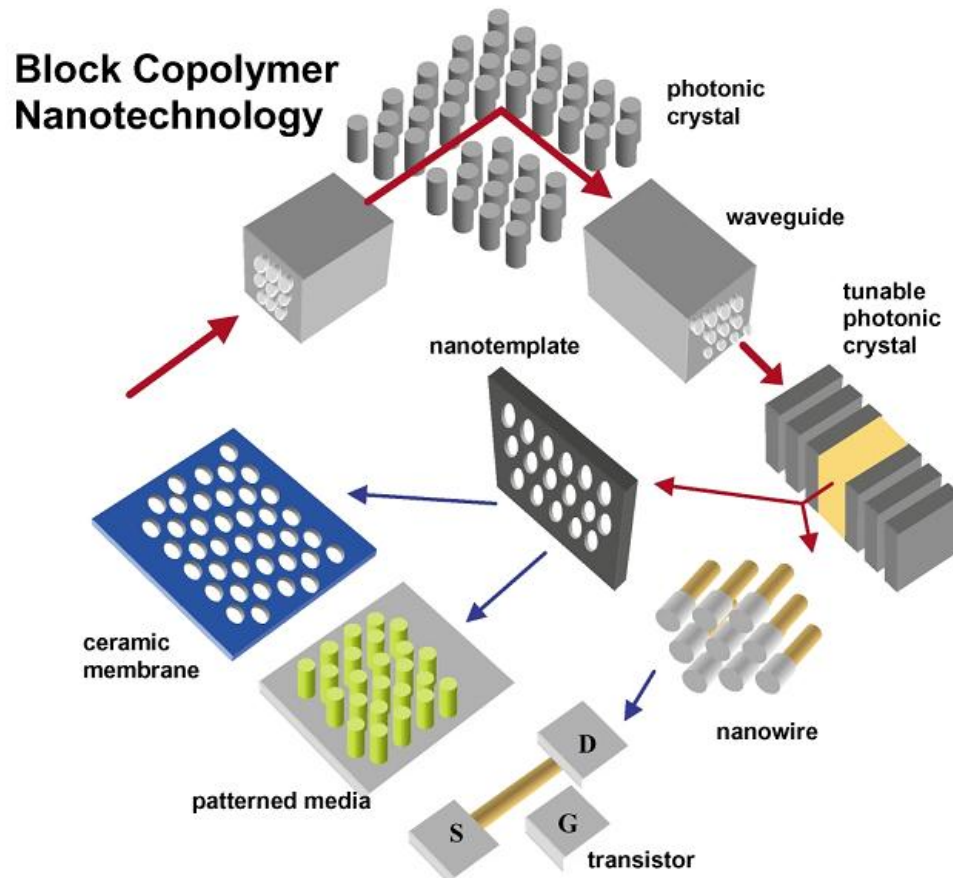
dispersión (London)

Interacciones no Covalentes

Algunos ejemplos



Nanoestructuras poliméricas

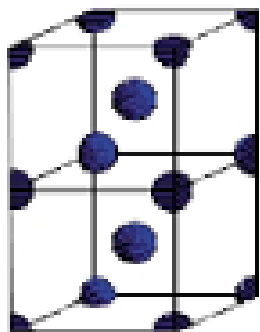


Morfologías adoptadas por BCP



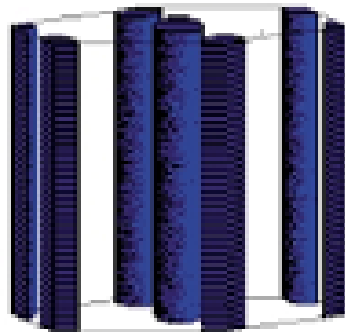
Copolímero en Bloque

Esferas



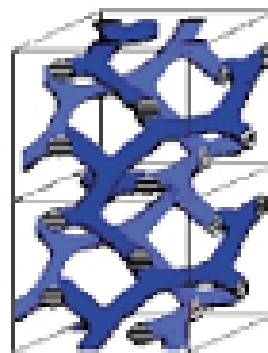
0%-21%

Cilindros



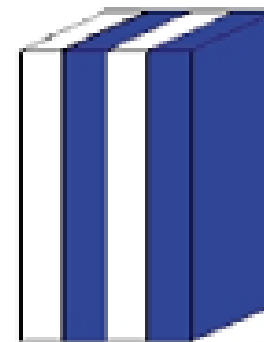
21%-33%

Doble Giroide



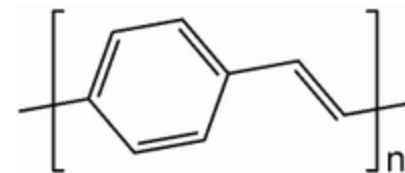
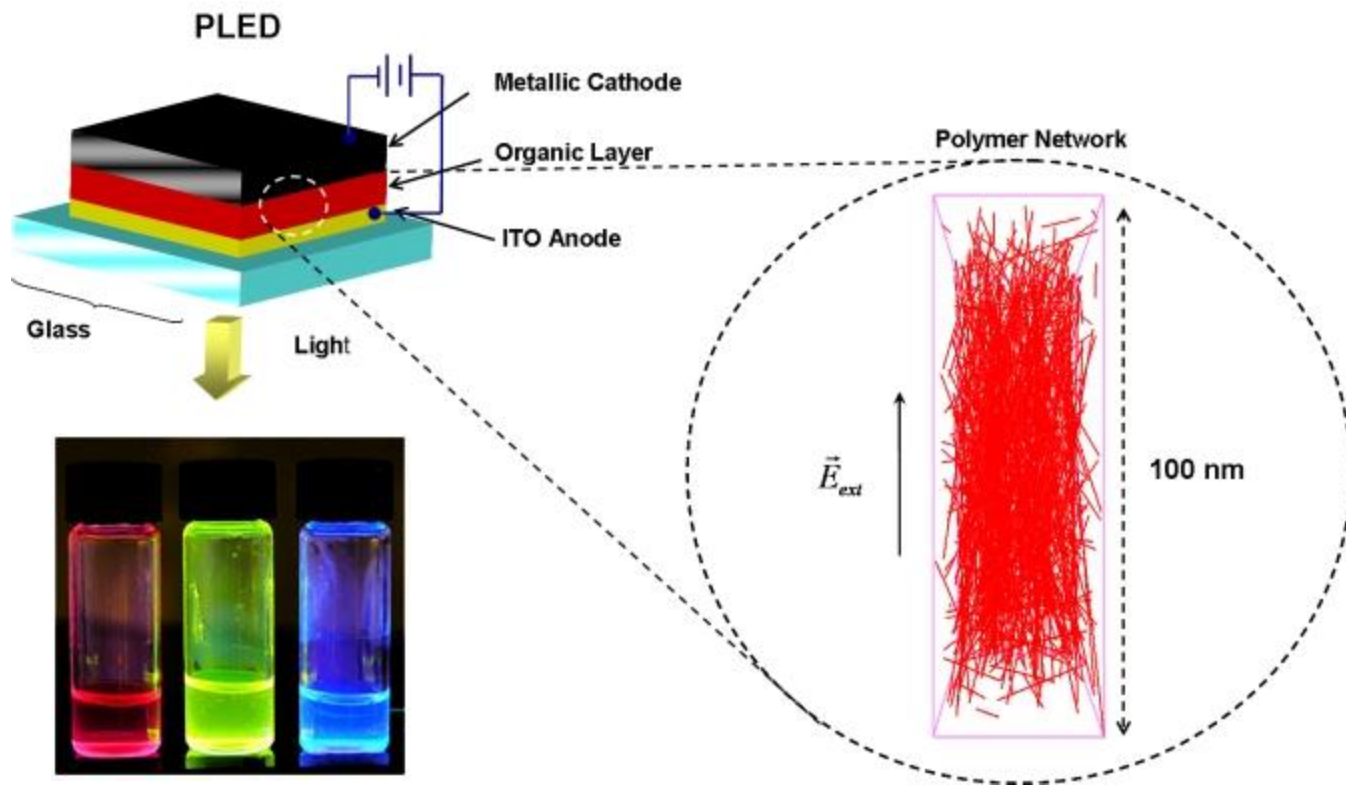
35%-37%

Láminas



37%-50%

PLED (polymeric light-emitting diode)



poli(para-fenileno vinileno)

pantalla de televisión
en un reloj con PLEDs



Máquinas Moleculares

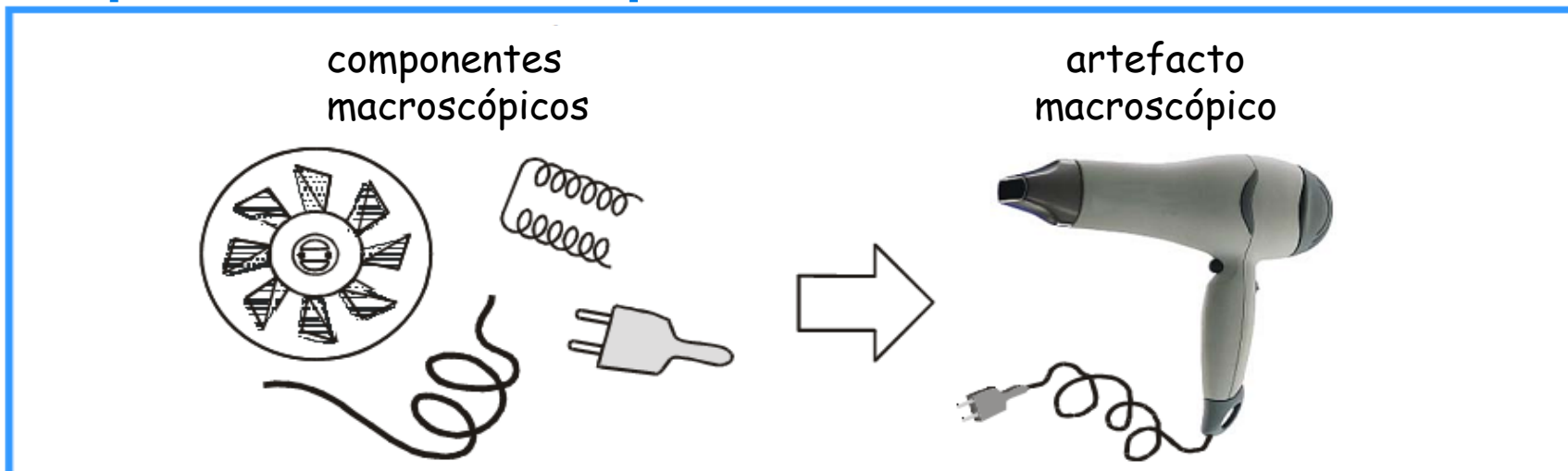
Nanomáquinas

*"The principles of physics do not speak
against the possibility of maneuvering things atom by atom"*

