

## **Curso de Posgrado:**

**Avances en Química Supramolecular: Principios, Aspectos Sintéticos y Analíticos. Tópicos Especiales: Nanoquímica y Dispositivos Moleculares.**

### **PROGRAMA A DESARROLLAR:**

#### **I - Objetivos**

El curso está orientado hacia los estudiantes de postgrado que estén realizando una carrera académica o hacia estudiantes avanzados, interesados en adquirir o profundizar conocimientos de Química Supramolecular.

#### **II - Contenidos teóricos y de seminarios.**

#### **1- Conceptos. Definición y desarrollo de la Química Supramolecular.**

Química huésped-receptor, clasificación. Receptores y la analogía llave cerradura, el efecto macrocíclico. Preorganización y complementariedad. Selectividad termodinámica y cinética. Naturaleza de las Interacciones Supramoleculares: ión-ión, ión-dipolo, dipolo-dipolo y  $n-\pi$ , enlace de hidrógeno, catión- $\pi$ ,  $\pi-\pi$  stacking, fuerzas de van der Waals y efecto hidrofóbico. Problemas.

#### **2- Receptores para Cationes**

Podandos. Éteres Corona, Criptandos, Calixarenos. Selectividad para la complejación de cationes. Efecto macrociclo, macrobicyclo y template. Reconocimiento Quiral. Problemas

#### **3- Receptores para Aniones**

Conceptos para diseño de receptores para aniones. Reconocimiento por Forma y Tamaño. Ciclofanos. Receptores basados en guanidinio y amidas. Receptores Neutros. Problemas.

#### **4- Redes sólidas**

Materiales micro- y meso-porosos: Metodologías de síntesis, caracterización y estructura. Definiciones y diferencias. Zeolitas como ejemplo de materiales microporosos. Clasificación estructural. Aspectos generales y principales variables. Efecto de los aditivos orgánicos en la síntesis. Efecto "template". Hidrofobicidad. Materiales reticulares porosos: Introducción. Diseño y síntesis de entramados metal-orgánicos (MOFs) y covalentes orgánicos (COFs). Unidades constructoras. Funcionalización pre- y post-sintética. Porosidad permanente. Caracterización fisicoquímica y aplicaciones de los materiales micro- y mesoporosos. Problemas.

#### **5- Receptores para Moléculas Neutras**

Complejos intracavidad para moléculas neutras: asociación en solución y en estado sólido. Building blocks, Calixarenos y resorcarenos. Receptores basados en glicolurilo. Ciclodextrinas: introducción y propiedades, preparación, química de inclusión, aplicaciones analíticas e industriales. Ciclofanos: aspectos generales, síntesis, ciclofanos en solventes acuosos y no-acuosos, inclusión por enlace de

hidrógeno. Pillarenos. Química supramolecular de fulerenos: Fullerenos como huésped y como receptor. Tópicos Especiales. Problemas.

**6- Síntesis de Receptores:** Efecto "Template". Síntesis en alta dilución. Condiciones generales y particulares.

### **7- Auto-organización supramolecular**

Características y propiedades básicas de las moléculas anfífilas. Interacciones que contribuyen al autoensamblado de compuestos anfífilos. Formación de agregados. Parámetros de empaquetamiento y morfología de los agregados. Anfífilos no convencionales. Autoensamblado de moléculas anfífilas basadas en polímeros. Uso de agregados autoensamblados como moldes (templates) en la síntesis de nanoestructuras. Autoensamblado jerárquico de anfífilos supramoleculares. Aplicaciones de sistemas autoensamblados como transportadores de principios activos. Problemas.

### **8- Nanoquímica**

Introducción. Nanomateriales: Propiedades generales. Nanopartículas metálicas. Quantum dots. Carbon dots. Síntesis y derivatización. Perspectiva "nano" en Química Supramolecular. Estructuras supramoleculares integradas. Afinidad nanopartícula-(bio)molécula. Problemas.

### **8- Nanopartículas como sensores**

Nanopartículas multifuncionales. Nanosensores basados en interacciones supramoleculares. Nanopartículas Supramoleculares. Nanopartículas biodegradables. Nanoestructuras supramoleculares fotónicas híbridas. Nuevas perspectivas en nanofotónica y biofotónica en base a química supramolecular. Nuevas nanotecnologías y tecnologías. Problemas.

### **9- Dispositivos Moleculares**

Dispositivos Moleculares y Supramoleculares. Fotoquímica Supramolecular: Fundamentos, Dispositivos foto y electroquímicos basados en Bipyridinio, Dispositivos conversores de Luz, Sistemas enlazados no-covalentemente. Información y Señales: Sensores Fotoquímicos, Sensores Electroquímicos. Dispositivos y Máquinas Moleculares basadas en catenanos y rotaxanos. Tópicos Especiales. Problemas.

- Los seminarios consistirán en la discusión de problemas basados en artículos actuales de literatura de los temas indicados en los contenidos teóricos.

III - Metodología de evaluación: Obligatoria a desarrollar en forma escrita

IV - Bibliografía general y específica.

Libros

- Steed, J. W. Atwood, J. L.; Supramolecular Chemistry, 3rd ed., John Wiley & Sons Ltd, England, 2022 (y ediciones anteriores).

