

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LA MACROMOLÉCULA R, R'-PIROGALOL[4]ARENO (R= -CH₃, R' = -C₆H₅)

Robert A. Cazar^{1,3}, Fernando J. Torres^{2,3}

¹ Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

² Universidad San Francisco de Quito

³ Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas -GETNano-robert.cazar@gmail.com

RESUMEN

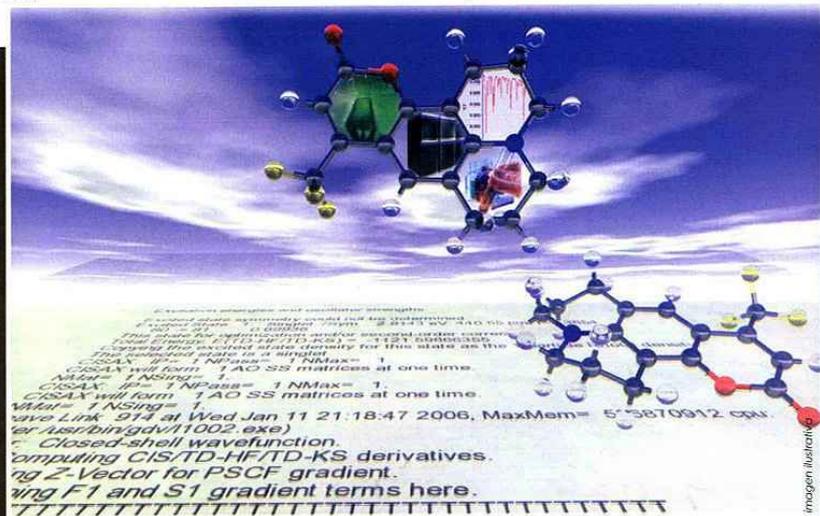
Las energías de formación y estabildades relativas de los isómeros cis y trans de la conformación de cáliz de la macromolécula R, R' pirogalol[4] areno (R = metil, R' = fenil) fueron calculadas usando el nivel de teoría DFT / B3LYP/6-31+G(d,p). Los pirogalol[4] arenos tienen potenciales aplicaciones en nanotecnología como cápsulas transportadoras de una variedad de compuestos. Los resultados obtenidos evidencian que el isómero trans es más estable que el isómero cis. La barrera de energía que separa a estas estructuras es 3,6 kJ/mol.

Palabras clave: pirogalol, teoría DFT, nanotecnología, cápsulas transportadoras

SUMMARY

The energies of formation and relative stabilities of the cis and trans isomers for the "cup" conformation of the macromolecule R, R' pyrogallol[4] arene (R = methyl, R' = phenyl) were calculated using the DFT / B3LYP/6-31+G(d,p) level of theory. Pyrogallol[4] arenes have potential applications in nanotechnology as capsules for transporting a variety of compounds. The results obtained evidence that the trans isomer is more stable than the cis one. The energy barrier separating both structures is 3.6 kJ/mol.

Keywords: pirogalol, DFT, nanotechnology, carrier capsules



Computing CIS/TD-HF/TD-KS derivatives. Computing Z-Vector for PSCF gradient. Computing F1 and S1 gradient terms here.

INTRODUCCIÓN

Los pirogalol[4]arenos son oligómeros macrocíclicos constituidos por cuatro unidades monoméricas, que se obtienen mediante reacciones de condensación de un pirogalol con un aldehído en presencia de ácido clorhídrico que actúa como catalizador. Tales reacciones ocurren también en ausencia de solvente (Liam *et al*, 2005).

Recientemente, Zambrano *et al* (2010) han sintetizado y estudiado computacionalmente varios miembros de esta familia de compuestos.

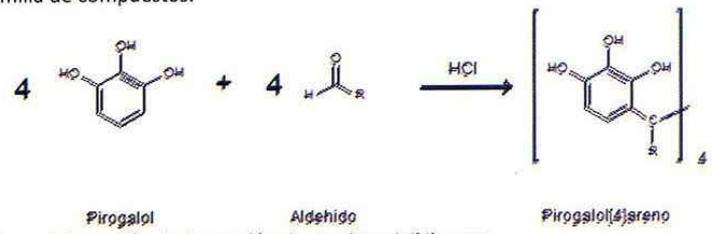


Figura 1. Reacción de formación de un pirogalol[4]areno.