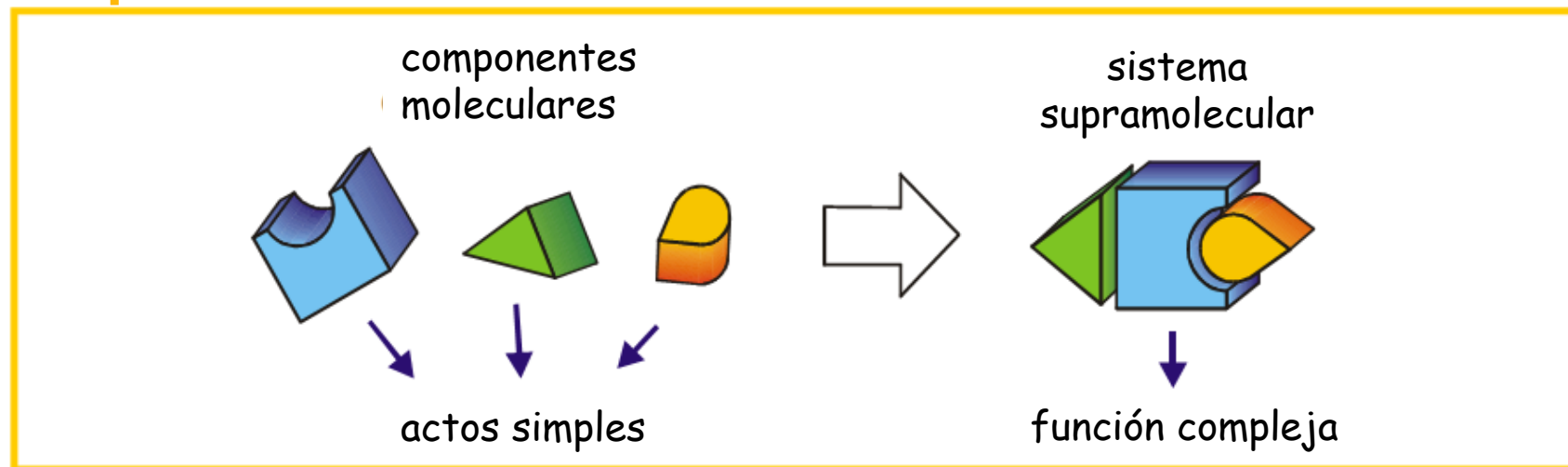
Richard P. Feynman

Meeting of the American Society of Physics in 1959

Dispositivo Macroscópico



Dispositivo a Nivel Molecular



Dispositivo Molecular

Conjunto de componentes moleculares diseñado para lograr una función específica. Cada componente realiza un solo acto, mientras que el conjunto realiza una función más compleja, que resulta de la cooperación de los distintos componentes

Máquina Molecular

Tipo particular del dispositivo molecular en el que los componentes pueden mostrar cambios en sus posiciones relativas, como resultado de algunos estímulos externos.

Energía Química

Gran gama de reacciones químicas disponibles

Energía Eléctrica

Procesos redox:

- ✓ Facilidad de control (rápido y fácil de encendido / apagado)
- ✓ Facilidad de aplicación (electrodos)
- ✓ Electrones, además de proveer energía, pueden "leer" el estado del sistema (voltamperometría)
- ✓ La necesidad de "alambre" el sistema

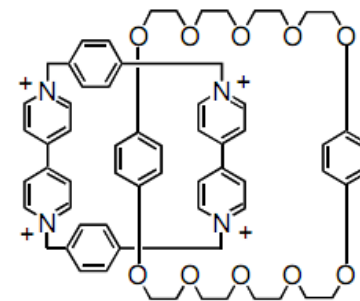
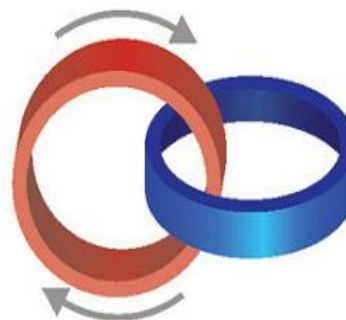
Energía Lumínica

- ✓ Rápida y fácil de encendido / apagado
- ✓ Posibilidad de trabajar en espacios muy pequeños y en plazos cortos.
- ✓ No hay necesidad de "cable" en el sistema
- ✓ Fotones, además de proveer energía, pueden "leer" el estado del sistema (espectroscopia)

CATENANOS

'catena': cadena

- ✓ Homocircuitos: Anillos iguales
- ✓ Heterocircuitos: Anillos distintos

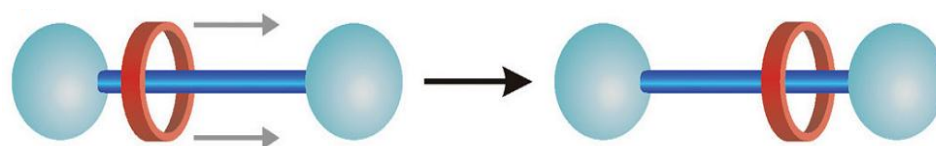
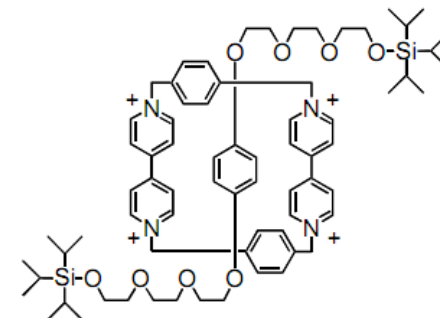


