

El control de la helicidad en polifenilacetilenos: estructura y nanoestructuración

Félix Freire

Resumen: Los polifenilacetilenos son un tipo de polímeros helicoidales que pueden responder a diversos estímulos externos como la temperatura, la polaridad, etc. Este artículo aborda la respuesta de estos polímeros a la presencia de iones metálicos en forma de inversión de helicidad del polímero de partida, o de amplificación de la quiralidad del polímero a través de la magnificación de un sentido helicoidal (dextrógiro o levógiro). A su vez, se mostrará como la formación de complejos metal-polímero helicoidal dará lugar a nanoesferas cuyo tamaño y quiralidad podrá regularse mediante el uso de diferentes metales o variando la relación metal/polímero.

Palabras clave: Polímero helicoidal, amplificación de la quiralidad, inversión de la helicidad, nanoesfera, encapsulación, polifenilacetileno.

Abstract: Poly(phenylacetylene)s are a family of helical polymers that respond to external stimuli such as temperature, solvent polarity, metal ions, etc. This work is focused on the response of poly(phenylacetylene)s to metal ions. Depending on the nature of the poly(phenylacetylene) we can observe two different effects: the helix inversion or the chiral amplification of a single helical sense (left-handed or right handed) by the addition of metal ions. Moreover, the formation of metal-helical polymer complexes can lead to the formation of nanospheres, where their diameter and helical sense content can be tuned by the addition of different metal ion or by changing the metal/polymer ratio.

Keywords: Helical polymer, chiral amplification, helix inversion, nanosphere, encapsulation, poly(phenylacetylene).

Introducción

En la naturaleza existen gran variedad de biopolímeros (polisacáridos, proteínas, ADN,...) que adoptan estructuras helicoidales directamente relacionadas con la función biológica que desempeñan. Esta relación entre estructura y función es la responsable de que durante varias décadas se hayan generado numerosos polímeros helicoidales sintéticos¹ con el objeto de obtener nuevas aplicaciones como son: sensores de moléculas orgánicas, materiales de óptica no lineal, fases para separación de enantiómeros, inductores en síntesis asimétrica, etc.^{1,2}

Entre otras, los polímeros helicoidales sintéticos se pueden clasificar en tres grandes grupos atendiendo a propiedades estructurales que a continuación se detallan.¹

1. *Polímeros helicoidales estáticos.* Formado por polímeros que adoptan una estructura helicoidal con un sentido de giro definido durante la síntesis. Este grupo está formado principalmente por polímeros cuyos monómeros contienen grupos muy voluminosos, de manera que una vez generado el polímero y por tanto la hélice, el sentido de

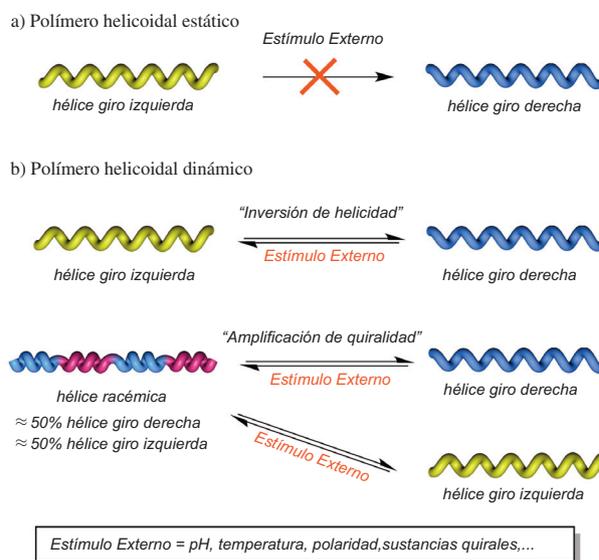


Figura 1. Clasificación de los polímeros helicoidales: a) estáticos y b) dinámicos.

giro de la misma no se puede modificar debido principalmente a factores estéricos (Figura 1a).

2. *Polímeros helicoidales dinámicos.* Este grupo está formado por polímeros que adoptan durante la síntesis los dos tipos de giro de la hélice, dextrógiro y levógiro, en igual o distinta proporción, pudiendo estar ambos separados por un giro reverso. La principal característica de este tipo de polímeros es que el sentido de giro de la hélice se puede modificar mediante la aplicación de estímulos externos (pH, temperatura, polaridad, especies quirales) dando lugar a dos fenómenos: a) *Inversión de helicidad*, obtenido cuando el polímero adopta preferentemente un sentido de giro de hélice durante la síntesis, el cual se puede



Félix Freire

Centro de Investigación en Química Biológica y
Materiales Moleculares (CIQUS).
Universidad de Santiago de Compostela.
c/Jenaro de la Fuente s/n. 15782 Santiago de Compostela.
C-e: felix.freire@usc.es

Recibido: 21/05/2013. Aceptado: 08/11/2013.

invertir mediante la aplicación de estímulos externos (Figura 1b) y b) *Amplificación de quiralidad*, observado cuando el polímero de partida no presenta un sentido de giro definido, pudiéndose amplificar el sentido de giro izquierda o derecha de la hélice mediante la aplicación de diferentes agentes externos (Figura 1b).

3. *Plegómeros o tiligómeros*: Esta familia de compuestos está formada principalmente por oligómeros que presentan en disolución al menos dos estructuras en equilibrio. Una estructura helicoidal plegada y una estructura completamente desplegada.