Los pirogalol[4]arenos producen dos estereoisómeros denotados como rccc (cáliz) y rctt (silla), respectivamente (Power *et al*, 2007). La Figura 2 muestra una representación esquemática de los dos confórmeros:

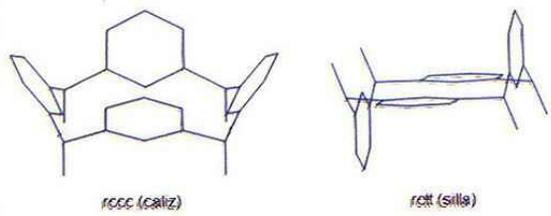


Figura 2. Representación esquemática de los estereoisómeros de un pirogalol[4]areno sustituido.

Imagen ilustrativa

Dentro de las posibles aplicaciones de estos macrociclos están su empleo como filtros moleculares (Zorzi *et al*, 2009), materiales poliméricos (Yang y Swager, 2006) y nanocápsulas para el transporte de compuestos y especies iónicas (Bassil *et al*, 2007), (Dalgarno *et al*, 2009). La conformación de cáliz es más interesante desde el punto de vista químico debido a que, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes unidos a ella, su cavidad puede atrapar selectivamente iones o moléculas polares y transportarlos a regiones donde sea propicio liberarlos.

Experimentos han evidenciado que la naturaleza de los sustituyentes determina la conformación más estable del macrociclo. Así, si R es un radical alquílico (-CH₃, -C₂H₅, etc.) se obtiene la conformación cáliz; y si R es un radical arílico (-C₆H₅, etc.) se obtiene la conformación silla (Antesberger *et al*, 2005). Sin embargo, todavía no existen reportes, sea de estudios experimentales o teóricos, respecto a la conformación preferida para macrociclos que contienen sustituyentes diferentes, esto es R = alquilo y R' = arilo. En este trabajo se ha investigado a nivel teórico la estabili-

dad de la estructura de cáliz de un pirogalol[4]areno formado a partir de dos aldehídos con sustituyentes diferentes (uno con radical alquílico y otro con radical arílico). El objetivo es determinar cuál de los dos isómeros posibles para la conformación de cáliz, aquel con los sustituyentes R y R' en posiciones intercaladas (denotado *trans*) o aquel con los sustituyentes R y R' en posiciones eclipsadas (denotado *cis*) resulta el más estable. La Figura 3 muestra la hipótesis de trabajo:

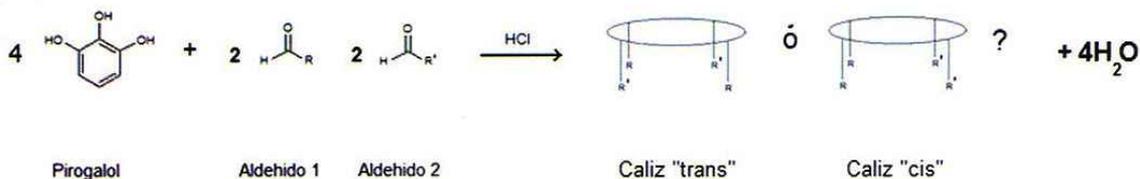


Figura 3. Esquema de la reacción de formación de un pirogalol[4]areno con dos parejas de sustituyentes diferentes, R (alquilo) y R' (arilo) y las dos posibles conformaciones para el producto.