ROTAXANOS

'rota': rueda y 'axis': eje

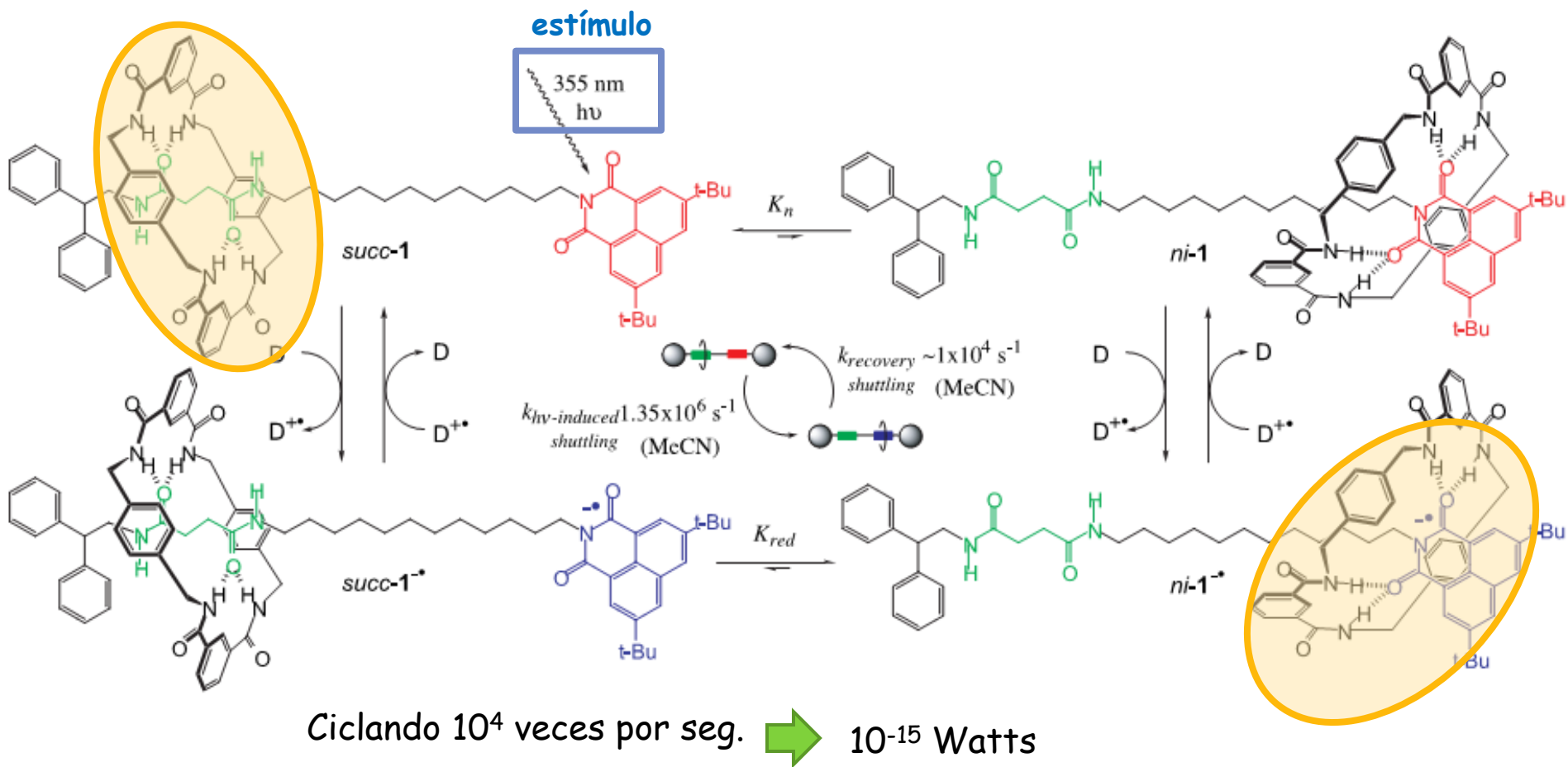


rotación del anillo



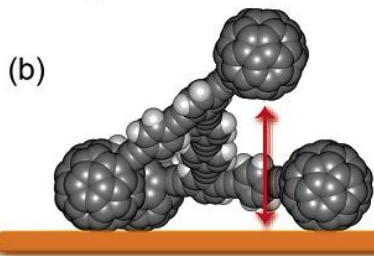
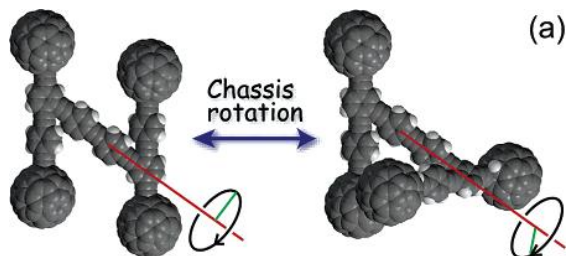
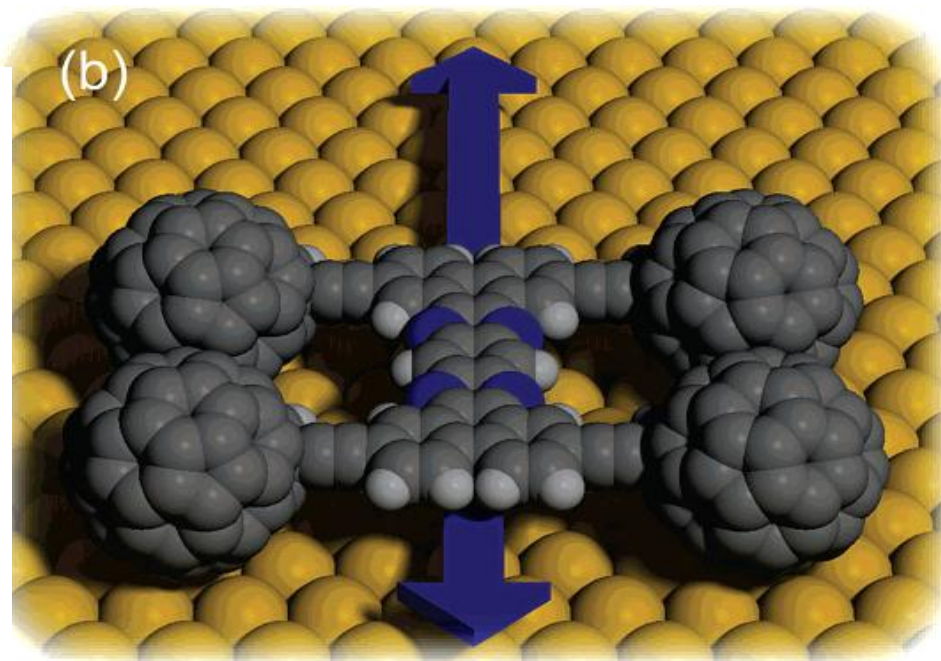
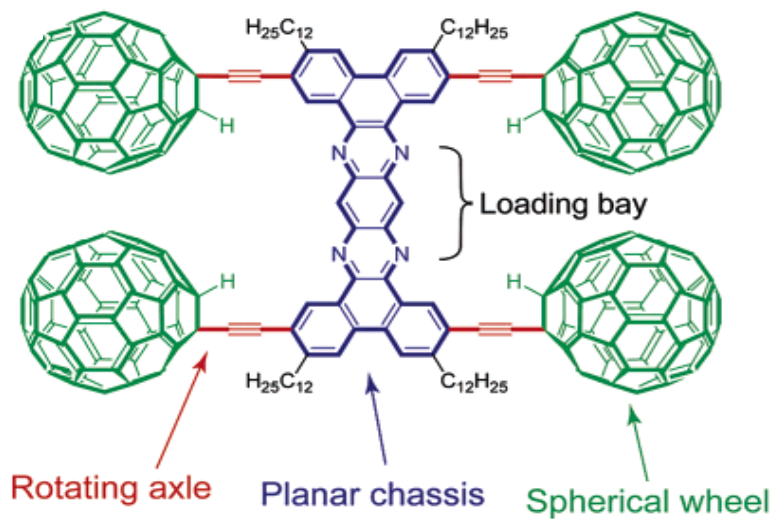
translación del anillo

Photo-Responsive, H-bond Assembled, Molecular Shuttle



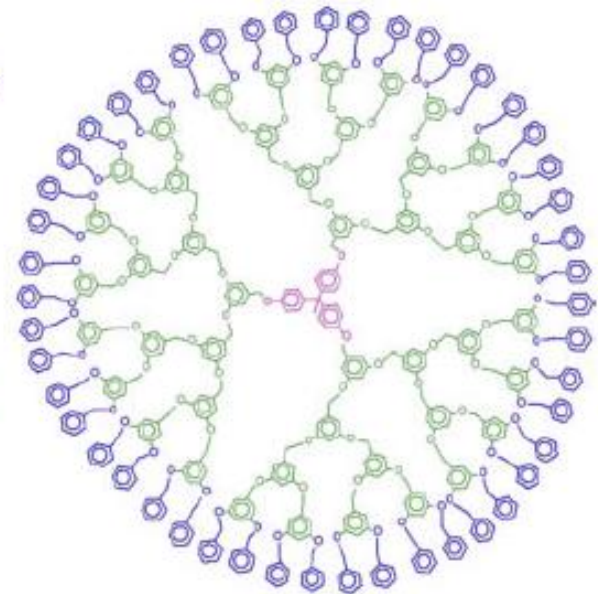
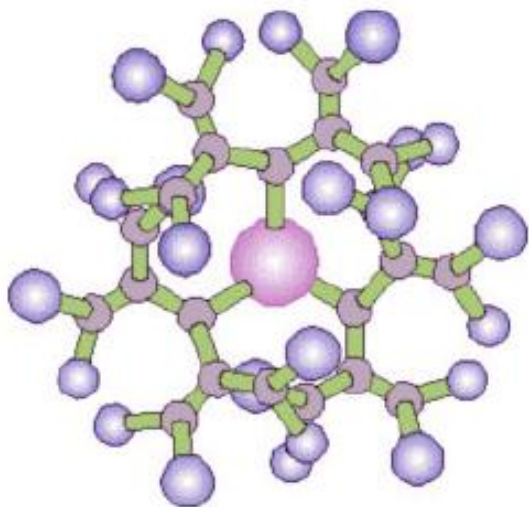
Photoinduction of Fast, Reversible Translational Motion in a Hydrogen-Bonded Molecular Shuttle,
Brouwer et. al. *Science* 291, 2124-2128 (2001).

Nanocars and Nanotrucks

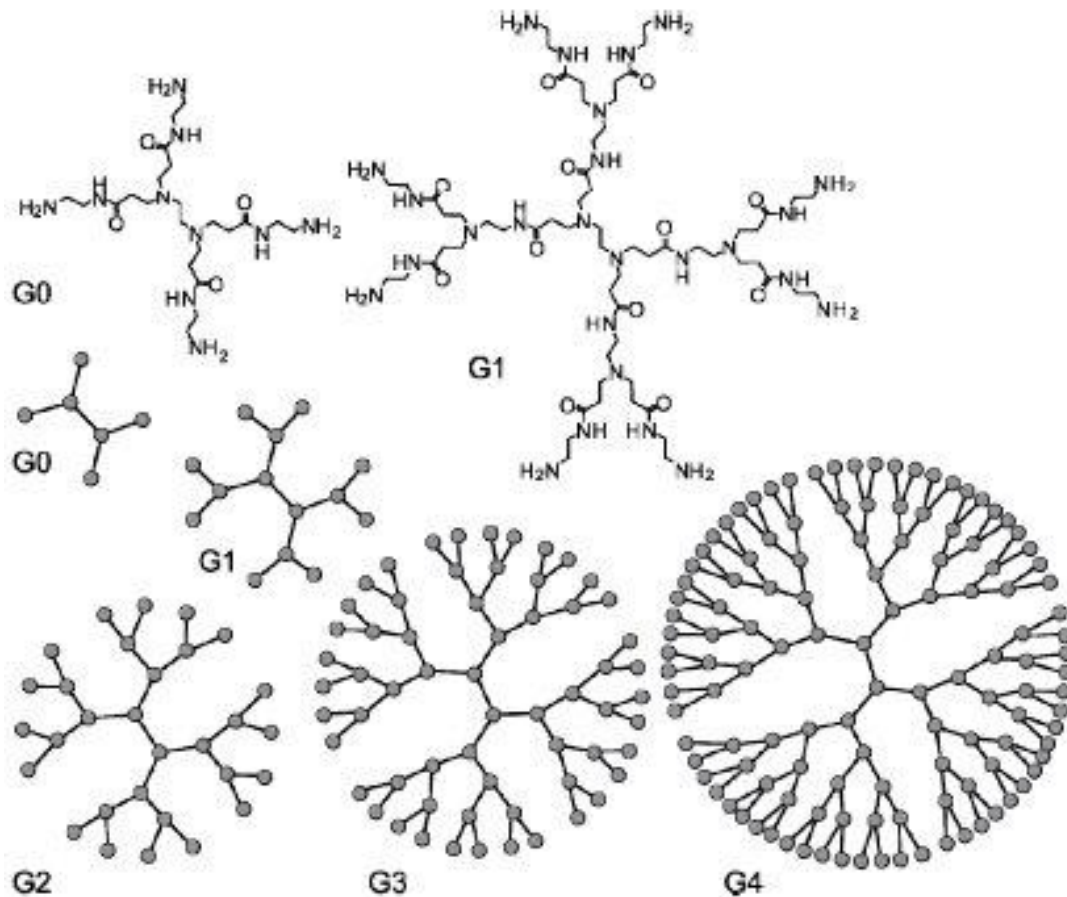


Dendrimeros

“dendron” : árbol o rama y “meros” : segmentos



Generaciones de Dendrimeros



Núcleo

Punto de partida para la ramificación.