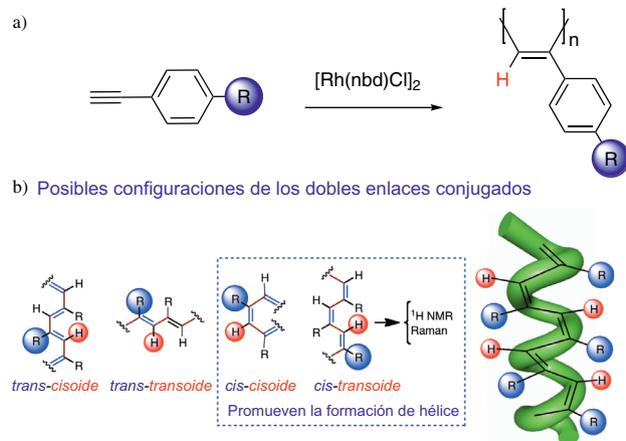


Figura 2. a) Síntesis de polifenilacetilenos y b) posibles configuraciones de los dobles enlaces conjugados.

Los polifenilacetilenos (Figura 2a) son un tipo de polímeros helicoidales que se pueden clasificar dentro de los llamados polímeros helicoidales dinámicos.¹ Para que el polímero adopte una estructura helicoidal es necesario que los dobles enlaces conjugados del esqueleto acetilénico se encuentren en configuración *cis-cisoides* o *cis-transoides* (Figura 2b). Si los dobles enlaces adoptan configuraciones del tipo *trans-transoides* o *trans-cisoides*, la estructura helicoidal se pierde (Figura 2b).

Actualmente, existen catalizadores como el $[Rh(nbd)Cl]_2$ que dan lugar a polímeros con un alto contenido *cis* en los dobles enlaces y con buenos rendimientos (Figura 2a).³ La configuración *cis* de los dobles enlaces es fácilmente identificable mediante diferentes técnicas espectroscópicas como son el desplazamiento químico del protón vinílico en RMN, o la frecuencia de las bandas de resonancia Raman del esqueleto fenilacetilénico.³

Atendiendo a la naturaleza del monómero, la modulación del sentido de giro de la hélice en el polímero seguirá dos mecanismos distintos. Por un lado, si el monómero es aquiral, el polímero no tendrá una conformación predeterminada, lo que se traduce en que adoptará los dos sentidos de giro de la hélice durante la síntesis y en igual proporción (Figura 3).⁴ Como resultado, se obtendrá un polímero racémico desde el punto de vista macroscópico ya que la hélice dextrógira y levógira son imágenes especulares. La adición de una sustancia quiral con capacidad de interaccionar con los grupos “pendant” (cadena lateral de la unidad monomérica) del polímero, a una disolución que contiene dicho material, inducirá un sentido helicoidal determinado (izquierda o derecha) en

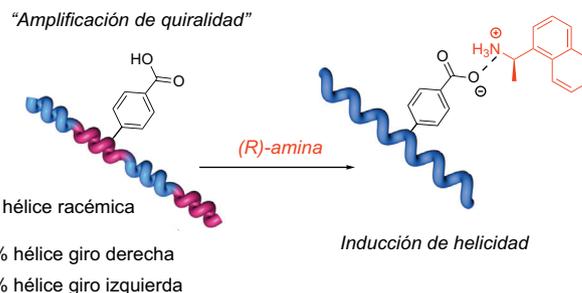


Figura 3. Amplificación de quiralidad en polifenilacetilenos mediante la adición de sustancias quirales.

el polímero (Figura 3).⁴ El sentido helicoidal inducido en el polímero estará directamente relacionado con la configuración absoluta (*R*)– ó (*S*)– de la sustancia que se añade, adoptando sentidos de giro opuestos para las dos configuraciones del sustrato quiral.⁴ Un ejemplo típico de estos sistemas es el polifenilacetileno obtenido a partir del ácido 4-etinilbenzoico descrito por el grupo del profesor Yashima.^{4k} Durante el estudio de este polímero, se observó que el material respondía a la interacción con aminas quirales. Concretamente, la interacción polímero/amina dará lugar a una hélice con un sentido de giro determinado dependiendo de la configuración de la amina añadida (Figura 3). Además, observaron que este polímero tenía “memoria”, ya que al reemplazar la amina quiral por una aquiral, o directamente eliminando la amina quiral del medio, el polímero mantenía la helicidad que había adoptado previamente en presencia de la amina quiral.^{4k}

El segundo mecanismo de modulación del sentido de giro en polímeros helicoidales es conocido como “inversión de la helicidad”.⁵ En este caso, el polímero estará constituido a partir de un monómero quiral, que presente una conformación predominante en disolución. Esta conformación mayoritaria va a ser la responsable de que el polímero adopte un sentido de giro de la hélice predeterminado durante la síntesis. Una vez sintetizado, la helicidad del polímero se podrá invertir como consecuencia de un cambio en la conformación del *pendant* mediante la aplicación de diferentes estímulos externos como son polaridad del disolvente, temperatura, luz, pH, etc.⁵

Un ejemplo que podemos encontrar en bibliografía describiendo este fenómeno es el del polifenilacetileno formado a partir del ácido 4-etinilbenzoico derivatizado con el metil éster de la fenilglicina, un derivado de aminoácido *no-natural* (Figura 4).⁶ Este residuo presenta un equilibrio entre dos conformeros mayoritarios, el *ap*, donde los dos carbonilos se encuentran en disposición *antiperiplanar* y el *sp*, con los dos carbonilos en disposición *sinperiplanar* (Figura 4).

