



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BLOQUES CONSTRUCTORES  
FUNCIONALES TIPO SALFEN DERIVADOS DEL CATECOL PARA SU APLICACIÓN  
EN PROCESOS DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR EN LA NANOESCALA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**MARÍA TERESA CANO CRUZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

**VOCAL:**               **Profesora: Ana Adela Sánchez Mendoza**

**SECRETARIO:**       **Profesora: Martha Verónica Escárcega Bobadilla**

**1er. SUPLENTE:**      **Profesor: Blas Flores Pérez**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: Daniel Méndez Iturbide**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 225, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla**

## **SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):**

**Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén**

## **SUSTENTANTE (S):**

**María Teresa Cano Cruz**

## Índice

Abreviaturas .....	5
1. Introducción.....	7
1.1. Objetivos .....	8
1.1.1 Objetivo general.....	8
1.1.2. Objetivos particulares .....	8
1.2. Hipótesis.....	9
2. Antecedentes .....	10
2.1. Química supramolecular.....	10
2.2. Autoensamblaje .....	11
2.3. Bases de Schiff .....	14
2.4. Compuestos tipo salfen .....	15
2.5. Nanociencia y Nanotecnología.....	16
2.6. Microscopía .....	18
2.6.1. Microscopía óptica .....	19
2.6.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	20
3. Sección experimental .....	23
3.1. Generalidades.....	23
3.2. Síntesis de los ligantes.....	24
3.2.1. Síntesis del ligante salfen, <b>1</b> .....	24
3.3. Síntesis de los complejos Zn-salfen .....	25
3.3.1 Síntesis del complejo Zn-salfen, <b>3</b> .....	25
3.3.2. Síntesis del complejo Zn-salfen, <b>4</b> .....	26
3.4. Estudios en disolución <sup>1</sup> H RMN .....	26
3.5. Estudios por microscopía óptica en la microescala .....	27
3.6. Estudios por microscopía electrónica de transmisión en nanoescala.....	27
4. Resultados y discusión.....	28
4.1. Generalidades .....	28
4.2. Síntesis y caracterización de los ligantes .....	28
4.2.1. Síntesis y caracterización del ligante salfen, <b>1</b> .....	28

4.2.2. Síntesis y caracterización del ligante salfen, <b>2</b> .....	29
4.3. Síntesis y caracterización de los complejos Zn-salfen.....	30
4.3.1. Síntesis y caracterización del complejo Zn-salfen, <b>3</b> .....	30
4.3.2. Síntesis y caracterización del complejo Zn-salfen, <b>4</b> ....	31
4.4. Estudios en disolución <sup>1</sup> H RMN .....	32
4.4.1. Estudios en disolución <sup>1</sup> H RMN para el ligante <b>1</b> .....	32
4.4.2. Estudios en disolución <sup>1</sup> H RMN para el ligante <b>2</b> .....	35
4.5. Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante <b>1</b> .....	36
4.5.1. Estudios de autoensamblaje para el ligante <b>1</b> en cloroformo.....	36
4.5.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	36
4.5.1.2. Evaluación por microscopía óptica (MO).....	37
4.5.2. Estudios de autoensamblaje para el ligante <b>1</b> en acetona.....	41
4.5.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	41
4.5.2.2. Evaluación por microscopía óptica.....	43
4.5.3. Estudios de autoensamblaje para el ligante <b>1</b> en DMSO .....	44
4.5.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	44
4.5.3.2. Evaluación por microscopía óptica.....	45
4.6. Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante <b>2</b> .....	46
4.6.1. Estudios de autoensamblaje para el ligante <b>2</b> en cloroformo.....	46
4.6.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	46
4.6.1.2. Evaluación por microscopía óptica.....	47
4.6.2. Estudios de autoensamblaje para el ligante <b>2</b> en acetona.....	49

4.6.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	49
4.6.2.2. Evaluación por microscopía óptica .....	51
4.6.3. Estudios de autoensamblaje para el ligante <b>2</b> en DMSO .....	52
4.6.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	52
4.6.3.2. Evaluación por microscopía óptica .....	53
4.7. Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo <b>3</b> .....	54
4.7.1. Estudios de autoensamblaje para el complejo <b>3</b> en mezcla de cloroformo y DMSO 1:9 .....	54
4.7.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	55
4.7.1.2. Evaluación por microscopía óptica .....	56
4.7.2. Estudios de autoensamblaje para el complejo <b>3</b> en mezcla de acetona y DMSO 1:9 .....	57
4.7.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	57
4.7.2.2. Evaluación por microscopía óptica .....	59
4.7.3. Estudios de autoensamblaje para el complejo <b>3</b> en DMSO .....	59
4.7.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	59
4.7.3.2. Evaluación por microscopía óptica .....	61
4.8. Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo <b>4</b> .....	62
4.8.1. Estudios de autoensamblaje para el complejo <b>4</b> en mezcla de cloroformo y DMSO 1:9 .....	62
4.8.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	62
4.8.1.2. Evaluación por microscopía óptica .....	63
4.8.2. Estudios de autoensamblaje para el complejo <b>4</b>	

en mezcla de acetona y DMSO 1:9.....	64
4.8.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	64
4.8.2.2. Evaluación por microscopía óptica.....	65
4.8.3. Estudios de autoensamblaje para el complejo <b>4</b> en DMSO .....	66
4.8.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión .....	66
4.8.3.2. Evaluación por microscopía óptica.....	68
4.9. Resumen del trabajo realizado .....	68
5. Conclusiones .....	70
6. Bibliografía.....	72
7. Apéndice.....	77

## Abreviaturas

ATR	Reflectancia Total Atenuada
Acetona-D <sub>6</sub>	Acetona deuterada
cm <sup>-1</sup>	1/centímetro
°C	Grados Celsius
C <sub>ar</sub>	Carbono aromático
CH <sub>ald</sub>	Carbono o hidrógeno de aldimina
CH <sub>ar</sub>	Hidrógeno aromático
C <sub>cet</sub>	Carbono de cetimina
C <sub>cuat</sub>	Carbono cuaternario
C <sub>ipso-N</sub>	Carbono sp <sup>2</sup> enlazado con nitrógeno
C <sub>ipso-OH</sub>	Carbono sp <sup>2</sup> enlazado con un hidroxilo
CHCl <sub>3</sub>	Cloroformo
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
d	Doble
dd	Doble de doble
ddd	Doble de doble de doble
dt	Doble de triples
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-D <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
Fig.	Figura
h	horas
H	Hidrógeno
Hz	Hertz
HMBC	Correlación Heteronuclear de Múltiple Enlace (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)
IR	Infrarrojo
<sup>3</sup> J <sub>HH</sub>	Constante de acoplamiento H-H a 3 enlaces
<sup>4</sup> J <sub>HH</sub>	Constante de acoplamiento H-H a 4 enlaces
m	Multiplete



mg	Miligramo
mmol	Milimol
m/z	Masa por unidad de carga
M	Concentración Molar
M <sup>+</sup>	Ion molecular
MALDI-TOF	Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz Tiempo de Vuelo (Matrix assisted Laser Desorption Ionization Time-of- flight)
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
MO	Microscopía óptica
nm	Nanómetros
N=	Número de partículas
OH	Grupo hidroxilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
t	Triple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Acetato de zinc dihidratado
<sup>1</sup> H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
ν <sub>C-H<sub>arom</sub></sub>	Vibración de enlace C-H <sub>arom</sub>
ν <sub>C=N<sub>st</sub></sub>	Vibración de estiramiento de doble enlace C=N
ν <sub>OH<sub>st</sub></sub>	Vibración de estiramiento de enlace O-H
μm	Micrómetros
u.e.s.	Unidades electrostáticas

## 1. Introducción

El desarrollo de nuestra sociedad en el contexto tecnológico actual, exige métodos cada vez más eficientes para la nanofabricación, teniendo potencial aplicación, por ejemplo, en el desarrollo de dispositivos electrónicos y de nuevos fármacos. En este sentido, la química supramolecular y el autoensamblaje molecular, se presentan como herramientas muy poderosas, ya que a través de esta rama de la química es posible modular las interacciones no covalentes entre diversas moléculas a manera de conseguir una respuesta específica ante distintos estímulos.