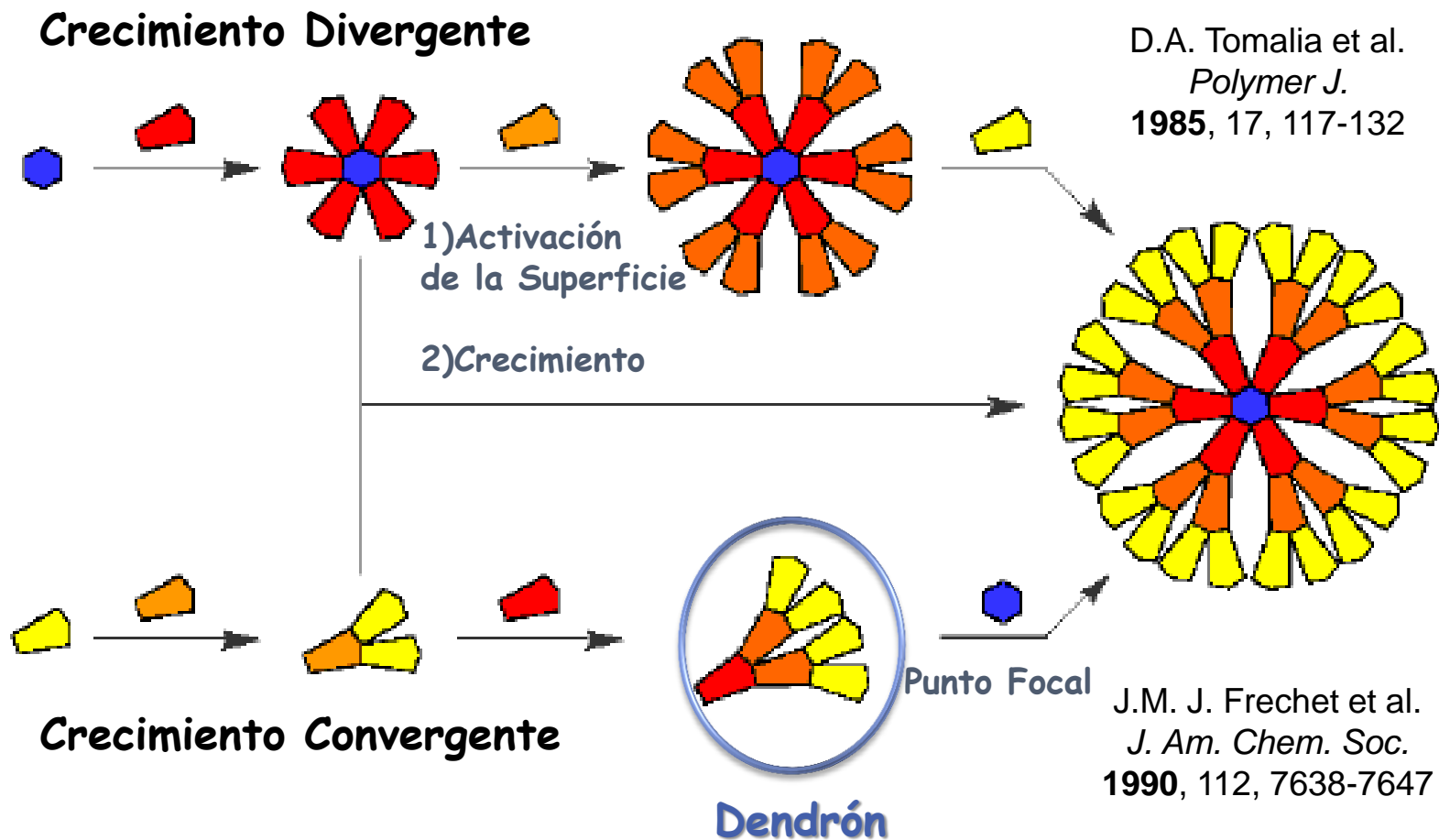
Ramas

Unidades repetitivas que se expanden desde el núcleo y definen al dendrímtero.

Grupos Terminales

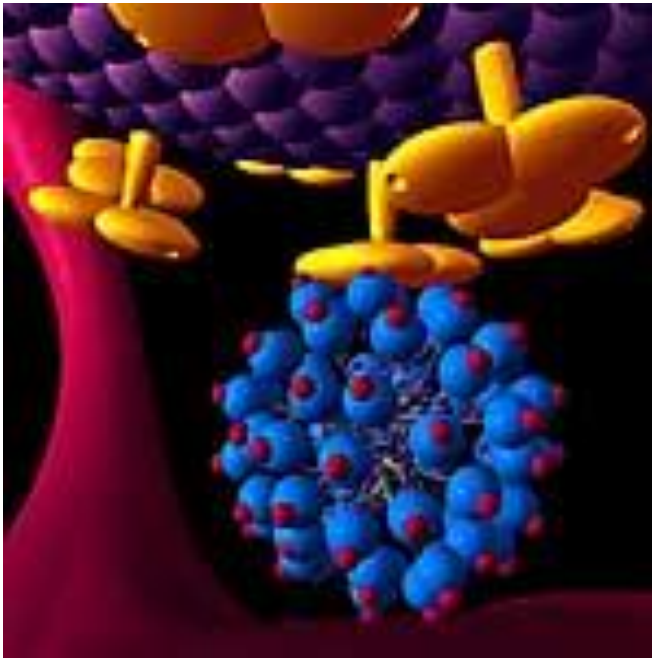
Definen la periferia del dendrímtero.

Síntesis de Dendrimeros

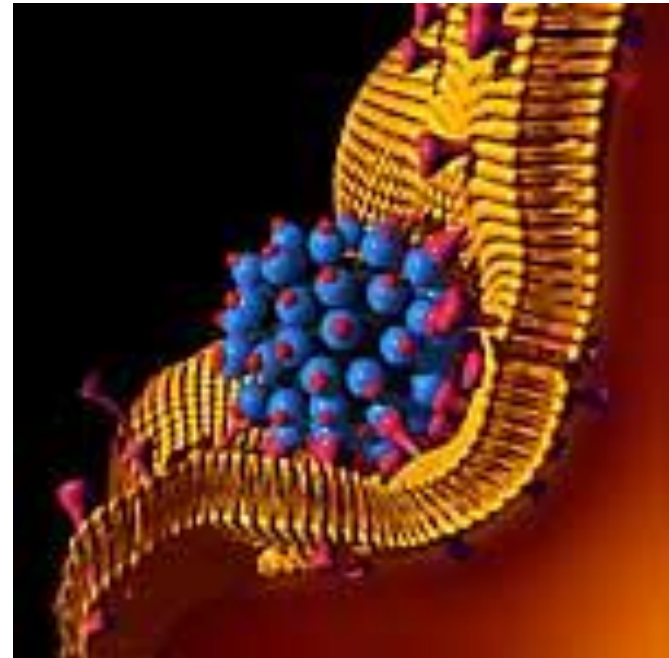


1) Multifuncionalidad

Varias funciones fotónicas pueden incorporarse en el núcleo, ramas y grupos periféricos. Además moléculas huésped pueden ser atrapadas físicamente en el dendrímoro.



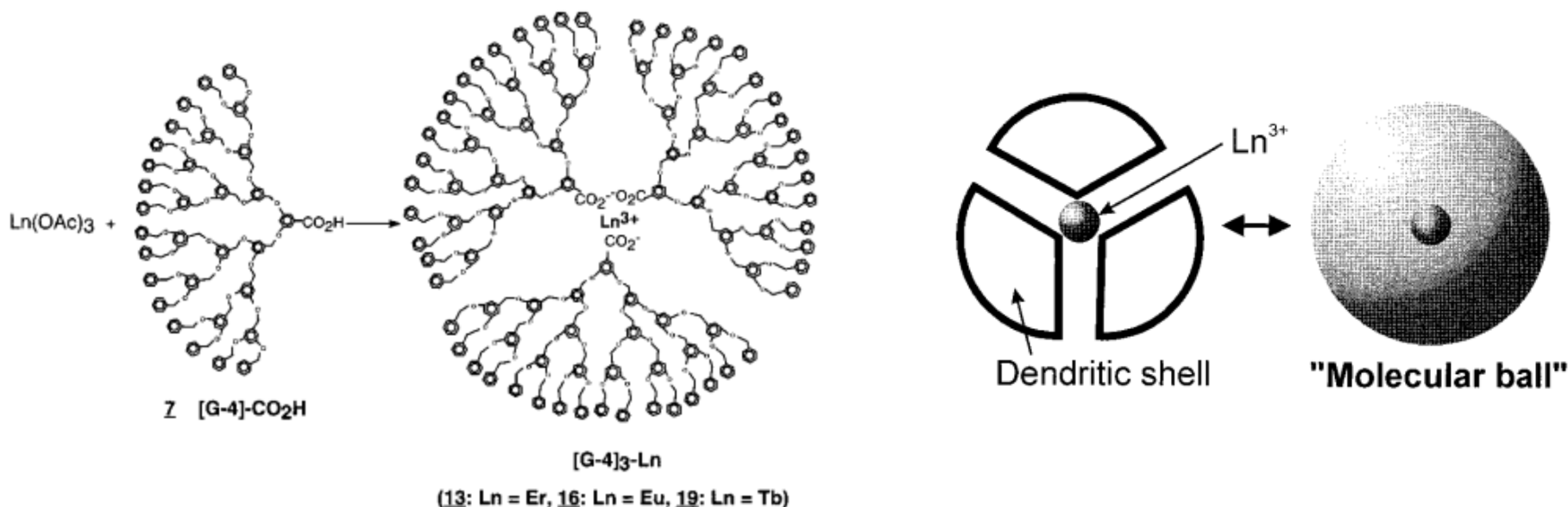
El dendrímoro interactúa con la estructura de la proteína con la superficie del HIV bloqueando las interacciones entre el HIV con el células humanas sanas.



El dendrímoro se une a los múltiples receptores en la membrana de la célula o la estructura biológica como el virus.