En la investigación, se usó como aldehído 1 el etanal, CH₃CHO, y como aldehído 2 el benzaldehído, C₆H₅CHO, por consiguiente los sustituyentes R y R' corresponden a los radicales metil (-CH₃) y fenil (-C₆H₅), respectivamente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los cálculos de las geometrías de equilibrio y energías de las especies participantes en la reacción, esto es, los dos isómeros de la conformación cáliz del pirogalol[4]areno sustituido y las moléculas de pirogalol, etanal, benzaldehído y agua, se efectuaron usando la teoría del funcional de densidad (DFT) y el conjunto base B3LYP/6-31+G(d,p). Primero, se optimizaron las geometrías de todas las especies y posteriormente usando éstas como coordenadas iniciales se calcularon sus energías. Para obtener un estimado de la energía de formación de cada isómero se utilizó ecuación 1, que es la suma algebraica de las energías de los productos y reactivos involucrados en la reacción de formación de los estereoisómeros bajo estudio:

$$E_f = [E_{R,R'}(4)_{\text{macro}} + 4E_{H_2O}] - [4E_{\text{pirogalol}} + 2E_{RCHO} + 2E_{R'CHO}]$$

Todos los resultados DFT fueron obtenidos usando el programa Gaussian 09 y los gráficos de las geometrías de las moléculas optimizadas fueron generados por el paquete para visualización de modelos moleculares GaussView 5.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 4 muestra las geometrías de equilibrio calculadas al nivel de teoría DFT / B3LYP/6-31+G(d,p) de las especies que actúan como reactivos para producir el macrociclo en estudio.

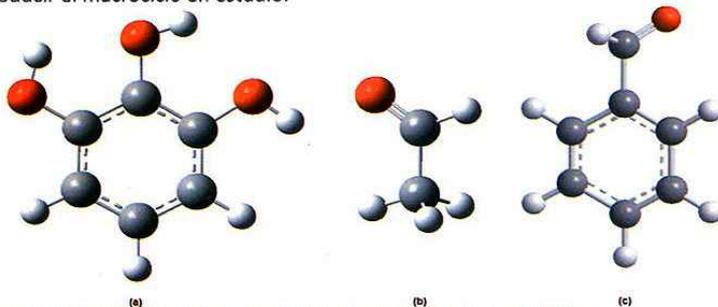


Figura 4. Geometrías de equilibrio de (a) pirogalol, (b) etanal y (c) benzaldehído

La Figura 5 muestra las geometrías de equilibrio calculadas al nivel de teoría DFT / B3LYP/6-31+G(d,p) de los dos isómeros de la estructura de cáliz del macrociclo, *cis* (1122) y *trans* (1212)

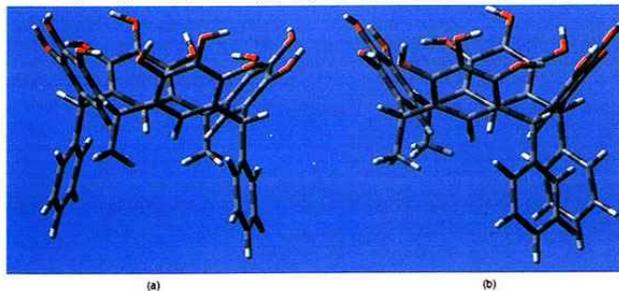


Figura 5. Geometrías de equilibrio de las dos conformaciones del pirogalol[4]areno en estudio, (a) cáliz con los sustituyentes en posición *trans*, denotado como 1212 y (b) cáliz con los sustituyentes en posición *cis*, denotado como 1122.

La tabla I recoge los resultados obtenidos para las energías de formación de las conformaciones.

De los resultados se observa que existe una diferencia de energía de 3,6 kJ/mol, la que favorece la estructura de cáliz con los sustituyentes en posición trans (1212) respecto a la estructura de cáliz con los sustituyentes en posición cis (1122). Pese a que esta barrera de energía es pequeña, tal observación permite deducir que el isómero 1212 es el más estable.