Si bien se sabe que los fenómenos de autoensamblaje poseen un potencial infinito de aplicación, la información existente en la actualidad, es muy limitada. En este sentido, se requiere hacer un análisis de las interacciones intermoleculares responsables de la formación de supramoléculas, a manera de comprender el efecto de la funcionalización a nivel molecular en el autoensamblaje de estructuras en la microescala y la nanoescala.

En este proyecto se busca diseñar rutas de síntesis de nuevos compuestos tipo salfen, derivados del catecol, con el fin de llevar a cabo un estudio morfológico de los procesos de autoensamblaje en los que éstos participan mediante técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión.

El presente trabajo se divide en cuatro partes:

- La primera parte presenta los antecedentes necesarios para la comprensión del proyecto, como son, la definición de química supramolecular, la definición y tipos de autoensamblaje, una breve descripción de las bases de Schiff y compuestos tipo salfen, la definición y retos de la nanociencia y la nanotecnología y por

último, los fundamentos de las técnicas de microscopía antes mencionadas.

- Una segunda parte presenta las metodologías experimentales llevadas a cabo y los resultados de la caracterización de los compuestos nuevos sintetizados así como los estudios en disolución de las especies presentes y de las arquitecturas obtenidas tanto en la microescala como en la nanoescala.
- La tercera parte presenta los resultados desarrollados de cada etapa experimental con su respectiva discusión.
- Finalmente, la cuarta parte describe las conclusiones resultantes del estudio aquí presentado.

Adicionalmente se anexa un Apéndice en el cual se pueden consultar los espectros obtenidos para la caracterización de los compuestos sintetizados.

## 1.1. Objetivos

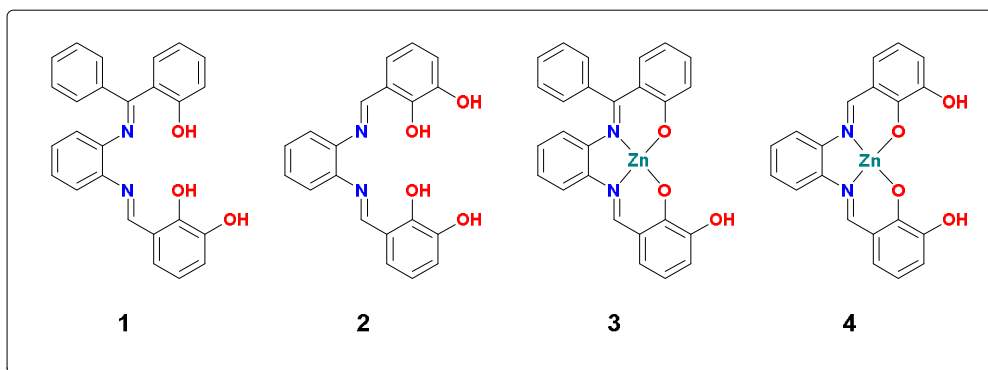
### 1.1.1. Objetivo General

Estudiar, mediante técnicas de microscopía, las interacciones no covalentes entre compuestos tipo salfen derivados del catecol, en la nanoescala y la microescala.

### 1.1.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar los compuestos **1-4 (Fig. 1)**.
- Llevar a cabo la caracterización completa del nuevo ligante **1** y los nuevos complejos **3** y **4**.
- Evaluar el efecto de la polaridad del disolvente sobre la formación de tautómeros para los ligantes **1** y **2** mediante experimentos de  $^1\text{H}$  RMN.
- Proponer el tipo de interacciones predominantes para los compuestos salfen **1-4**.

- Evaluar el efecto de la polaridad del medio en el autoensamblaje de los compuestos **1-4** mediante experimentos de microscopía electrónica de transmisión y microscopía óptica.
- Proponer una explicación basada en interacciones no covalentes para los resultados obtenidos mediante microscopía.



**Figura 1.** Compuestos **1-4**.

## 1.2. Hipótesis

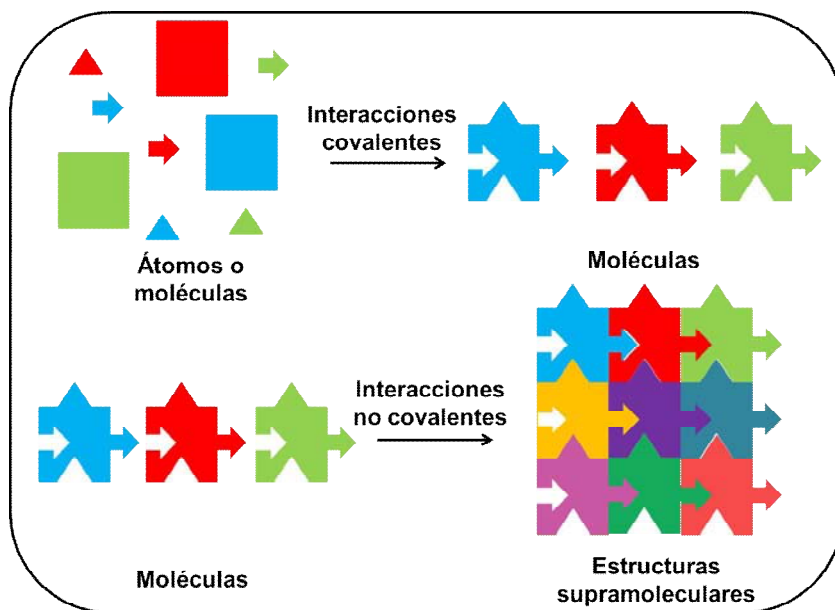
Con base en procedimientos sintéticos descritos para compuestos análogos, las rutas de síntesis propuestas para los compuestos **1**, **3** y **4** deberán ser exitosas y eficientes. Por su estructura molecular y tipo de conjugación de enlaces dobles, los ligantes **1** y **2** podrían presentar equilibrios tautoméricos en medios polares. Como resultado de las estructuras diseñadas para los compuestos **1-4**, éstos podrán ser partícipes en procesos de autoensamblaje que tendrán como resultado la formación de estructuras observables mediante técnicas de microscopía, con base en interacciones no covalentes, principalmente vía puentes de hidrógeno, metal-ligante y apilamiento  $\pi$ - $\pi$  modulables por la polaridad del medio.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Química Supramolecular

La química supramolecular fue definida por uno de sus principales exponentes, Jean-Marie Lehn, como la química de los ensambles moleculares y del enlace intermolecular. De manera coloquial, se puede expresar como la química más allá de la molécula.<sup>1</sup>

La definición de química supramolecular en sí misma requiere de la definición de química molecular. La química molecular consiste en la formación y/o rompimiento de enlaces covalentes entre precursores moleculares para la obtención de una molécula determinada.<sup>2</sup> De manera resumida, el objeto de estudio de la química molecular es el enlace covalente.