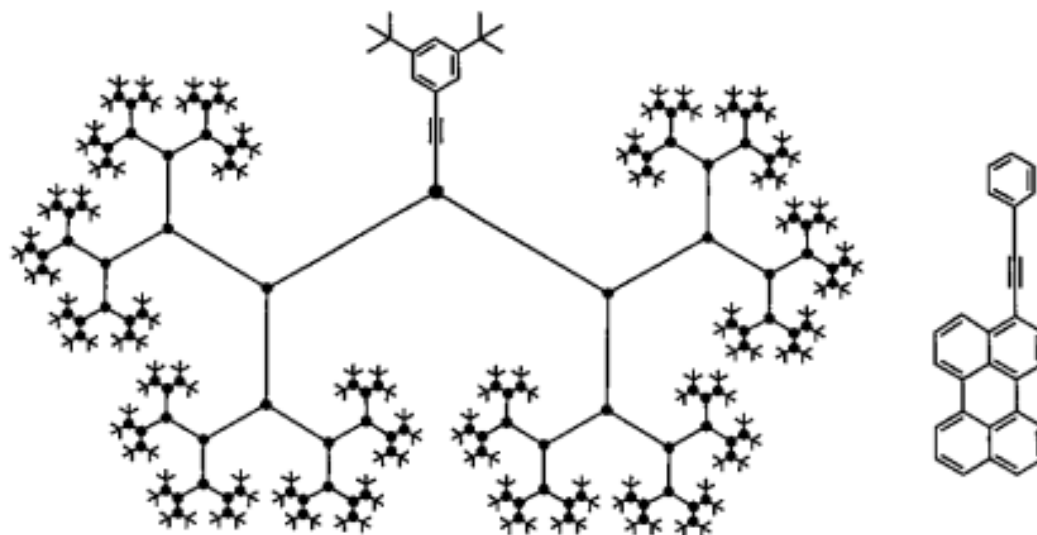
2) Aislamiento del Núcleo

Las estructuras dendríticas permiten la aislación del núcleo del medio, reduciendo la desactivación no radiativa de la emisión del núcleo por parte del medio.



3) Embudos de Energía para la Recolección de Luz

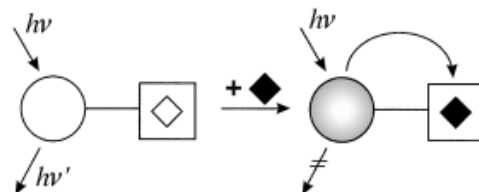
Eligiendo correctamente a los grupos periféricos, las ramas y el núcleo, los fotones pueden ser absorbidos en la periferia y transferidas a través de las ramas hacia el núcleo para producir intensificación de la emisión o amplificación.



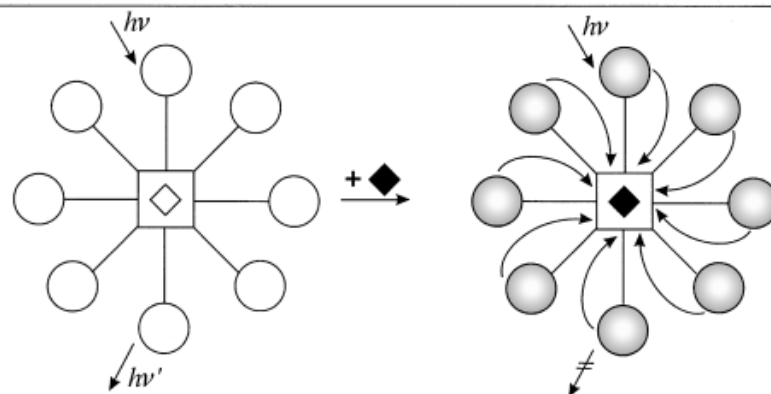
4) Sensores Dendríticos de Fluorescencia

Colocando sondas fluorescentes en la periferia del dendrimero puede servir para amplificar la sensibilidad de un sensor.

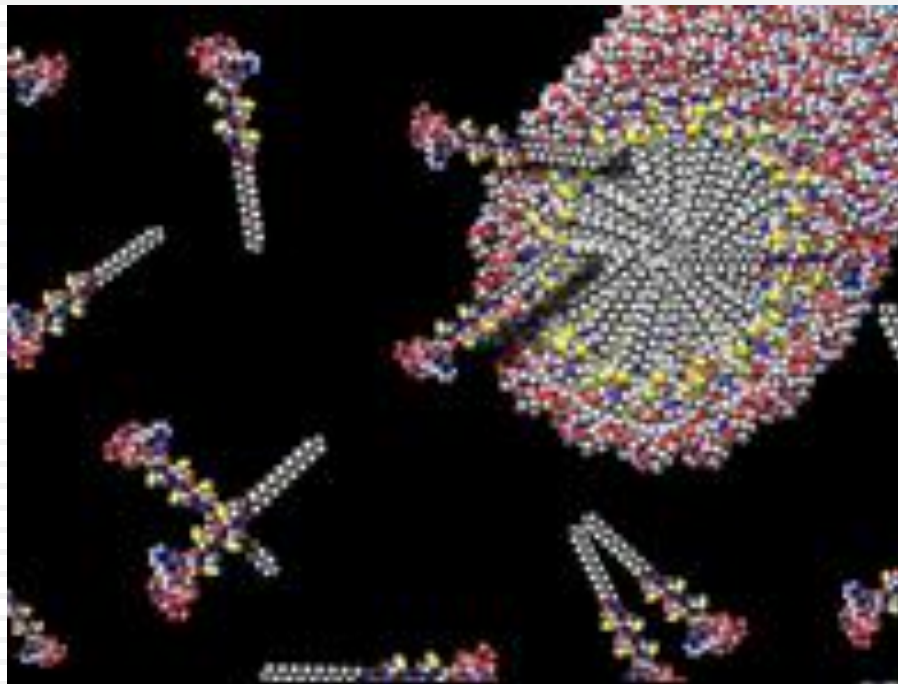
Sensor
Fluorescente
Convencional



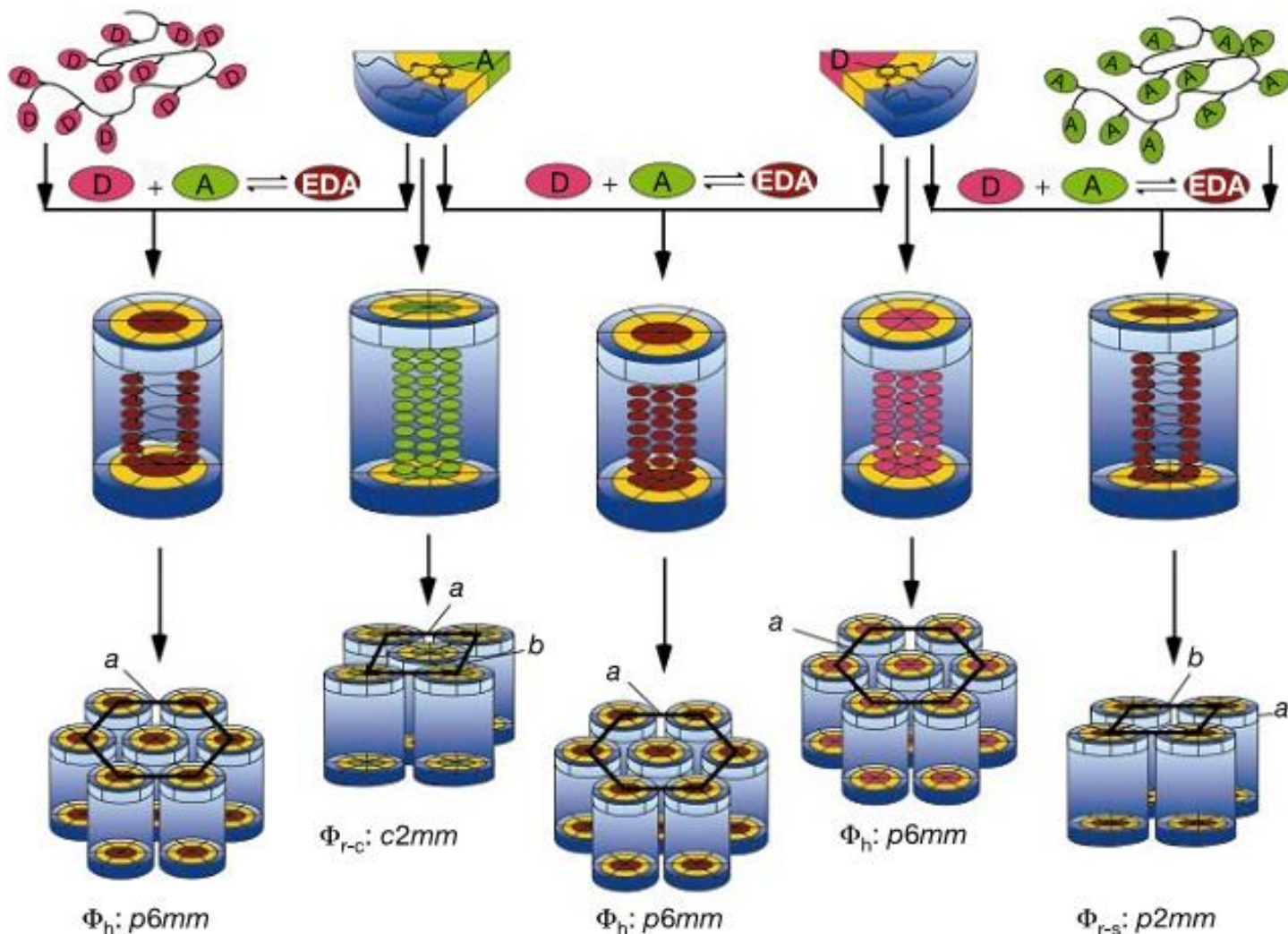
Sensor
Fluorescente
Amplificado



Estructuras Supramoleculares



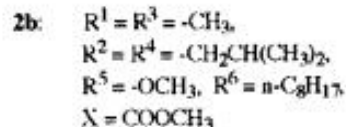
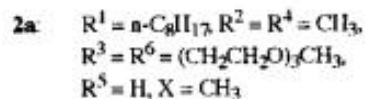
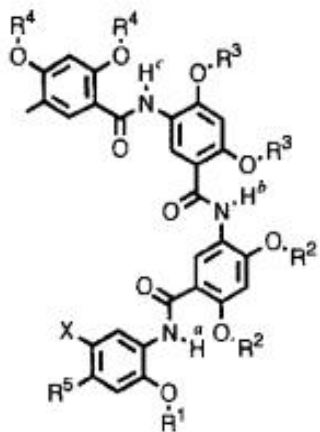
Cristales Líquidos por Autoensamblado de Dendrones Cónicos



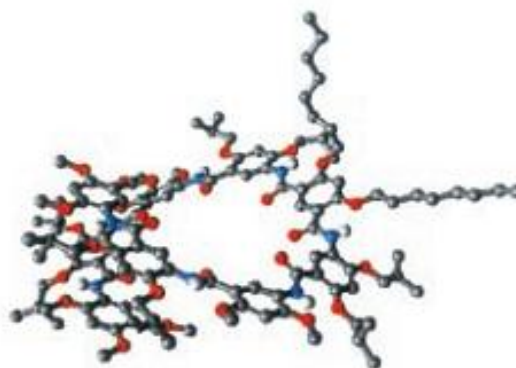
Nanocavidades de Tamaños Ajustables

Conformación helicoidal de 2a que se verifica de los experimentos de resonancia magnética nuclear, por acoplamiento de los H indicados por las flechas.