Dicho equilibrio podrá desplazarse hacia uno u otro conformero dependiendo de la polaridad del disolvente utilizado.⁶ Así, en disolventes menos polares (THF, $CHCl_3$, CH_2Cl_2) el *pendant* adoptará una conformación mayoritariamente *ap*, mientras que en disolventes más polares (DMF, acetona, DMSO) la conformación mayoritaria será la *sp* (Figura 4). En ambas conformaciones se puede observar cómo el grupo más voluminoso del *pendant*, el fenilo, se encuentra orientado en caras opuestas. Esta diferente orientación del grupo aromático es la responsable de que el polímero adopte un sentido de giro o el opuesto.

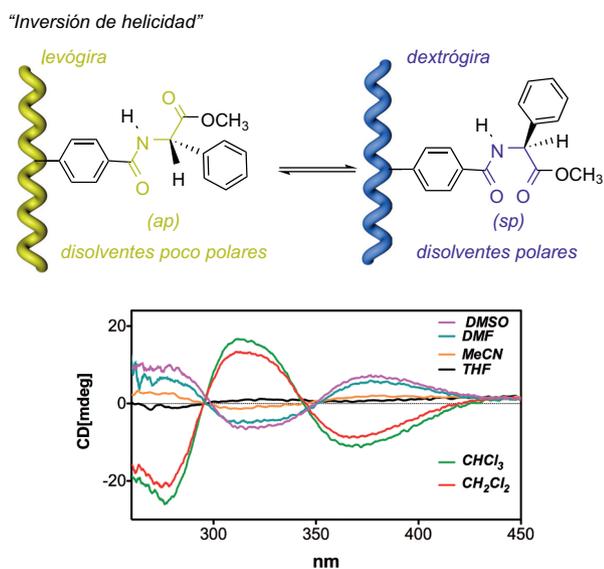


Figura 4. Inversión de helicidad en polifenilacetilenos debido a la polaridad del disolvente.

En este artículo se abordarán los fenómenos de *amplificación de quiralidad e inversión de helicidad* en polifenilacetilenos inducidos por iones metálicos.

Inversión de helicidad en polifenilacetilenos mediante iones metálicos

La formación de complejos ión metálico/polímero helicoidal (HPMC, "*helical polymer metal complex*") puede ser usada para producir un cambio en la estructura helicoidal del polímero. Así, en la bibliografía se encuentran investigaciones que aprovechan las distintas conformaciones que adopta el *pendant* antes y después de su coordinación al ión metálico para producir un fenómeno de inversión de helicidad.^{5b-c,6} En nuestro grupo de investigación se demostró, que el equilibrio conformacional observado para el polímero citado anteriormente formado a partir del ácido 4-etinilbenzoico derivatizado con el metil éster de la fenilglicina podía modificarse no sólo mediante cambios en la polaridad del disolvente (Figura 4), sino mediante la adición de iones metálicos (Figura 5).⁶ De esta forma, si el polímero adopta una conformación mayoritaria de tipo *ap* en disolventes poco polares, la adición de un ión metálico provocará un cambio conformacional en la estructura del polímero, pasando a una conformación mayoritaria de tipo *sp*, consecuencia de la coordinación del metal a los dos grupos carbonilo del grupo *pendant* (Figura 5). Este cambio conformacional implica una nueva disposición espacial de los grupos funcionales del *pendant*, situándose el grupo más voluminoso (anillo aromático), en caras opuestas para cada una de las conformaciones, hecho que provoca un cambio en la estructura helicoidal del polímero.

Este fenómeno da lugar a que los polifenilacetilenos se comportan como sensores de iones metálicos. También se estudió la reversibilidad del proceso mediante el uso de moléculas que puedan secuestrar el metal, como por ejemplo el anión acetoacetato (acca) que se forma a partir de la acetilacetona. La adición de ésta resulta en la recuperación de la hélice de partida del polímero.⁶

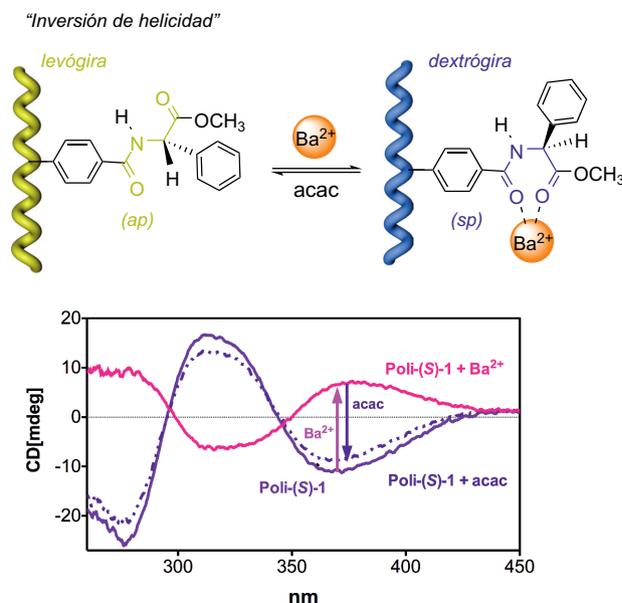


Figura 5. Inversión de la helicidad en polifenilacetilenos debido a la interacción con iones metálicos.