**Figura 2.** Comparación de química molecular (arriba) y química supramolecular (abajo).

El objeto de estudio de la química supramolecular son las interacciones no covalentes de dos o más componentes. Los primeros trabajos en este campo buscaban la formación de *supramoléculas* que constaran de dos componentes, un anfitrión y un huésped unidos mediante fuerzas

intermoleculares.<sup>3</sup> Dichos sistemas se mantendrían unidos principalmente por interacciones de tipo puente de hidrógeno, ion-ion, catión- $\pi$ , anión- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ , metal-ligante y fuerzas atractivas de Van der Waals, entre otras.<sup>4</sup>

Hoy en día la química supramolecular ha unido esfuerzos para el ensamblaje de pequeñas moléculas en agregados de tamaño nanométrico y por tanto en ella quizá se encuentre el futuro de la nanociencia ya que plantea la posibilidad de generar una amplia variedad de nanoestructuras mediante una aproximación sintética supramolecular.<sup>5,6</sup>

## 2.2. Autoensamblaje

Las interacciones supramoleculares son empleadas para la construcción de ensambles de moléculas o iones que exhiban propiedades y funcionalidades específicas.<sup>2</sup> En este sentido se define el autoensamblaje molecular como el acoplamiento espontáneo de moléculas mediante interacciones no covalentes en agregados moleculares estructurados y estables.<sup>5</sup> Una definición más amplia de autoensamblaje, que incluye la participación de iones, lo describe como la formación espontánea de estructuras organizadas a partir de varios componentes discretos que interactúan entre sí de manera directa y/o indirecta a través del medio.<sup>7</sup>

El autoensamblaje es el responsable del nombre coloquial de química Lego<sup>®</sup> que se le da a la química supramolecular. Partiendo de dicha analogía en la cual las piezas de plástico son dispuestas para generar una estructura rígida con características específicas, se puede trasladar tal estrategia hacia el diseño y síntesis de moléculas con formas y funcionalidades complementarias. Es esa complementariedad molecular la responsable de que se dé lugar al ensamblaje de estructuras con geometrías y propiedades específicas, de forma que dichas moléculas

estén unidas por medio de interacciones débiles y reversibles, es decir, interacciones no covalentes.<sup>5,8</sup>

A simple vista y únicamente de manera conceptual parece sencillo pero el autoensamblaje no es nada trivial. Uno de los ejemplos más básicos de autoensamblaje es el plegamiento de proteínas. Una proteína madura consta de una estructura compacta y definida con secuencias de aminoácidos repetitivas con unas cuantas estructuras locales. En disolución acuosa, las estructuras de ciertas proteínas tienden a agregarse de modo que las regiones hidrofóbicas de las mismas no entren en contacto con el medio mientras que las regiones hidrofílicas son dispuestas al exterior de las proteínas para interactuar con él.<sup>5</sup>

Todos los sistemas biológicos involucran procesos de autoensamblaje y es a partir de ellos que se plantean ciertas características y reglas:

1. La información del ensamblado debe estar codificada en cada una de las subunidades que lo componen de tal manera que sus propiedades sean distintas a las de las subunidades entre sí.
2. La reversibilidad del autoensamblaje permite la eliminación de errores en la estructura final.
3. La complementariedad en la forma de las moléculas provee el fundamento para la asociación de los componentes del ensamblado.
4. El autoensamblaje implica la asociación mediante interacciones supramoleculares de componentes para obtener una estructura final que represente un mínimo termodinámico o en otras palabras, la estructura más estable. Esto último dependerá de que las conexiones entre las subunidades sean en su conjunto estables.<sup>2,5</sup>

Además de las reglas básicas del autoensamblaje, dependiendo de las características que tenga la estructura resultante, se podrá distinguir

principalmente entre dos tipos de autoensamblaje: el autoensamblaje estático (en equilibrio o termodinámico) y el autoensamblaje dinámico (fuera del equilibrio o cinético).<sup>7</sup>

A grandes rasgos, el autoensamblaje estático involucra sistemas que se encuentran en un estado de equilibrio global o local sin flujos sistemáticos de energía mientras que el autoensamblaje dinámico parte de estructuras estables que se mantengan fuera del equilibrio por un suministro y subsecuente disipación de energía.<sup>9</sup>

En particular, el autoensamblaje estático cumple con ciertos requisitos:

- **Agitación y reversibilidad:** En sistemas pequeños basta con agitación térmica de tal manera que las moléculas puedan pegarse y despegarse de la estructura ensamblada para conseguir un mínimo de energía ya sea local o global.
- **Especificidad:** Las estructuras autoensambladas deben operar por medio de interacciones específicas.
- **Direccionalidad:** Las interacciones deben organizar direccionalmente a las moléculas en estructuras supramoleculares.
- **Conmensurabilidad y complejidad:** La cantidad de interacciones diferentes involucradas en el proceso determinará la complejidad del autoensamblaje. Entre más variadas sean las interacciones, mayor será el número de posibles arreglos para las moléculas, lo cual a menudo se transforma en polimorfismo.<sup>10</sup>

La investigación en autoensamblaje se ha concentrado principalmente en sistemas estáticos a pesar de que los conceptos fundamentales del mismo provengan de sistemas biológicos.<sup>11</sup> En este sentido, cabe señalar que ningún sistema biológico opera bajo condiciones de equilibrio termodinámico, lo cual nos lleva a la necesidad de una mayor comprensión de los fenómenos dinámicos que se traducen entonces en un sinnúmero de aplicaciones biomiméticas las cuales podrían potencialmente



satisfacer problemáticas de manufactura en la nanoescala. Es por tanto que se establecen ciertas reglas para el autoensamblaje dinámico:<sup>12</sup>

- *Identificar las interacciones pertinentes:* Al menos un tipo de interacción actuando en el sistema debe depender y ser regulada por un suministro externo de energía.
- *Elegir interacciones competitivas:* Las interacciones del sistema deben competir entre sí. Adicionalmente, fuerzas atractivas y repulsivas deben ser de magnitudes similares de tal manera que se balanceen unas con otras.

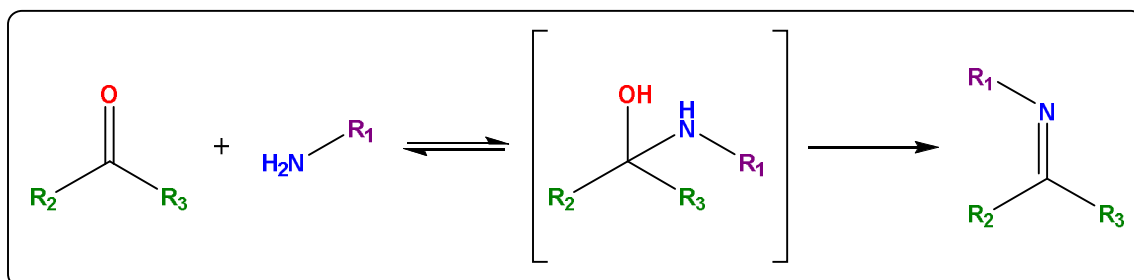
A pesar de encontrarse información respecto a este último tipo de autoensamblaje, es un área de estudio aún en desarrollo. Hasta el año 2015, solamente un 8.2 % de un total de artículos publicados sobre autoensamblaje (88,425 manuscritos) correspondían a trabajos relacionados con autoensamblaje dinámico.<sup>13</sup> Explicar los fenómenos termodinámicos detrás de un sistema fuera del equilibrio no es sencillo, pero el poder hacerlo tendría un impacto inconmensurable en la forma de hacer ciencia.<sup>8,9</sup>

### 2.3. Bases de Schiff

Nombradas en honor a Hugo Schiff, fueron descritas en 1864 como productos de la condensación de un aldehído con una amina.<sup>14</sup> En la actualidad, el término base de Schiff es usado como sinónimo de imina y se representa mediante la fórmula general  $R_3R_2C=NR_1$  donde los sustituyentes  $R_3$  y  $R_2$  pueden ser alquilo, arilo, heteroarilo o uno de ellos hidrógeno y el sustituyente  $R_1$  puede ser alquilo, arilo, heteroarilo, hidrógeno o metal (usualmente Si, Al, B o Sn).<sup>15</sup>

El método más común para la síntesis de iminas es mediante la reacción de un aldehído (o una cetona) con una amina primaria y la eliminación de una molécula de agua,<sup>15</sup> ver Esquema 1. Cuando la imina proviene

de un aldehído se le conoce como aldimina mientras que una imina proveniente de una cetona se conoce como cetimina.