2a, or 2b



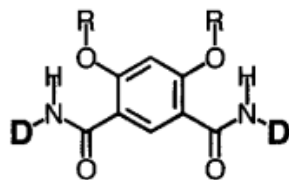
Vista Lateral



Vista Superior

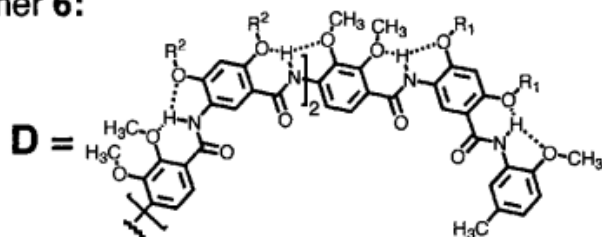


Nanocavidades de Tamaños Ajustables

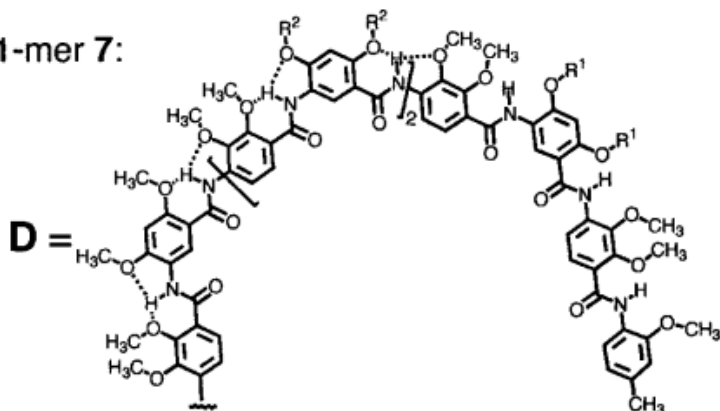
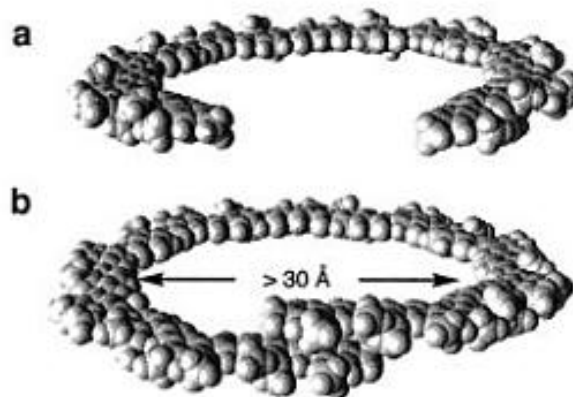


6 or 7

15-mer 6:

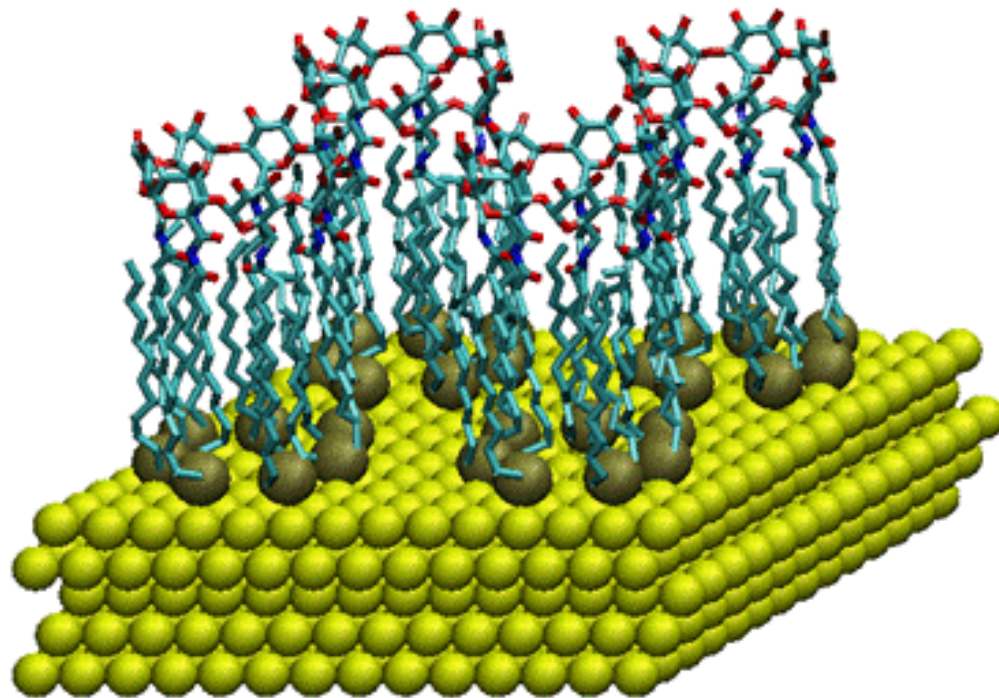

 $R = R^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}; R_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$

21-mer 7:


 $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2; R^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}; R_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$


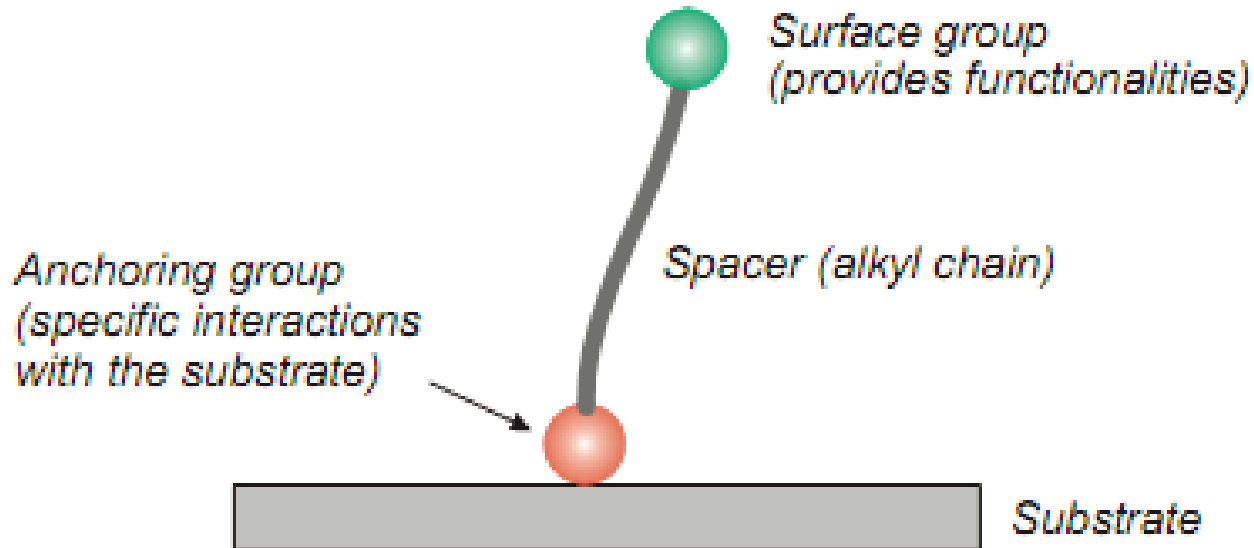
Modelado de of 6 (a) y 7 (b). La columna de 6 adopta una conformación de media luna mientras que la de 7 es lo suficientemente largo para plegarse en forma de hélice con una cavidad de 30 Å.