Amplificación y selección de quiralidad en polifenilacetilenos mediante iones metálicos

Otro fenómeno relacionado con la helicidad de los polímeros helicoidales es la amplificación de quiralidad. En este caso normalmente se parte de un polímero cuya unidad de repetición monomérica es aquiral, lo que dará lugar a cadenas poliméricas que presentan un 50% de hélice con giro levógiro y un 50% con giro dextrógiro, es decir, "racémicas" desde el punto de vista macroscópico (DC nulo).⁷ La posterior adición de una sustancia quiral dará lugar a la formación de un complejo supramolecular que inducirá un sentido helicoidal determinado dependiendo de la configuración absoluta del sustrato quiral (Figura 3).

Para poder usar iones metálicos como agentes no quirales externos para amplificar el sentido de giro de la hélice de un polímero, se necesita un polifenilacetileno con un *pendant* quiral, y que presente un equilibrio conformacional definido entre dos estructuras.

Teniendo esto en cuenta, en nuestro grupo de investigación diseñamos como monómero capaz de detectar dicha función, la 4-etinilamida del ácido (*R*)- α -aril- α -metoxiacético (MPA).⁷ Se sabe que las amidas de MPA presentan en disolución un equilibrio conformacional entre dos estructuras mayoritarias: *sp* y *ap* (Figura 6). En la conformación *sp*, el grupo carbonilo y el metoxilo se encuentran en disposición *sinperiplanar*, mientras que en la conformación *ap*, dichos grupos se encuentran en disposición *antiperiplanar* (Figura 6).

Si este equilibrio conformacional persiste una vez sintetizado el polímero, cabe esperar que éste adopte los dos sentidos de giro durante la síntesis, resultando un polímero "racémico" desde el punto de vista macroscópico. Este hecho se observa cuando se disuelve el polímero en diferentes disolventes, en los que se obtiene un espectro de DC nulo, indicativo de una idéntica población de hélices levógiros y dextrógiros en disolución (Figura 7d).⁷

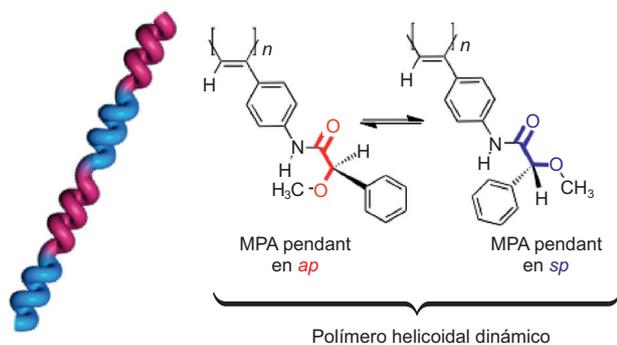


Figura 6. Polímero helicoidal dinámico con *pendants* de MPA quirales y hélice “racémica”.

La adición de una sal metálica de un ión monovalente (perclorato de litio, sodio o plata) a una disolución del polímero poli-(*R*)-MPA en cloroformo, da lugar a la aparición de un efecto Cotton negativo en la región vinílica (380 nm) del polifenilacetileno (Figura 7a, c). En el caso de adicionar la sal de un ión divalente (perclorato de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}), el efecto observado es el opuesto, obteniéndose un efecto Cotton positivo en dicha región (Figura 7b, e). Este hecho indica que el polímero responde de un modo distinto a la valencia de un ión metálico: efecto Cotton negativo para iones monovalentes y positivo para iones divalentes, pudiendo por tanto ser usado

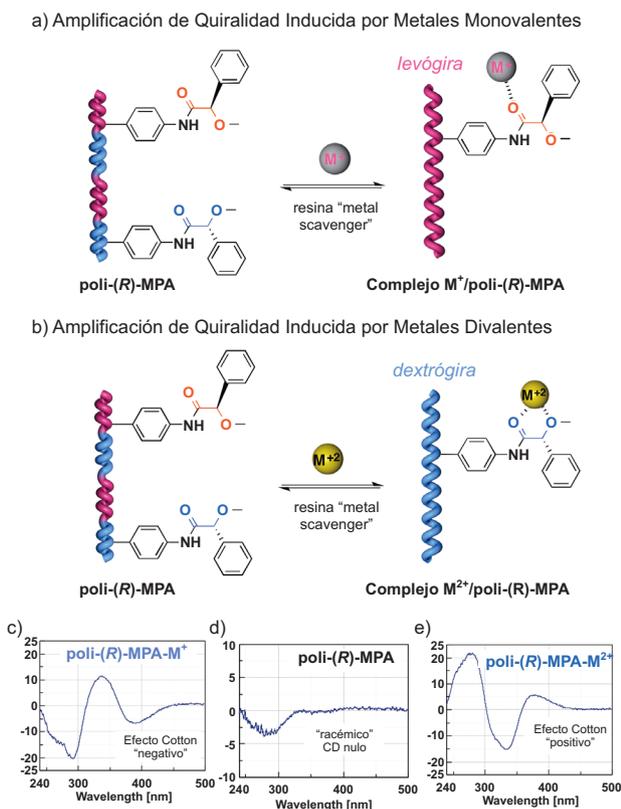


Figura 7. Amplificación de quiralidad de poli-(*R*)-MPA mediante metales (a) monovalentes y (b) divalentes. Espectros de DC de (c) complejo M^+ /poli-(*R*)-MPA, (d) poli-(*R*)-MPA y (e) complejo M^{2+} /poli-(*R*)-MPA.

como sensor de valencia de iones metálicos. Obviamente, con el polímero enantiomérico [poli-(*S*)-MPA] se obtienen resultados opuestos.