- Kumar, S; Sahoo, P.R; Macwan, V.R; Kaur, J.; Mukesh; Sahney, R.; *Macrocyclic Receptors for Environmental and Biosensing Applications* CRC Press. Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2022**.
- Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.
- Fracaroli, A. M. *Nanostructured Multifunctional Materials*, Ch. 5: Metal-Organic Frameworks (MOFs): Multifunctionality within Order., CRC Press, **2022**.
- Davis, F.; Higson, S.; *Macrocycles Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**.
- Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R., *Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocycle Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallance, J. L.; *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, England, **2007**.
- Cohen, Y.; Avram, L.; Evan-Salem, T.; Frish, L.; en: Schalley, C. A. (Ed.), *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- Cragg, P. J., *A Practical Guide to Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, England, **2005**.
- Scheneider, H-J.; Yatsimirsky, A.K.; *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, England, **2000**.
- Hornyak, G.L.; Dutta, J.; Tibbals, H.F.; Rao, A.K.; *Introduction to Nanosciences*, CRC Press. Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2008**.
- Ozin, G.A.; Arsenault, A.C.; *Nanochemistry*, The Royal Society of Chemistry, United Kingdom, **2005**.
- Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

## Artículos

### Redes sólidas

- Hoon Joo, S.; Choi, S.J.;Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *Nature* **2001**, 412, 169.
- Liu, Z. et. al. *Microscopy* **2013**, 62, 109.
- Yaghi, O. M. *Nano Lett.*, **2020**, 20, 8432.
- Gropp, C.; Canossa, S.; Wuttke, S.; Gándara, F.; Li, Q.; Gagliardi, L.; Yaghi, O. M.; *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6, 1255.
- Ji, Z; Freund, R.; Diercks, C. S.; Hirschle, P.; Yaghi, O. M.; Wuttke, S.; *Adv. Mater.*, **2021**, 33, 2103808.

### Auto organización supramolecular

- Ghosha, S.; Rayb, A.; Pramanik, N.; *Biophys. Chem.* **2020**, 265, 106429.
- Liu, Y.; Liu, B.; Nie, Z.; *Nano Today* **2015**, 10, 278.
- Lombardo, D.; Kiselev, M. A.; Magazù, S.; Calandra, P.; *Adv. Condensed Matter Phys.* **2015**, 151683.

- Krishna, S.; Syeda, B.; Parshad, J.; Dhankhar, A.; Sharma, A.; Shrivastava, S.; Sharma, K.; Eur. Polym. J. **2024**, 213, 113127.
- Pachón Gómez, E.M.; Silva, O.F.; Der Ohannessian, M.; Núñez Fernández, M.; Oliveira, R. G.; Fernández, M. A.; J. Mol. Liq. **2022**, 353, 118793

#### Nanoquímica

- Alarcon, E.I.; Ahumada, M.; Eds. "Nanoengineering Materials for Biomedical Uses". Springer Nature Switzerland AG 2019
- Shrestha, L.K., Mori, T., Ariga, K., Current Opinion in Colloid and Interface Science, **2018**, 35, 68.
- Ahumada, M., Lissi, E.; Montagut, A.M.; Valenzuela-Henríquez, F., Pacioni, N. L.; Alarcón, E. I.; Analyst. 142, **2017**, 2067.
- Yang, Y., Sun, Y., Song, N.; Acc. Chem. Res. **2014**, 47,1950.
- Wang, L., Xu, L., Kuang, H., Xu, C., Kotov, N., Acc. Chem. Res. **2012**, 45, 1916.

#### Nanopartículas como sensores

- D. Brouard, O. Ratelle, A. G. Bracamonte, M. St-Louis, D. Boudreau\*, Analytical Methods, **2013**, 5, 6896.
- Bracamonte, A. G., Biosensors, **2023**, 13, 260.

#### Dispositivos moleculares

The Nobel Prize in Chemistry 2016, The Royal Swedish Academy of Sciences Press release by October 5, **2016**.

#### Artículos adicionales

- Brogan, A.P.S, Hallett, J.P. J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138, 4494.
- Siraj, N.; El-Zahab, B.; Hamdan, S.; Karam, T.E.; Haber, L.H.; Li, M.; Fakayode, S.O.; Das, S.; Valle, B.; Strongin, R.M.; Patonay, G.; Sintim, H.O.; Baker, G.A.; Aleeta Powe, A.; Lowry, M.; Karolin, J.O.; Geddes, C.D.; Warner, I.M. Anal. Chem. **2016**, 88, 170.
- Zarra, S.; Wood, D.M.; Roberts, D.A.; J.R. Nitschke, J.R. Chem. Soc. Rev. **2015**, 44, 419.
- Rebilly, J.N.; Colasson, B.; Bistri, O.; Over, D.; Reinaud, O. Chem. Soc. Rev. **2015**, 44, 467.
- Vogtle,F.; Weber,E.; Host Guest Chemistry. Macrocycles, Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, **1985**.
- Albelda, M.T.; Frías, J.C.; García-España; E.; Schneider, H.-J.; Chem. Soc. Rev., **2012**, 41, 3859.
- Ghosh, I.; Nau, W.M.; Adv. Drug Deliv. Rev., **2012**, 64, 764.
- Thordarson, P. Chem. Soc. Rev., **2011**, 40, 1305.
- Ballesteros-Gómez, A.; Sicilia, M. D.; Rubio, S.; Anal. Chim. Acta, **2010**, 677, 108.
- You, L., Zhaand, D., Anslyn, E. V. Chem. Rev. **2015**, 115, 7840; Anslyn, E. V. J. Org. Chem. **2007**, 72, 687.
- Bibliografía de reciente publicación será indicada durante el desarrollo del curso.