Monocapa y Ensamblado Multicapa

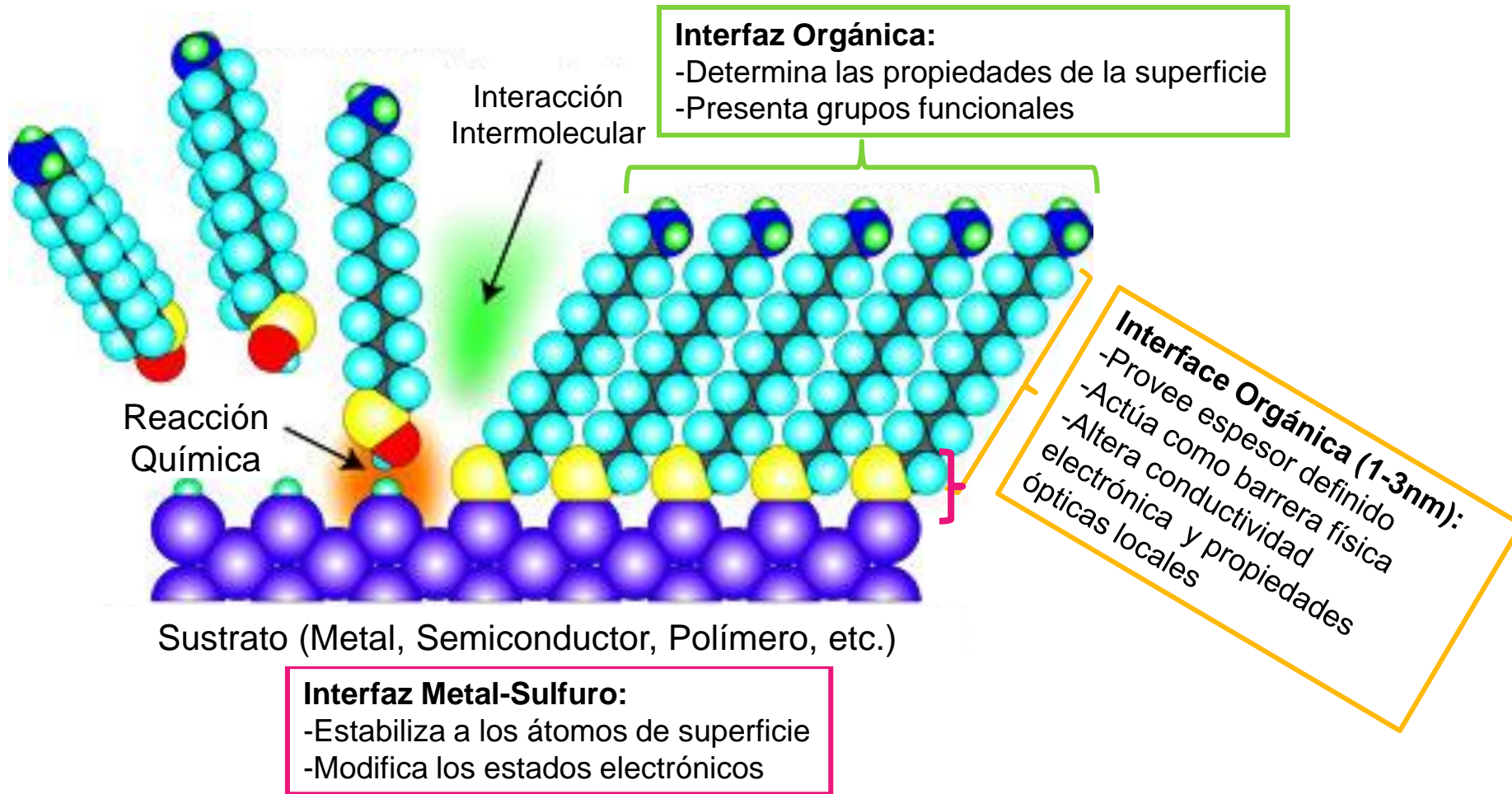


Auto-ensamblado

Proceso mediante el cual las moléculas se ensamblan en un material de manera espontánea y bien organizada.



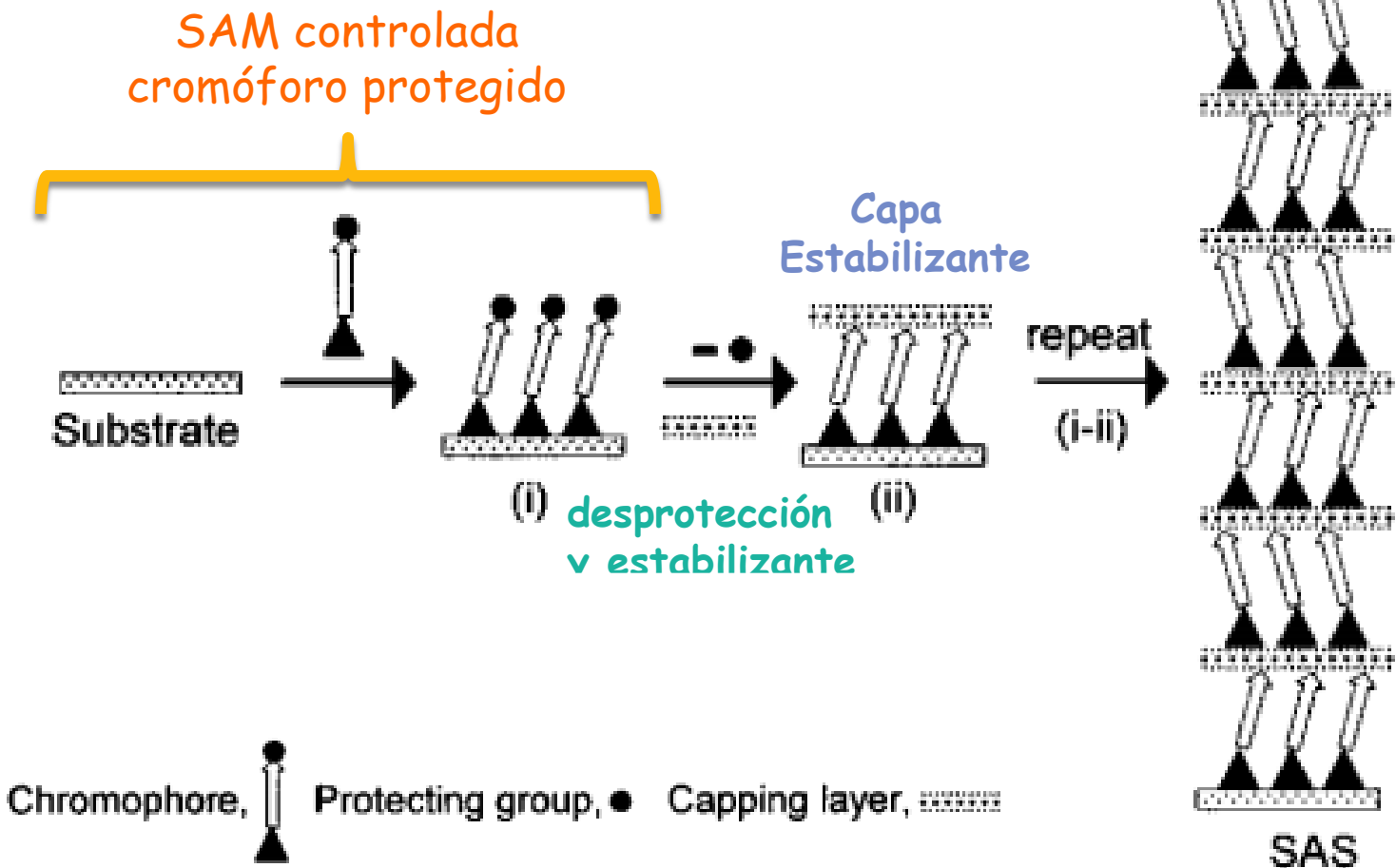
Auto-ensamblado de Monocapa



Auto-ensamblado de Monocapa

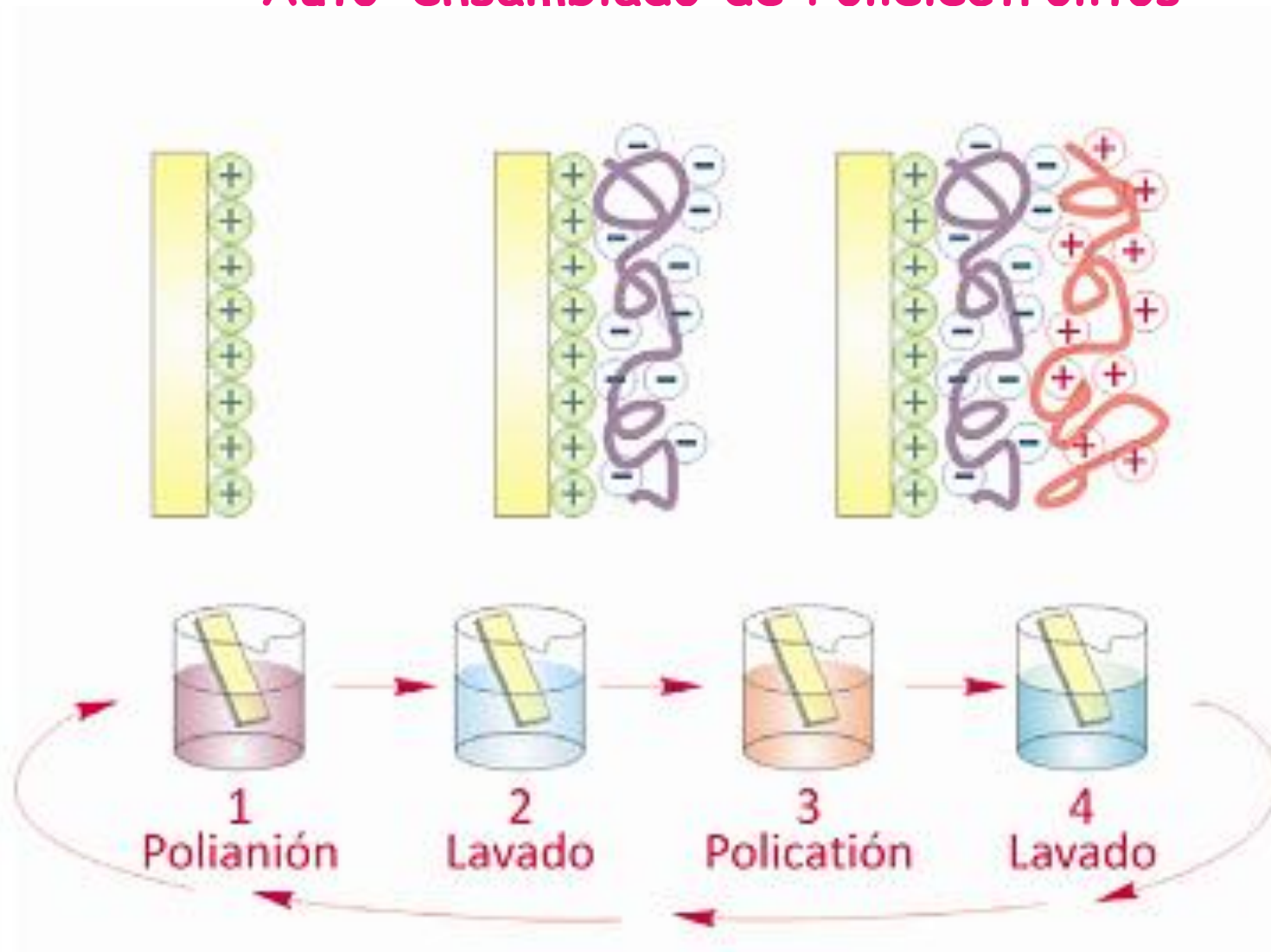


Auto-ensamblado de Multicapa



Nanoscale Consecutive Self-Assembly of Thin-Film Molecular Materials for Electrooptic Switching. Chemical Streamlining and Ultrahigh Response Chromophores, Zhu; van der Boom, et al., *Langmuir* 2002, 18, 3704-3707.