Para poder discriminar entre las diferentes conformaciones responsables de los efectos Cotton positivos o negativos, se realizaron estudios de espectroscopía infrarroja (IR), analizándose los cambios en las bandas como consecuencia de la adición de los iones metálicos. De este modo se comprobó que en el caso de la adición de los iones monovalentes, la única banda que se desplaza en el espectro de IR es la correspondiente al grupo carbonilo, indicando que el metal se coordina exclusivamente a este grupo. En el caso de adicionar un ión metálico divalente, se observan desplazamientos en las bandas debidas a los grupos carbonilo y metoxilo, indicando que el ión metálico se coordina a estos dos grupos. Este hecho sugiere que cuando se adiciona un ión metálico divalente, éste fija la conformación *sp* del *pendant* mediante una doble coordinación al grupo carbonilo y al metoxilo del MPA. Dicha conformación es la responsable de que el polímero de (*R*)-MPA adopte una estructura helicoidal predominante con un efecto Cotton positivo en la región vinílica. En el caso de la adición de un ión metálico monovalente, la conformación fijada en el *pendant* es la *ap*, responsable de la generación mayoritaria de una hélice con efecto Cotton negativo en la región vinílica. Es importante indicar que a partir de la señal de dicroísmo circular no se conoce si el polímero adopta una hélice dextrógira o levógira. Para ello será necesario realizar una serie de estudios adicionales mediante otras técnicas.

Estructura secundaria en polifenilacetilenos

Para obtener la estructura secundaria de un polímero helicoidal de tipo polifenilacetileno es necesario recurrir a la combinación de una serie de técnicas como son: difracción de rayos X de un film orientado (“*X-ray diffraction*” o XRD),⁸ microscopía de fuerza atómica (“*atomic force microscopy*” o AFM),⁹ calorimetría diferencial de barrido (“*differential scanning calorimetry*” o DSC),¹⁰ y cálculos teóricos de mecánica molecular (MM). Las distintas técnicas proporcionan informaciones complementarias que sirven para elucidar la estructura secundaria del polímero. Así, de los estudios de XRD se obtendrán datos correspondientes a la distancia entre los *pendants*, el paso de la hélice, etc.; de los estudios de DSC se puede determinar si el polímero adopta una estructura *cis-cisoid*e (ángulo del plano diedro entre dobles enlaces consecutivos $< 90^\circ$) o *cis-transoid*e ($> 90^\circ$), ya que cada una de estas estructuras del esqueleto polifenilacetilénico presenta un termograma característico (Figura 8).¹⁰

Los estudios de AFM de un cristal 2D (monocapa) del polímero permitirán refinar aún más la estructura, proporcionando datos estructurales (anchura de las cadenas del polímero, el paso de la hélice), e información acerca del sentido de giro.⁹ Estos resultados se complementarán con estudios de mecánica molecular del tipo MMFF94 que nos permitirán generar un modelo 3D de la estructura secundaria del polímero en el que se incluirá su sentido de giro. Una vez obtenida dicha estructura, ésta se podrá correlacionar con el espectro de DC, asociando el signo del efecto Cotton con el sentido de giro de la hélice. A continuación se muestra un ejemplo de

DSC-Termogramas Polifenilacetilenos Hélices descritas por "pendant" y "backbone"

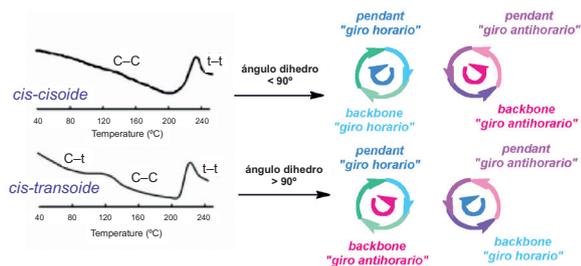


Figura 8. Termogramas de estructuras *cis-cisoid* (*c-c*) y *cis-transoid* (*c-t*) de polifenilacetilenos, (*t-t*, *trans-transoid*).

combinación de técnicas para elucidar la estructura secundaria del complejo poli-(*R*)-MPA/Ba²⁺.⁷

De los estudios de DSC se deduce que el polímero adopta una configuración para los dobles enlaces conjugados de tipo *cis-cisoid* (Figura 9a). Estudios de AFM de una monocapa de polímero permiten elucidar el sentido de giro de los *pendants*, que en este caso es un giro de hélice dextrógiro (Figura 9b). Por ser una estructura *cis-cisoid* se sabe que el giro que determinan los *pendants* va a ser igual al giro interno de los dobles enlaces, y por lo tanto éstos giran hacia la derecha (Figura 9c). Además, de la imagen de AFM se obtiene el dato correspondiente al paso de la hélice, que es la distancia entre crestas, así como la anchura y el ángulo de empaquetamiento de las cadenas poliméricas en el cristal (Figura 9b). Los datos así obtenidos se comparan con los resultados de los cálculos de mecánica molecular, deduciéndose finalmente la estructura (Figura 9c). Así, en el caso del complejo de poli-(*R*)-MPA con metales divalentes podemos comprobar que se trata de una hélice dextrógiro tanto interna (*backbone*) como externa