**Esquema 1.** Síntesis de bases de Schiff.

Las bases de Schiff tienen la capacidad de coordinar metales mediante el nitrógeno de la imina y otros grupos usualmente provenientes del aldehído (o cetona), a la vez que estabilizan el centro metálico en varios estados de oxidación.<sup>16</sup> Son ampliamente usados como bloques constructores de supramoléculas debido a que permiten diseñar dichas estructuras en función de las propiedades deseadas para las mismas.

Algunas de las aplicaciones de las bases de Schiff desde un enfoque supramolecular incluyen la catálisis enantioselectiva ya que permiten la síntesis de productos enantioméricamente enriquecidos.<sup>17</sup>

#### 2.4. Compuestos tipo salfen

Los ligantes tipo salfen son bases de Schiff sintetizadas a partir de dos equivalentes de un derivado del salicilaldehído o una ortohidroxicetona aromática y un equivalente de 1,2-fenilendiamina. Estos ligantes conforman un sistema tetradentado capaz de formar complejos de geometría cuadrada plana, piramidal cuadrada y octaédrica. En complejos cuadrados y piramidales los ligantes adoptan geometrías prácticamente planas debido a la coordinación con un centro metálico permitiendo así fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$ .<sup>18</sup>

Es importante señalar que los ligantes salfen por su grupo  $N_2O_2$  han mostrado propiedades termocrómicas y fotocromicas debido a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares que resultan en la coexistencia de tautómeros: ceto-amino y enol-imino.<sup>19,20</sup>

Los compuestos salfen poseen un gran potencial como bloques constructores de estructuras supramoleculares.<sup>21</sup> Esto es debido a que su estructura química permite modular una amplia variedad de propiedades como una estrategia de configuración de geometrías bidimensionales y tridimensionales. De igual manera la estructura de los ligantes salfen permite modular las interacciones intermoleculares que presentan en función del medio con el que interactúan y sus propiedades electroquímicas y magnéticas en función de la coordinación con centros metálicos.<sup>22</sup>

En los últimos años se ha estudiado el potencial de este tipo de compuestos en tratamientos para enfermedades como cáncer<sup>23</sup> y Alzheimer<sup>24</sup>. Un enfoque distinto resultó en la obtención de redes artificiales interconectadas a manera de neuronas capaces de alinear nanotubos de carbono mediante procesos de autoensamblaje supramolecular, con propiedades eléctricas sin precedentes y con potencial aplicación en materiales nanoelectrónicos.<sup>22</sup>

## 2.5. Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia es un campo científico multidisciplinario que se encarga de estudiar estructuras y materiales con tamaños que se encuentran en el intervalo de la nanoescala.<sup>25,26</sup> En la actualidad representa una pieza clave para la tecnología debido a que el tamaño de los sistemas nanoestructurados viene acompañado de propiedades extraordinarias aplicables en una amplia variedad de áreas científicas como el procesamiento de información, la biotecnología y la medicina.<sup>25</sup>

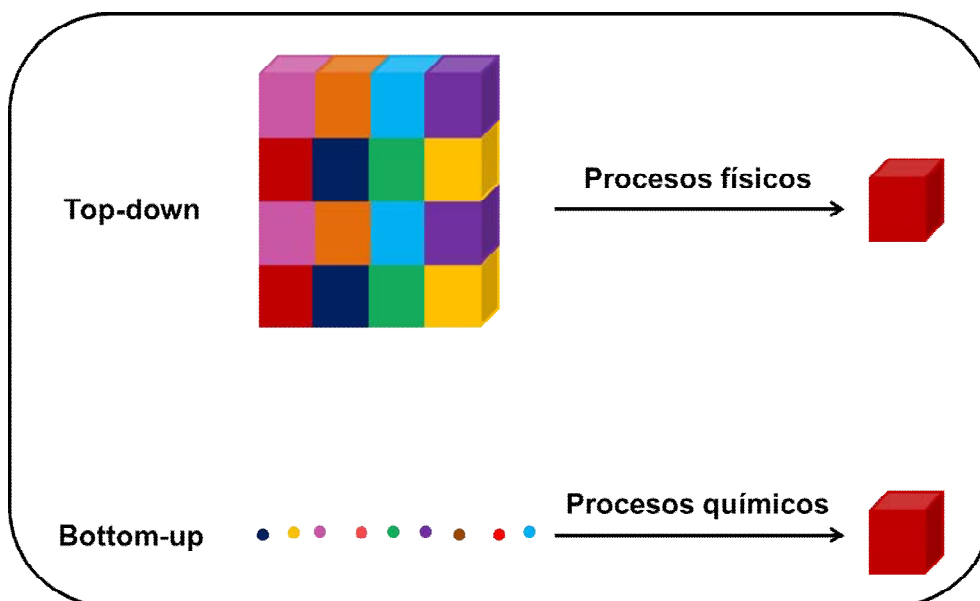
Hablar de nanociencia implica hablar de nanotecnología. Una definición de nanotecnología la describe como la manipulación deliberada y controlada, la colocación precisa, la medición, el modelado y el procesamiento de la materia en la nanoescala para crear materiales, dispositivos y sistemas con propiedades y funcionalidades fundamentalmente nuevas. Se ha propuesto una amplia variedad de definiciones de nanotecnología a partir de las cuales se han resumido tres aspectos:<sup>27</sup>

1. Un proceso universal de fabricación.
2. Una manera particular de concebir, diseñar y modelar materiales, dispositivos y sistemas, incluyendo su fabricación.
3. La innovación.

Las definiciones de nanociencia y nanotecnología requieren entonces de la definición de un término clave: nanoescala. La nanoescala es un intervalo de longitud que va de 0.1 nm a  $10^2$  nm. El límite inferior de la nanoescala está planteado de tal manera que 0.1 nm corresponde al orden de tamaño de un átomo, considerado desde el campo de estudio de la nanociencia como la entidad más pequeña e indivisible mientras que el límite superior se encuentra fijado de manera arbitraria en  $10^2$  nm por analogía con la microescala cuyo límite superior es de  $10^2$   $\mu$ m. Este límite sin embargo parece ser subjetivo y dependiente de las propiedades del material.<sup>28</sup>

Contando ya con un potencial extraordinario de aplicación en múltiples disciplinas, la fabricación de nanoestructuras representa todo un reto.<sup>29</sup> A grandes rasgos, los métodos de nanofabricación se dividen en dos categorías dependiendo de los procesos involucrados en la creación de las nanoestructuras: *top-down* (de arriba hacia abajo) y *bottom-up* (de abajo hacia arriba). Los métodos *top-down* o métodos destructivistas, como su nombre lo indica, implican partir de estructuras de gran

tamaño y reducir las hasta llegar a la nanoescala a partir del uso de herramientas físicas. Por otro lado, los métodos *bottom-up* o métodos constructivistas, tienen como propósito construir nanoestructuras complejas a partir del ensamble de componentes moleculares o atómicos usando herramientas químicas.<sup>30</sup> Los métodos *bottom-up* tienen ventaja sobre los métodos *top-down* al no generar material residual, sin embargo y como se mencionó en el subcapítulo 2.2, el estudio de los ensamblados moleculares está en pleno desarrollo.



**Figura 3.** Comparación de métodos top-down y bottom-up.

## 2.6. Microscopía

La microscopía se define como el uso interpretativo de un microscopio.<sup>31</sup> Un microscopio es un instrumento que utiliza una fuente de radiación para producir una imagen magnificada de un objeto que es proyectada sobre la retina del ojo o sobre la superficie fotosensible de un dispositivo de imagen.<sup>32</sup>

El autoensamblaje molecular, como se hizo énfasis en subcapítulos anteriores (2.2 y 2.5), podría significar el futuro de la nanociencia, dado que existen varias aplicaciones novedosas que han surgido a partir del

estudio de este fenómeno supramolecular. Como es de esperarse, el autoensamblaje no se limita al mundo nano y llega a manifestarse en un intervalo de longitudes que oscila entre los nanómetros y los milímetros<sup>8</sup> representando así una estrategia de fabricación potencialmente ilimitada.