Auto-ensamblado de Polielectrólitos



Auto-ensamblado de Polielectrólitos

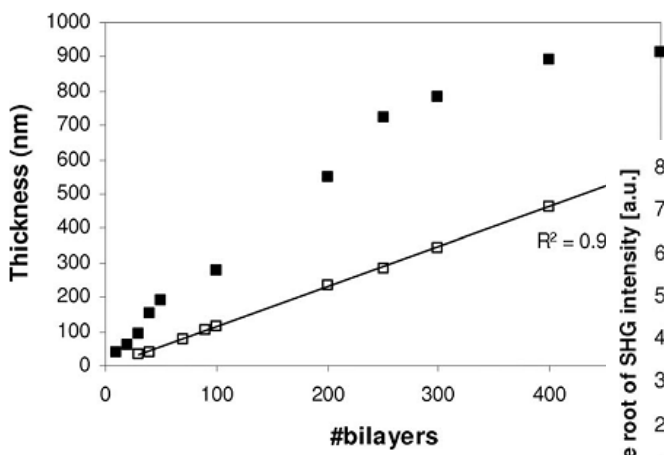
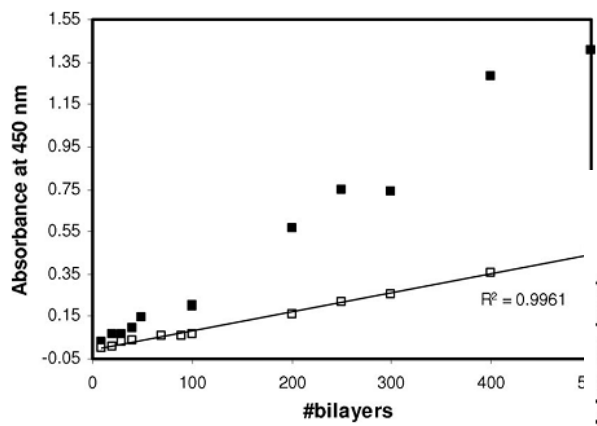
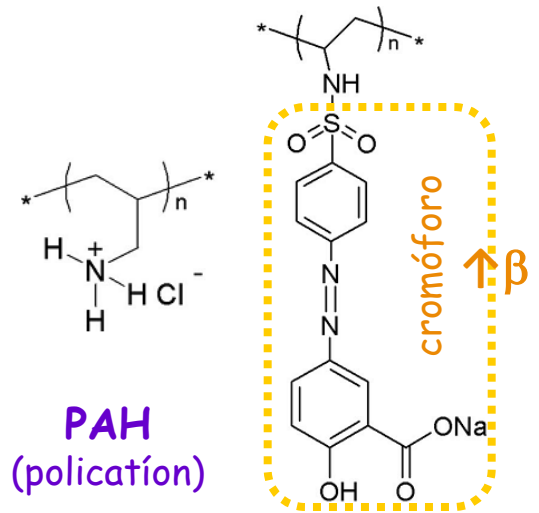
Aplicación

susceptibilidad
2º orden

$$\chi^{(2)} = NF\beta \langle \cos^3 \bar{\psi} \rangle$$

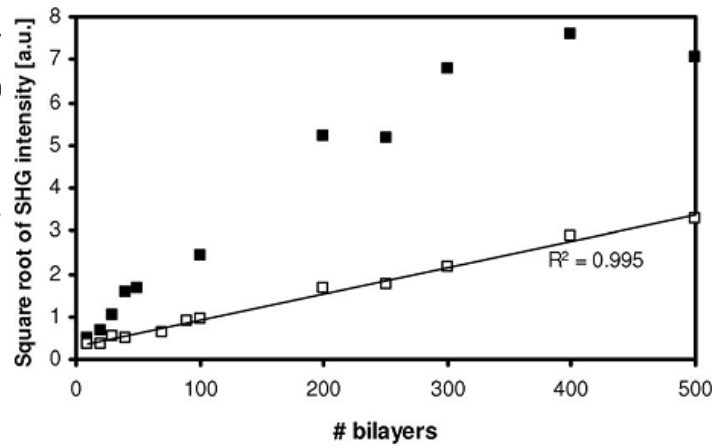
densidad de
cromóforo

hiperpolarización



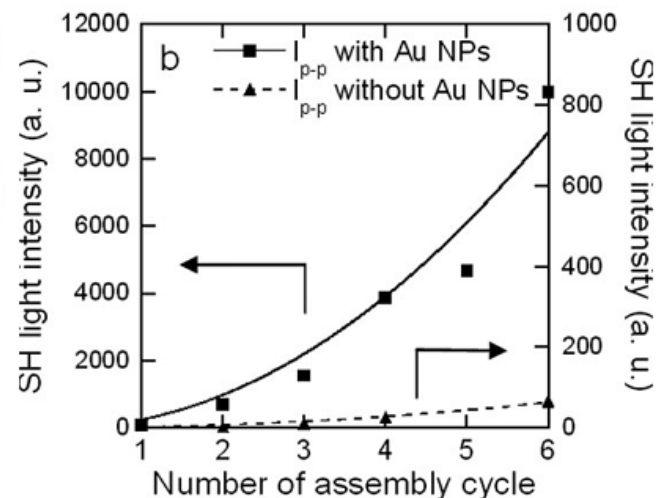
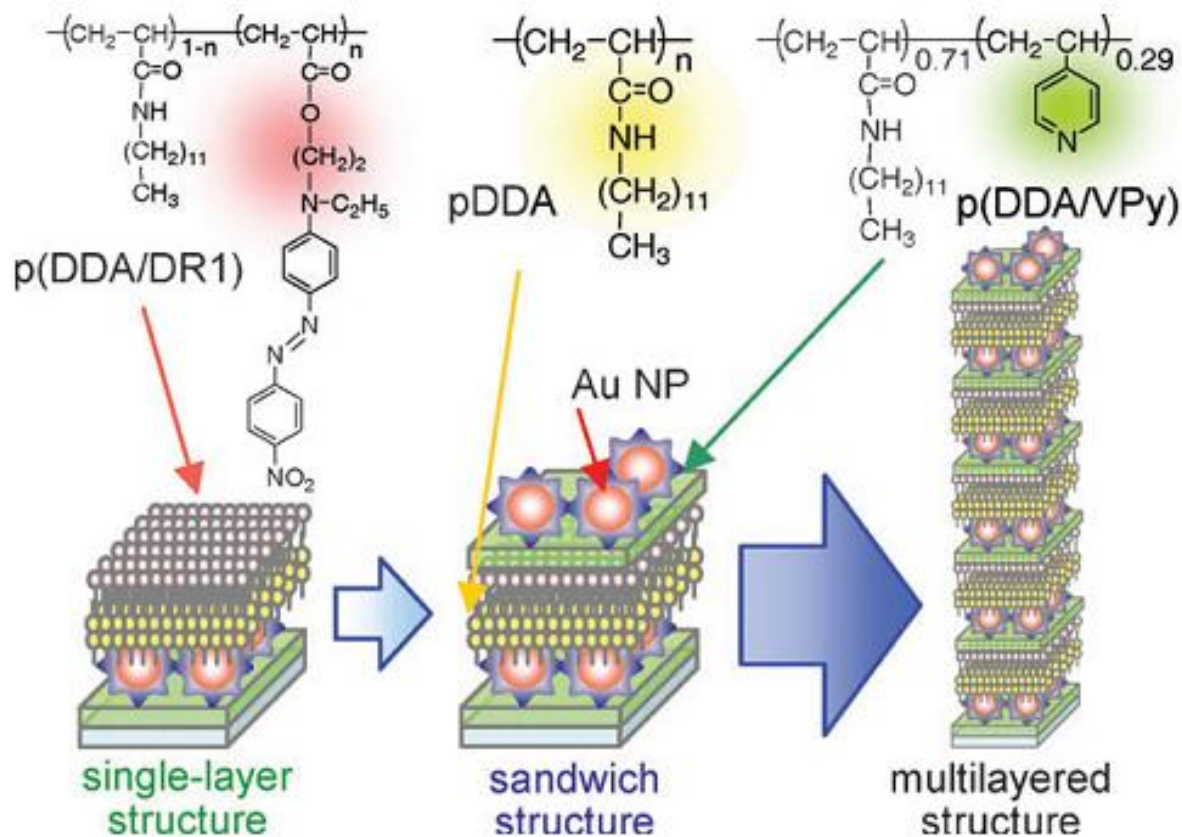
□ (PAH-7/PCBS-7)_{2/2min-15s}

■ (PAH-9/PCBS-8)_{2/2min-15s}



Polar orientation of a pendant anionic chromophore in thick layer-by-layer self-assembled polymeric films, Garg et al, *J. Appl. Phys.* 104, 053116 (2008)

Polímero Híbrido Multicapa con NP's Au Intensifica señal de SH



Intensidad de la segunda armónica (532 nm) para el nanocompuesto de polímero con y sin NPs de Au. Se utilizó en ambos casos luz fundamental (1064 nm) con polarización p en función del número de ciclos de ensamblado.

φ La arquitectura molecular presenta flexibilidad para generar gran variedad de nanomateriales multifuncionales mediante la manipulación de interacciones covalente y no covalentes. La forma y función están en general determinada por las interacciones no covalentes.

φ Las interacciones no covalente pueden ser altamente direccionadas y regio-específicas para proveer reconocimiento de una unidad molecular o segmento específico en el sitio molecular adecuado.

φ Los materiales poliméricos emergen como grandes promesas para las aplicaciones en fotonica, por la capacidad de nanocontrol en las estructuras.

φ Se puede introducir multifuncionalidad en las estructuras poliméricas utilizando bloques de segmentos con diferentes propiedades, o adjuntando cadenas laterales con varias funcionalidades.

φ Las maquinas moleculares al igual que las estructuras supramoleculares son otro ejemplo de arquitectura molecular de nanoestructuras, que presentan asociación de dos o más especies químicas a través de interacciones no covalentes.

φ Los dendrímeros representan estructuras altamente ordenadas, y ramificadas. Hay dos métodos para la síntesis de dendrímeros, el divergente y convergente.

φ Las monocapas y multicapas representan una clase de arquitectura molecular que puede controlar el espesor nanométricamente. Los dos métodos principales para su síntesis son LB Y SAM.