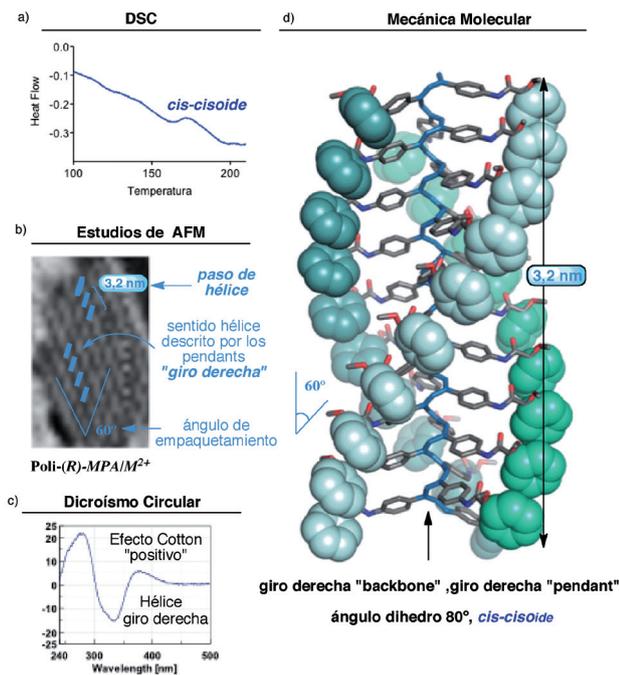


Figura 9. Elucidación estructural de un polifenilacetileno (complejo poli-(*R*)-MPA/Ba²⁺) mediante estudios de (a) DSC, (b) AFM, (c) DC y (d) MM.

(*pendants*), con un ángulo diedro de los dobles enlaces conjugados de +80°. Presenta un paso de la hélice de 3,2 nm y un ángulo de empaquetamiento de 60° (Figura 9c). Además, podemos correlacionar el espectro de DC con el tipo de giro de la hélice, correspondiendo en este caso un efecto Cotton positivo para la región vinílica con un giro dextrógiro de los dobles enlaces conjugados (Figura 9d).

Nanoestructuración de complejos metal-polímero helicoidal

La formación de complejos metal-polímero helicoidal da lugar a la formación de nanoestructuras de tipo nanoesfera, donde el metal actúa como agente de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas. De los polímeros estudiados, el polímero derivado de MPA es el único que da lugar a este tipo de nanoestructuras cuando se enfrenta a iones metálicos divalentes.⁷ Estudios realizados para estos HPMCs indican que el tamaño de las partículas se puede modificar variando el metal y la relación [polímero]/[metal]. De esta forma se pueden generar nanoesferas estables en disolución (> un mes) que van desde los 60 a los 200 nm. En el caso de partículas de tamaños superiores a los 200 nm, se encuentra que no son estables ya que dan lugar a fenómenos de agregación entre partículas que evolucionan a precipitados en la disolución.

El control del tamaño de las partículas se consigue en disolventes dadores de electrones, como el THF, donde el metal se encuentra parcialmente coordinado al disolvente lo que evita el colapso de la nanoestructura.^{7b} En otros disolventes no dadores, como por ejemplo cloroformo, es difícil controlar el tamaño de las nanoesferas ya que el metal actúa de agente de entrecruzamiento de manera continua. Como consecuencia, se obtiene el precipitado final del complejo metal-polímero helicoidal. Para poder controlar el tamaño de las nanoesferas en estos disolventes es necesario adicionar un codisolvente dador que frene el crecimiento y posterior colapso de las mismas.

El carácter racémico desde el punto de vista macroscópico del polímero de MPA hace que cuando se adiciona el metal, éste juegue dos papeles muy importantes: 1) como agente de entrecruzamiento y 2) como inductor de la amplificación de quiralidad en el polímero, dado que tal y como vimos anteriormente, los metales divalentes fijan la conformación *sp* del

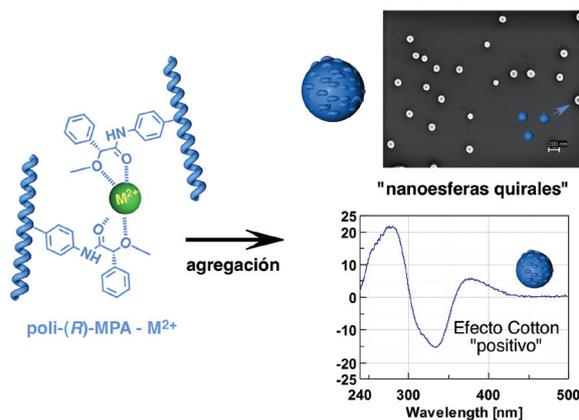


Figura 10. Nanoesferas "quirales" formadas por hélices que giran a la derecha generadas a partir del complejo poli-(*R*)-MPA/Ba²⁺ (escala 200 nm).

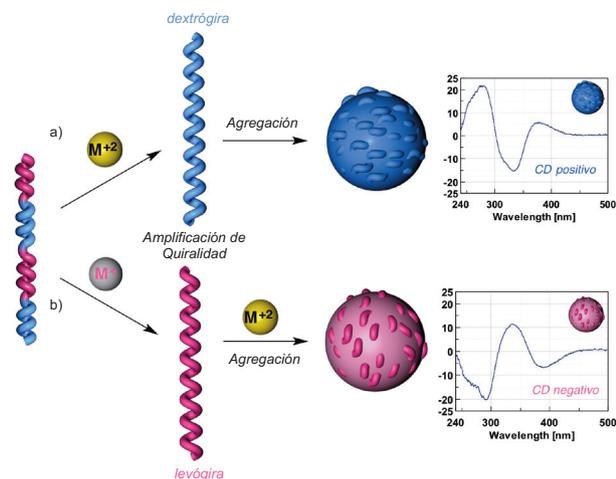


Figura 11. Nanoesferas enantioméricas desde el punto de vista macroscópico a partir de un mismo polímero, formadas por (a) hélices que giran a la derecha inducidas con metal divalente, y (b) formadas por hélices que giran a la izquierda inducidas por la combinación de metales monovalentes y divalentes.