Tanto en la nanoescala como en la microescala se ha visto que el autoensamblaje representa el futuro de los circuitos electrónicos al proveer una estrategia sintética para la fabricación de circuitos moleculares.<sup>8</sup> Como se ha detallado hasta el momento, aún falta encontrar las respuestas a las incógnitas que arroja el fascinante mundo del autoensamblaje y es por ello que es de vital importancia estudiar la morfología de los ensambles moleculares al nivel de proponer una explicación a su estructura con base en interacciones no covalentes mediante técnicas de microscopía pertinentes al intervalo de longitud de interés.

### 2.6.1 Microscopía Óptica

La microescala comprende el intervalo de longitudes contiguo a la nanoescala, es decir abarca longitudes a partir de  $0.1 \mu\text{m}$  y llega hasta  $10^2 \mu\text{m}$ . Empíricamente, el límite inferior de la microescala corresponde a la longitud más pequeña perceptible a simple vista mientras que el límite superior corresponde con aproximadamente el doble del diámetro de un cabello humano.<sup>33</sup>

La microscopía óptica es una técnica microscópica que permite percibir imágenes magnificadas de objetos, especímenes o estructuras que versen sobre la macroescala (microscopio simple) o la microescala (microscopio compuesto) empleando luz visible como fuente de radiación.

El microscopio óptico compuesto requiere de al menos dos lentes, la lente objetiva y la ocular. La primera produce una imagen magnificada

del espécimen que es proyectada y amplificada sobre la segunda.<sup>34</sup> Adicionalmente se incluye una fuente de luz y un condensador de tal manera que la luz proveniente de la fuente es enfocada sobre un área pequeña del espécimen.<sup>32</sup> Las imágenes observadas con un microscopio se forman a partir de la difracción de ondas, fenómeno que ocurre cuando las ondas (en el caso del microscopio óptico) de luz visible, encuentran obstáculos en su camino y son desviadas.<sup>34</sup>

### 2.6.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

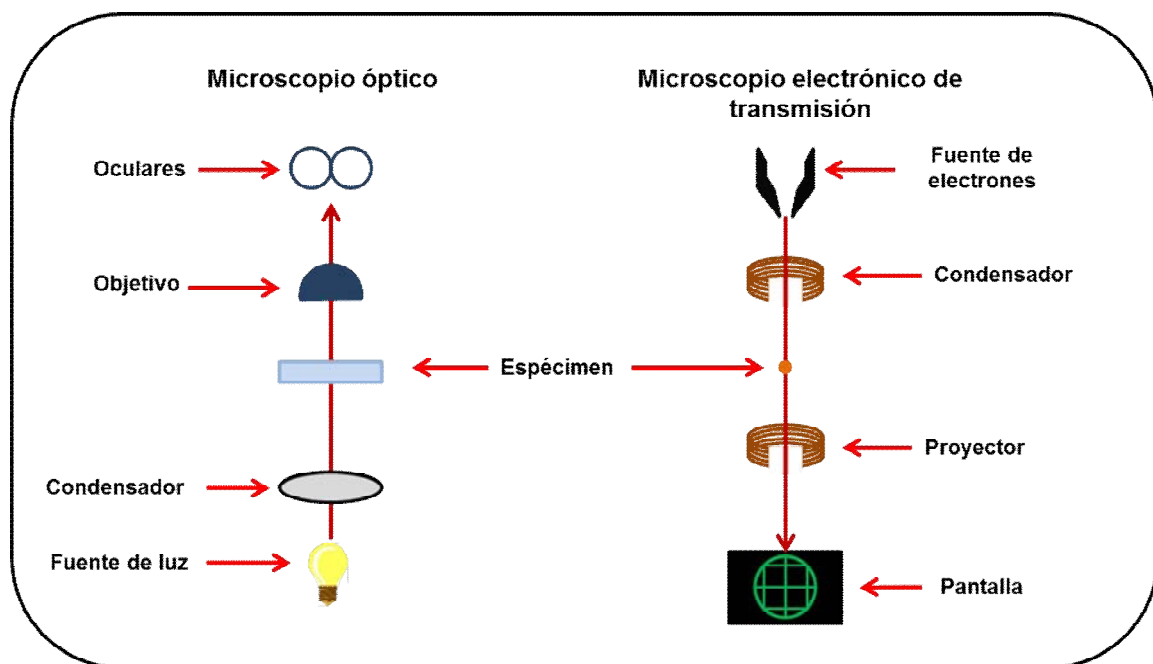
Como se mencionó en el subcapítulo 2.6, un microscopio es un instrumento que permite observar objetos o especímenes pequeños empleando radiación. Las propiedades de las ondas emitidas con este propósito determinarán el poder de resolución del equipo. Esta propiedad se define como la habilidad de distinguir dos puntos de un objeto como puntos separados en una imagen.<sup>31</sup>

El poder de resolución de un microscopio depende de la longitud de onda de la radiación empleada por el mismo. La relación entre ambos parámetros es inversamente proporcional, es decir, longitudes de onda pequeñas resultarán en un mayor poder de resolución. La microscopía electrónica de transmisión, mejor conocida como TEM por sus iniciales en inglés, emplea un haz de electrones acelerados cuya longitud de onda es 100,000 veces menor que la luz visible,<sup>35</sup> lo cual se refleja en un poder de resolución de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  m.<sup>31</sup>

En esta técnica de microscopía, el paso del haz de electrones a través de una muestra delgada (entre 5 y 100 nm de grosor)<sup>36</sup> genera una imagen. La imagen formada es proyectada sobre una pantalla fluorescente o un detector digital que, en conjunto con un dispositivo de procesamiento de imágenes, permite capturar la imagen y llevar a cabo el análisis pertinente.<sup>31</sup>

A grandes rasgos, el microscopio electrónico de transmisión consiste en una columna. En la parte superior de la columna se encuentra un dispositivo que produce el haz de electrones conocido como cañón electrónico. Debajo de éste se encuentran una o varias lentes condensadoras (electromagnéticas y electrostáticas) que al igual que el condensador del microscopio óptico, concentran el haz de electrones sobre la muestra. A continuación se encuentra el espécimen y por debajo de éste, se disponen una serie de lentes electromagnéticas cuya función es ampliar la imagen electrónica y proyectarla sobre la pantalla fluorescente (o el detector digital), dispuesta en la parte baja del microscopio.<sup>35</sup>

La figura 4 muestra una comparación de componentes de un equipo de microscopía óptica y un equipo TEM. El primero opera de abajo hacia arriba mientras que el segundo lo hace de arriba hacia abajo. Sin embargo, es posible ver la similitud entre ambas técnicas y concluir que la diferencia principal se encuentra en la radiación empleada para crear una imagen.



**Figura 4.** Comparación de equipos básicos de microscopía.



Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión se presentan en una escala de grises y tienen la desventaja de dar una representación bidimensional de sistemas tridimensionales.<sup>37</sup> Sin embargo, la aplicación de diseños avanzados que permiten la obtención de imágenes de manera multiangular y el desarrollo de herramientas para el procesamiento de dichas imágenes permite actualmente elucidar la tridimensionalidad de los resultados.

El poder de resolución de un microscopio electrónico de transmisión permite estudiar la morfología de estructuras autoensambladas en la nanoescala por lo cual representa una herramienta muy valiosa para el desarrollo de la nanociencia.