Adicionalmente, se efectuó una comparación de la estabilidad de los isómeros respecto a sus homólogos con sustituyentes iguales, esto es, el 2,8,14,20 tetrametil pirogalol[4]areno y el 2,8,14,20 tetrafenil pirogalol[4]areno. Para ello se usó la ecuación 2, en la cual la suma de las energías de los dos homólogos con sustituyentes iguales se deduce del doble de la energía del isómero:

$$\Delta E = 2E_{RR'}^{\text{pirogalol[4]areno}} - [E_{RR}^{\text{pirogalol[4]areno}} + E_{R'R'}^{\text{pirogalol[4]areno}}]$$

La tabla II recoge los resultados de tal comparación:

Se observa que el isómero 1212 es favorecido en estabilidad respecto a sus homólogos en aproximadamente 13 kJ/mol, en tanto que el isómero 1122 es favorecido en estabilidad respecto a sus homólogos en aproximadamente 6 kJ/mol. Ésta es una evidencia ulterior de que de las dos estructuras analizadas, la 1212 es la más estable.

CONCLUSIONES

Se efectuó un estudio computacional de las propiedades termodinámicas de la conformación de cáliz del macrociclo R, R' pirogalol[4]areno (R = metil, R' = fenil) al nivel de teoría DFT/ B3LYP/6-31+G(d, p). Los cálculos fueron ejecutados usando el paquete de química computacional Gaussian 09. Los resultados de las energías de formación y estabilidades relativas evidencian que el isómero en el que los sustituyentes metil y fenil están intercalados, denotado 1212, es más estable que aquél en que los sustituyentes metil y fenil están eclipsados, denotado 1122. Los piroga-

Tabla I. Energías de formación, de los dos isómeros del pirogalol[4]areno sustituido.

Isómero	E_f (Hartrees)	E_f (kJ/mol)
1122	-2525.51647193	-175.5653493
1212	-2525.51784041	-179.1582935

Tabla II. Estabilidad relativa de los isómeros 1122 y 1212 del pirogalol[4]areno en estudio respecto a sus homólogos con sustituyentes iguales.

Estabilidad del isómero 1212	
E Phenyl – Phenyl	-2909.062949 Hartrees
E Methyl – Methyl	-2141.967714 Hartrees
total	-5051.030663 Hartrees
2E Methyl – Phenyl	-5051.035681 Hartrees
E (kJ/mol)	13.17520533
Estabilidad del isómero 1122	
E Phenyl – Phenyl	-2909.062949 Hartrees
E Methyl – Methyl	-2141.967714 Hartrees
total	-5051.030663 Hartrees
2E Methyl – Phenyl	-5051.032944 Hartrees
E (kJ/mol)	5.989316854

lol[4]arenos tienen potenciales aplicaciones en nanotecnología como transportadores de moléculas de pequeño y mediano tamaño.

BIBLIOGRAFÍA

1. Antesberger, J. et al. "Solvent-Free, Direct Synthesis of Supramolecular Nanocapsules". *Chemical Communications*. 7 (2005): 892-894.
2. Bassil, D. et al. "Spectroscopic Investigation of Adma Encapsulated in Pyrogallol[4]arene Nanocapsules". *Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007): 9088-9092.
3. Dalgarno, S. et al. "Exploring the Limits of Encapsulating within Hexameric Pyrogallol[4]arene Nanocapsules". *Chemical Communications*. 11 (2009): 1339-1341.
4. Liam, C. et al. "Hydrocarbon Binding Inside a Hexameric Pyrogallol[4]arene Capsule". *Organic Letters*. 7 (2005): 787-789.
5. Power, Nicholas. et al. "Robust and Stable Pyrogallol[4]arene Molecular Capsules Facilitated via an Octanuclear Zinc Coordination Belt". *New Journal of Chemistry*. 31 (2007): 17-20.
6. Yang, Y. and Swager, T. "Main - Chain Calixerene Polymers: Conformational Effects on Polymerization". *Macromolecules*. 39 (2006): 2013-2015.
7. Zambrano, César. et al. "Síntesis de 2,8,14,20-tetra-n-butilpirogallol[4]areno y estudio computacional conformacional". *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 2 (2010): A22-A29.
8. Zorzi, R. D. et al. "Nanoporous Crystals of Calixerenes / Porphyrin Supramolecular Complex Functionalized by Diffusion and coordination of Metal Ions". *Journal of American Chemical Society*. 131 (2009): 2487-2489.

Revisión técnica por: Gerardo León