MPA e inducen un determinado sentido de giro de la hélice. Esto hace que a medida que se van generando las nanoesferas, éstas se van haciendo más “quirales” desde el punto de vista macroscópico ya que se encuentran formadas principalmente por hélices que giran en el mismo sentido.

Por otro lado, si en la disolución de partida se dispone de una mezcla de los dos polímeros de (*R*)-MPA y (*S*)-MPA, al adicionar el ión metálico divalente se generarán nanoesferas “racémicas”, ya que están constituidas por mezclas de hélices que giran a la derecha y a la izquierda interconectadas a través de iones metálicos.^{7b}

Otro objetivo consistió en obtener nanoestructuras “enantioméricas” desde el punto de vista macroscópico, y usando el mismo polímero como material de partida, por ejemplo poli-(*R*)-MPA. Para ello, es necesario que el mismo polímero pueda adoptar selectivamente los dos sentidos de giro de la hélice. Anteriormente se mostró como se pueden construir nanoesferas formadas por hélices de poli-(*R*)-MPA dextrógiras mediante la adición de iones metálicos divalentes (Figura 11). Para poder generar nanoesferas “enantioméricas” a éstas, es decir formadas por hélices que giran a la izquierda sin cambiar el material polimérico de partida (poli-(*R*)-MPA), es necesario realizar una adición secuencial de iones monovalentes y divalentes (Figura 11). Así, los iones monovalentes pueden amplificar el sentido de giro levógiro en la hélice, sin dar lugar a la formación de nanoesferas ya que este metal no produce entrecruzamiento entre cadenas poliméricas (Figura 11).^{7b} La subsiguiente adición de un metal divalente, da lugar a la formación de nanoesferas sin apenas variar el sentido de giro de la hélice. El metal divalente actúa fundamentalmente como agente de entrecruzamiento sin verse implicado en fenómenos de amplificación de quiralidad (Figura 11).

Encapsulación en nanoesferas formadas por complejos metal-polímero helicoidal

La capacidad de encapsulación de estas nanoesferas se demostró en un primer lugar mediante el uso de nanopartí-

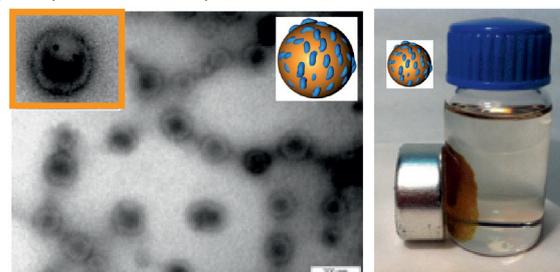
culas magnéticas de óxido de hierro (5 nm).^{7b} Para ello se generaron partículas de Ba²⁺/poli-(*R*)-MPA de 200 nm en presencia de las partículas magnéticas, observándose mediante microscopía electrónica de transmisión que dichas partículas quedaban incorporadas dentro de la nanoesfera (Figura 12a). A su vez, cuando se colocó un imán al lado del vial donde se encontraban las nanoesferas que contenían en su interior las nanopartículas magnéticas, se pudo observar como todo el material polimérico se pegaba a la pared del vial más próxima al imán, confirmando que la materia polimérica incorporaba las nanopartículas magnéticas (Figura 12a). Estudios similares se hicieron para encapsular otro tipo de partículas fluorescentes como son los puntos cuánticos (QDs).^{7b} Su encapsulación se siguió a través de microscopía confocal, con el objeto de observar la propiedad fluorescente de los puntos cuánticos (Figura 12b). El mismo análisis se realizó para estudiar la encapsulación de moléculas orgánicas fluorescentes (5,6-carboxi fluoresceína y rodamina-B) (Figura 12b).^{7b}

Conclusiones

Los polímeros helicoidales dinámicos de tipo polifenilacetileno pueden dar lugar a fenómenos de inversión y amplificación de quiralidad como respuesta a la adición de iones metálicos debido a cambios conformacionales en los *pendants*.

La posibilidad de modificar el contenido helicoidal de un polifenilacetileno mediante la adición de iones metálicos, y la capacidad de estos últimos para actuar como agentes de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, hace que se puedan generar nanoestructuras a partir de los complejos formados. Se trata de nanoesferas cuya quiralidad y tamaño se puede modificar variando el tipo de metal y la relación [Metal]/[Polímero]. Estos sistemas presentan la capacidad de encapsular nanopartículas y moléculas orgánicas, resultados que indican que estos materiales podrán ser utilizados

a) Encapsulación de nanopartículas de óxido de hierro



b) Encapsulación de puntos cuánticos y moléculas fluorescentes

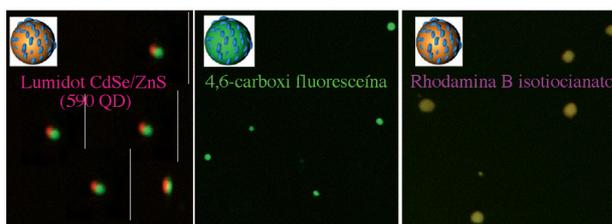


Figura 12. Encapsulación de (a) nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (imagen de TEM e imagen de un vial junto a un imán) y (b) sustancias fluorescentes (imágenes de microscopía confocal).

en el futuro en síntesis asimétrica, reconocimiento quiral, desarrollo de sensores, encapsulación y liberación controlada de sustancias, etc.