### 3. Sección Experimental

#### 3.1. Generalidades

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin purificación. La cetimina **1** y el ligante **2** fueron preparados a partir de métodos descritos en la literatura.<sup>38,39</sup>

Los análisis para la caracterización de los compuestos sintetizados se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria de la Facultad de Química de la UNAM.

Las determinaciones de análisis elemental, se llevaron a cabo mediante un analizador elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS.

Los experimentos de RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Varian VNMRS 400MHz, los desplazamientos químicos fueron referidos al disolvente deuterado.

Los puntos de fusión fueron determinados mediante un equipo Electrothermal IA9000 series, los valores de punto de fusión no están corregidos.

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos con un espectrofotómetro DE FTIR/FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer.

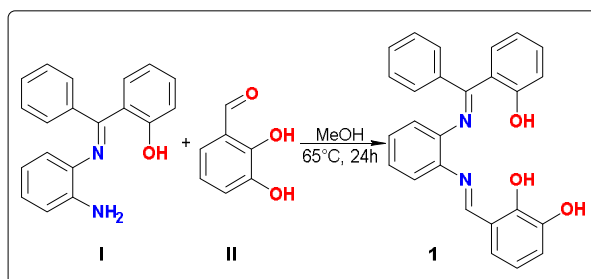
Los estudios de microscopía óptica se llevaron a cabo en un equipo OLYMPUS BX51.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM-2010 con rejillas de cobre con soporte de carbón tipo B marca Ted Pella.

Los análisis de espectrometría de masas fueron adquiridos en el Laboratorio de Servicios Analíticos del Instituto de Química de la UNAM con un espectrómetro de masas Brucker Esquire.

## 3.2. Síntesis de los ligantes

### 3.2.1. Síntesis del ligante salfen, **1**



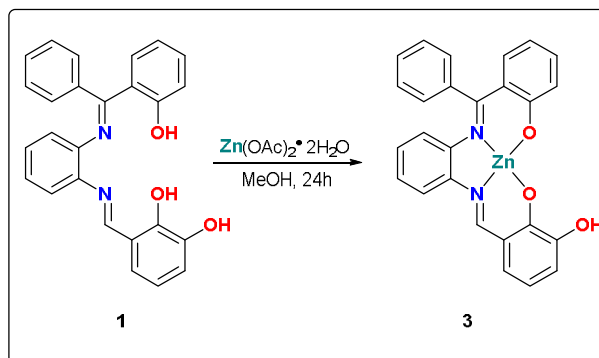
**Esquema 2.** Síntesis del ligante salfen, **1**.

Una disolución de cetimina, **I** (500 mg, 1.73 mmol) y 2,3-dihidroxibenzaldehído (217 mg, 1.57 mmol) en 10 mL de metanol se mantuvo en agitación a 65°C con agitación magnética por 24 horas. Se evaporó el disolvente y el sólido rojo marrón obtenido se lavó con metanol. Se obtuvieron 426 mg, (66%).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ =5.73 (s, 1H; OH), 6.74 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=8.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=1.2$  Hz, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.82-6.77 (m, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.89 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=1.6$  Hz, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.00 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=1.6$  Hz, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.12-7.04 (m, 7H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.21-7.17 (m, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.28-7.24 (m, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.37 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}=8.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=1.7$  Hz, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.38 (s, 1H;  $\text{CH}_{\text{ald}}$ ), 13.57 (s, 1H; OH), 14.05 ppm (s, 1H; OH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 117.80 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 118.22 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 118.85 ( $\text{C}_{\text{cuat}}$ ), 119.11 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 119.72 ( $\text{C}_{\text{cuat}}$ ), 122.94 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 123.34 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.69 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.33 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.04 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.45 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.12 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.55 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.69 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.65 ( $\text{C}_{\text{cuat}}$ ), 139.25 ( $\text{C}_{\text{ipso-N}}$ ), 141.99 ( $\text{C}_{\text{ipso-N}}$ ), 145.28 ( $\text{C}_{\text{ipso-OH}}$ ), 149.31 ( $\text{C}_{\text{ipso-OH}}$ ), 161.94 ( $\text{CH}_{\text{ald}}$ ), 162.71 ( $\text{C}_{\text{ipso-OH}}$ ), 175.11 ppm ( $\text{C}_{\text{cet}}$ ).  $\nu_{\text{máx}}$  (IR, ATR)/  $\text{cm}^{-1}$  3534.36 ( $\nu_{\text{OHst}}$ ), 3060.52 ( $\nu_{\text{C-Harom}}$ ), 1603.86 ( $\nu_{\text{C=Nst}}$ ), 1595.49 ( $\nu_{\text{C=Nst}}$ ). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 408.732 m/z ( $[\text{M}^+]$ ). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ : C 76.46, H 4.94, N 6.86; obtenido: C 76.23, H 4.66, N 7.51. p.f.: 184-186°C.

### 3.3. Síntesis de los complejos Zn-salfen

#### 3.3.1. Síntesis del complejo Zn-salfen, **3**

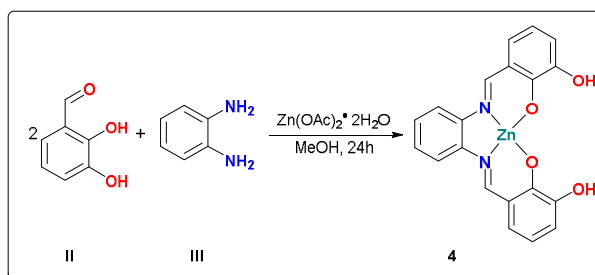


**Esquema 3.** Síntesis del complejo Zn-salfen, **3**.

Una disolución de ligante **1** (201 mg, 0.49 mmol) y acetato de zinc dihidratado (108 mg, 0.49 mmol) en 7 mL de metanol se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 24 horas. El sólido amarillo fue filtrado. Se obtuvieron 231 mg, (75%).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$ =6.28 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$  Hz, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.47 (m, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.82 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.17 (m, 4H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.39 (m, 3H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.55 (d,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$  Hz, 1H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.86 (s, 1H;  $\text{CH}_{\text{ald}}$ ), 8.96 ppm (s, 1H; OH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$ = 112.45, 113.36, 114.53, 117.05, 117.56, 120.69, 123.14, 124.00, 125.67, 125.86, 128.22, 128.47, 128.63, 133.12, 134.24, 136.86, 139.55, 139.94, 159.84, 162.84, 172.14, 173.58 ppm.  $\nu_{\text{máx}}$  (IR, ATR)/  $\text{cm}^{-1}$  3579.69 ( $\nu_{\text{OHst}}$ ), 3055.19 ( $\nu_{\text{C-Harom}}$ ), 1563.52 ( $\nu_{\text{C=Nst}}$ ), 1535.90 ( $\nu_{\text{C=Nst}}$ ). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 470.573 m/z ( $[\text{M}^+]$ ). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ : C 60.07, H 4.85, N 5.19; obtenido: C 60.08, H 3.18, N 5.57.