Agradecimientos

F. Freire agradece la financiación recibida a través del Ministerio de Economía y Competitividad por el contrato Ramón y Cajal, así como la financiación del proyecto CTQ2012-31381.

Bibliografía

- (a) C. I. Simionescu, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1980**, 67, 43. (b) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science*, **1995**, 268, 1860. (c) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 173. (d) P. E. Nielsen, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 624. (e) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4013. (f) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3893. (g) J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4039. (h) R. Nomura, H. Nakako, T. J. Masuda, *Mol. Catal. A*, **2002**, 190, 197. (i) M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polym. J.* **2003**, 35, 297. (j) I. Huc, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1, 17. (k) K. Maeda, E. Yashima, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 47. (l) D. B. Amabilino, J. L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 3161. (m) J. G. Rudick, V. Percec, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1083. (n) M. Fujiki, *Top. Curr. Chem.* **2008**, 284, 119. (o) E. Yashima, K. Maeda, Y. Furusho, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1166. (p) D. Pijper, B. L. Feringa, *Soft Matter*, **2008**, 41, 1349. (q) J. G. Rudick, V. Percec, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1641. (r) J. G. Rudick, V. Percec, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 1759. (s) V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7503. (t) E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6102. (u) B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6275. (v) F. Sanda, T. Masuda, *Synthetic Metals* **2009**, 159, 780. (w) H. Iida, E. Yashima, *Synthesis and Application of Helical Polymers with Macromolecular Helicity Memory*, In *Polymeric Chiral Catalyst Design and Chiral Polymer Synthesis*, Chap. 7 (Ed. Itsuno, S.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2011**, 201. (x) E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 33.
- (a) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 349. (b) Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1020. (c) E. Yashima, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 105. (d) C. Yamamoto, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 227. (e) E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 42. (f) M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, 101, 5461. (g) E. Gomar-Nadal, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2095. (h) C. Bo, J. Deng, L. Tong, Y. Wantai, *Macromolecules*, **2010**, 43, 9613. (i) K. Zhou, L. Tong, J. Deng, Y. Wantai, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 781. (j) K. Ariga, G. J. Richards, S. Ishihara, H. Izawa, J. P. Hill, *Sensors* **2010**, 10, 6796. (k) E. Yashima, *Polymer J.* **2010**, 42, 3. (l) R. P. Megens, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8514. (m) K. Tamura, T. Miyabe, H. Iida, E. Yashima, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 91. (n) G. M. Miyake, H. Iida, H. Y. Hu, Z. Tang, E. Y. X. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 5192. (o) Z. Tang, H. Iida, H. Y. Hu, E. Yashima, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 261.
- (a) C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1977**, 15, 2497. (b) C. I. Simionescu, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* **1979**, 17, 421. (c) C. I. Simionescu, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1980**, 18, 147. (d) A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, W. Feast, *J. Polym. Bull.* **1986**, 16, 311. (e) M. Tabata, W. Yang, K. Yokota, *Polym. J.* **1990**, 22, 1105. (f) Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12131.
- (a) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11596. (b) E. Yashima, T. Nimura, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9800. (c) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6345. (d) E. Yashima, Y. Maeda, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Chirality*, **1997**, 9, 593. (e) E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature*, **1999**, 399, 449. (f) M. A. Saito, K. Maeda, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4616. (g) H. Onouchi, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7441. (h) R. Nonokawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1278. (i) H. Goto, H. Q. Zhang, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2516. (j) H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Hayashi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, 37, 5495. (k) K. Maeda, K. Morino, Y. Okamoto, T. Sato, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4329.
- (a) K. Maeda, N. Kamiya, E. Yashima, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4000. (b) I. Otsuka, R. Sakai, T. Satoh, R. Kakuchi, H. Kaga, T. Kakuchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5855. (c) I. Otsuka, R. Sakai, R. Kakuchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2971. (d) T. Fukushima, K. Takachi, K. Tsuchihara, *Macromolecules* **2008**, 41, 6599. (e) E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8895.
- I. Louzao, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1430.
- (a) F. Freire, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11692. (b) F. Freire, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19374.
- (a) V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W. D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15257. (b) K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kuniaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8173. (c) V. Percec, M. Peterca, J. G. Rudick, E. Aqad, M. R. Imam, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9572.
- (a) J. Kumaki, S.-I. Sakurai, E. Yashima, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 737. (b) S.-I. Sakurai, K. Ohsawa, N. Nagai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7605.
- V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15257. (b) V. Percec, E. Aqad, M. Peterca, J. G. Rudick, L. Lemon, J. C. Ronda, B. B. De, P. A. Heiney, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16365. (c) A. Motoshige, Y. Mawatari, Y. Yoshida, C. Seki, H. Matsuyama, M. Tabata, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 3008. (d) L. Liu, T. Namikoshi, Y. Zang, T. Aoki, S. Hadano, Y. Abe, I. Wasuzu, T. Tsutsuba, M. Teraguchi, T. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 602.