### 3.3.2. Síntesis del complejo Zn-salfen, **4**



**Esquema 4.** Síntesis del complejo Zn-salfen, **4**.

Una disolución de 1,2-fenilendiamina (78 mg, 0.73 mmol), 2,3-dihidroxibenzaldehído (202 mg, 1.46 mmol) y acetato de zinc dihidratado (158 mg, 0.72 mmol) en 10 mL de metanol se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 24 horas. El sólido naranja fue filtrado. Se obtuvieron 256 mg, (86%).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$ =6.41 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$  Hz, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=7.32$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=1.73$  Hz, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.94 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=8.09$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=1.76$  Hz, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.40 (dt,  $^3J_{\text{HH}}=6.16$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=3.63$  Hz, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.93 (dt,  $^3J_{\text{HH}}=7.33$  Hz,  $^4J_{\text{HH}}=3.65$  Hz, 2H;  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.07 (s, 1H; OH), 9.06 (s, 1H;  $\text{CH}_{\text{ald}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$ = 112.90 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 113.90 ( $\text{C}_{\text{ipso-OH}}$ ), 116.58 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 117.32 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.15 ( $\text{C}_{\text{ipso-N}}$ ), 127.39 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 139.21 ( $\text{C}_{\text{ipso-N}}$ ), 149.62 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 160.26 ( $\text{C}_{\text{ipso-O}}$ ), 162.72 ppm ( $\text{CH}_{\text{ald}}$ ).  $\nu_{\text{máx}}$  (IR, ATR)/  $\text{cm}^{-1}$  3344.68 ( $\nu_{\text{OHst}}$ ), 3060.54 ( $\nu_{\text{C-Harom}}$ ), 1610.65 ( $\nu_{\text{C=Nst}}$ ), 1586.35 ( $\nu_{\text{C=Nst}}$ ). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 410.414 m/z ( $[\text{M}^+]$ ). Análisis elemental calculado (%) para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ : C 54.75, H 3.91, N 6.39; obtenido: C 54.36, H 3.015, N 6.62.

### 3.4. Estudios en disolución $^1\text{H}$ RMN

En un experimento típico, se colocaron 10 mg del ligante **1** en 0.7 mL de disolvente deuterado y se obtuvo el espectro de  $^1\text{H}$  RMN. De igual manera se colocaron 10 mg del ligante **2** en 0.7 mL de disolvente deuterado y se obtuvo el espectro de  $^1\text{H}$  RMN.

### 3.5. Estudios por microscopía óptica en la microescala

En un experimento típico se depositaron 3 gotas de una disolución de concentración  $10^{-3}$  M de ligante o complejo en el disolvente o mezclas de disolventes correspondientes sobre un portaobjetos de vidrio. Se colocó la muestra en el microscopio y se obtuvieron las micrografías.

### 3.6. Estudios por microscopía electrónica de transmisión en la nanoescala

En un experimento típico, se depositaron 3 gotas de una disolución de concentración  $\approx 10^{-5}$  M de ligante o complejo en el disolvente o mezclas de disolventes correspondientes sobre una rejilla de cobre (200 mesh) con soporte de carbono tipo B. Se introdujo la muestra en el microscopio y se obtuvieron las micrografías.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Generalidades

En este capítulo se lleva a cabo la discusión de los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compuestos nuevos **1**, **3** y **4**. Así mismo, se presenta el análisis de los resultados correspondientes a los estudios de  $^1\text{H}$  RMN en disolución y a los estudios en la nanoescala por microscopía electrónica de transmisión y en la microescala por microscopía óptica.

Los espectros discutidos en esta sección, pueden ser consultados en la sección Apéndice.

### 4.2. Síntesis y caracterización de los ligantes

#### 4.2.1. Síntesis y caracterización del ligante salfen, **1**

La síntesis del ligante **1**, se llevó a cabo siguiendo los protocolos típicos para la síntesis de ligantes tipo salfen, mezclando en una relación 1:1 2,3-dihidroxibenzaldehído y cetimina **I** en metanol. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo por 24 horas obteniendo un buen rendimiento (66%).

En lo concerniente a la caracterización del compuesto **1**, en primera instancia, a partir de los datos obtenidos en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se puede observar lo siguiente: Las señales correspondientes a los 3 protones de los grupos OH del compuesto **1** en 5.73, 13.57 y 14.05 ppm. La señal correspondiente al protón de la aldimina, la cual aparece en 8.38 ppm, región característica de protones base de imina. El intervalo de 6.74 a 7.37 ppm presenta señales, que en conjunto integran para 16 protones, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos del compuesto **1**. Cabe señalar que, entre las señales de los protones aromáticos fue posible la asignación de 4 señales, dada la multiplicidad característica de las mismas y sus constantes de

acoplamiento (ver Sección Experimental) esto fue corroborado a través de los experimentos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN y HMBC.

Por otra parte, a partir de los datos obtenidos en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, lo primero que se puede apreciar es la presencia de 9 señales correspondientes a carbonos cuaternarios que coinciden con la cantidad esperada para el compuesto **1**, entre los cuales destaca una señal en 175.11 ppm, dicho desplazamiento químico es característico de los carbonos cuaternarios de las cetiminas. Los carbonos aromáticos aparecen en un intervalo de 117.80 a 133.69 ppm a excepción de uno de los carbonos base de oxígeno que aparece desplazado hasta 162.71 ppm. En un desplazamiento de 161.94 ppm se observa la señal típica del carbono de la aldimina. La asignación del resto de los carbonos cuaternarios identificados fue posible mediante el análisis de los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  y HMBC.

Por otro lado, el espectro de IR permite identificar los grupos funcionales presentes en el compuesto **1** como los grupos OH (banda ancha en  $3534\text{ cm}^{-1}$ ), los grupos imino (aldimina y cetimina, en  $1603\text{ cm}^{-1}$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$ ) y los anillos aromáticos ( $3060\text{ cm}^{-1}$ ).

Por su parte el resultado experimental del análisis elemental coincide con la composición esperada para el compuesto **1** (Ver Sección Experimental).

Finalmente, mediante espectrometría de masas, se observa el pico correspondiente a 408 m/z del ion molecular.

#### 4.2.2. Síntesis del ligante salfen, **2**

La síntesis del ligante **2** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura,<sup>38</sup> para lo cual se mezclaron 2 equivalentes de 2,3-dihidroxibenzaldehído con 1 equivalente de 1,2-fenilendiamina obteniéndose un rendimiento del 47%, congruente con el valor de



rendimiento descrito (52%). Su identidad fue comprobada mediante  $^1\text{H}$  RMN comparando los datos obtenidos con los descritos previamente.

#### 4.3. Síntesis y caracterización de los complejos Zn-salfen

##### 4.3.1 Síntesis y caracterización del complejo Zn-salfen, **3**

La síntesis del complejo nuevo de Zn-salfen **3** se llevó a cabo mezclando en una relación 1:1 ligante **1** y acetato de zinc dihidratado, en metanol a temperatura ambiente. Se obtuvo un rendimiento alto (75%) tras la filtración y lavado del producto obtenido.

La caracterización del complejo **3**, se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas convencionales. A partir de los datos obtenidos por  $^1\text{H}$  RMN se observa la señal correspondiente al protón de la aldimina en 8.86 ppm. A 8.96 ppm se observa una señal ancha correspondiente al protón del grupo OH que prevalece tras la complejación con zinc del ligante **1**. El intervalo de 6.28 a 7.55 ppm presenta señales, que en conjunto integran para 16 protones aromáticos.

A partir de los datos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se observa que las 22 señales correspondientes a los carbonos del compuesto **3**, son muy pequeñas, lo cual podría ser indicador de solubilidad parcial del compuesto lo cual puede deberse a procesos de autoensamblaje supramolecular en DMSO- $\text{D}_6$ . A 174.58 ppm se observa una señal que corresponde al carbono de la cetimina y otra señal a 172.14 ppm que por desplazamiento químico corresponde al carbono de la aldimina. Por su parte la región de los carbonos aromáticos abarca un intervalo de 112.45 a 162.84 ppm.

Por otro lado, el espectro de IR permite identificar los grupos funcionales presentes en el compuesto **3**, como el grupo OH (en  $3579\text{ cm}^{-1}$ ), los grupos imino (aldimina y cetimina, en  $1563\text{ cm}^{-1}$  y  $1535\text{ cm}^{-1}$ ) y los anillos aromáticos ( $3055\text{ cm}^{-1}$ ).

Por su parte, el resultado experimental del análisis elemental coincide con el resultado esperado para el compuesto **3** dihidratado y coordinado con una molécula de metanol probablemente debido al carácter oxofílico del átomo de zinc del complejo (Ver Sección Experimental).

Finalmente, mediante espectrometría de masas, se observa el pico correspondiente a 470 m/z del ion molecular.

#### 4.3.2. Síntesis y caracterización del complejo Zn-salfen, **4**

La síntesis del complejo **4** se llevó a cabo mezclando dos equivalentes de 2,3-dihidroxibenzaldehído con un equivalente de 1,2-fenilendiamina y un equivalente de acetato de zinc dihidratado a temperatura ambiente en metanol. Tras filtrar el producto se obtuvo un rendimiento muy alto (86%).

A partir de los datos de  $^1\text{H}$  RMN se observa en total 7 señales correspondientes a los protones diferentes que se esperan para el compuesto simétrico **4**. La señal correspondiente al protón de la aldimina aparece en 9.06 ppm mientras que el protón del grupo OH aparece en 8.07 ppm, muy cercano a la región aromática. En 7.40 y 7.93 ppm se observan dos dt (ver Sección Experimental y Apéndice). Estas señales se asignan a los protones del anillo aromático proveniente de la *o*-fenilendiamina dado que los protones aromáticos de dicho compuesto tienden a presentar acoplamientos que derivan en multipletes poco ordinarios. Se llevó a cabo la asignación de todas las señales del espectro tomando en cuenta los datos obtenidos en los experimentos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN y HMBC.

A partir de los datos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se observa un total de 10 señales es acorde con la cantidad de señales esperadas para el compuesto **4**. Destaca la señal en 162.72 correspondiente a carbono de aldimina. La región de los aromáticos abarca un intervalo de 112.90 a 160.36 ppm. La asignación de la totalidad de las señales fue posible mediante el

análisis conjunto de los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  y HMBC (ver Sección Experimental y Apéndice).

El espectro de IR permite identificar los grupos funcionales presentes en el compuesto **4**. Las bandas observadas corresponden a los grupos OH ( $3344\text{ cm}^{-1}$ ), los grupos imino (aldimina, en  $1610$  y  $1586\text{ cm}^{-1}$ ) y los anillos aromáticos (en  $3060\text{ cm}^{-1}$ ).

Por su parte el resultado experimental del análisis elemental coincide con el resultado esperado para el compuesto **4** con una molécula de agua de hidratación (Ver Sección Experimental).

Finalmente, mediante espectrometría de masas, se observa el pico a  $410\text{ m/z}$  correspondiente al ion molecular.

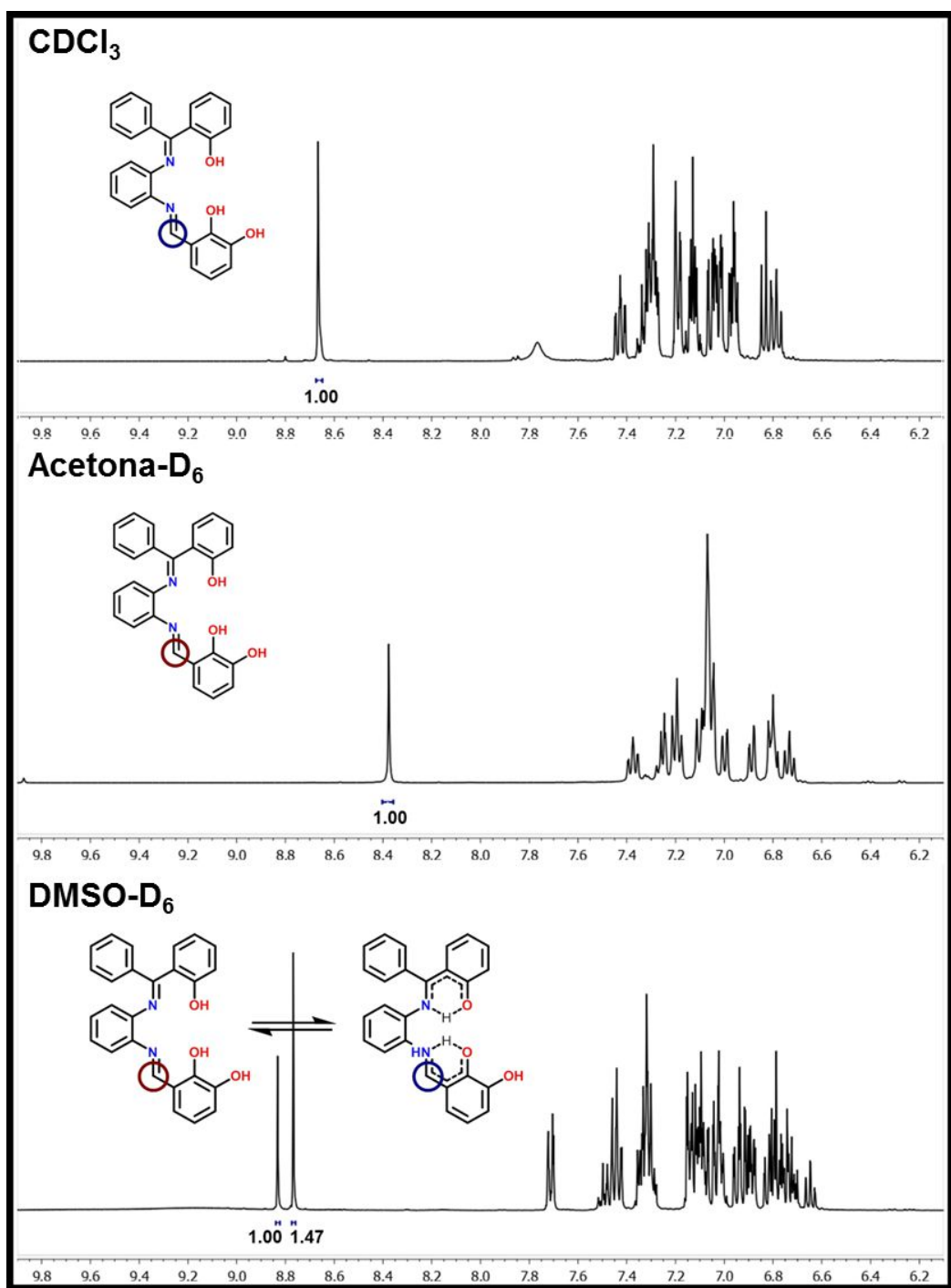
#### 4.4. Estudios en disolución: $^1\text{H}$ RMN

##### 4.4.1. Estudios en disolución para el ligante **1**

Se obtuvo el espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el ligante **1** en  $\text{CDCl}_3$ , acetona- $\text{D}_6$  y en  $\text{DMSO-}^2\text{D}_6$ . Dichos espectros se pueden observar en la **Fig. 5**. Inicialmente, se observan pocas diferencias entre los espectros obtenidos en  $\text{CDCl}_3$  y acetona- $\text{D}_6$ . En ambos espectros las señales correspondientes a todos los protones presentes en la molécula integran en conjunto para 16 protones y se identifica un solo producto en ambos casos, caracterizado por la señal correspondiente al protón de aldimina que aparece en  $8.38\text{ ppm}$  en el caso de  $\text{CDCl}_3$  y en  $8.65\text{ ppm}$  en el caso de acetona- $\text{D}_6$ . En ambos casos se observan tres señales correspondientes a los tres grupos OH presentes en el ligante **1**, con desplazamientos químicos diferentes en función de la constante dieléctrica del medio. En el espectro de  $\text{CDCl}_3$  estas señales se muestran en  $5.73$ ,  $13.57$  y  $14.05\text{ ppm}$  mientras que en el espectro de acetona- $\text{D}_6$ , se observan en  $7.76$ ,  $13.24$  y  $13.93\text{ ppm}$ .

Por su parte, el espectro de DMSO-D<sub>6</sub> presenta un equilibrio tautomérico del ligante **1**, identificado por la presencia de dos señales de protón de aldimina en 8.77 y 8.83 ppm con proporciones de 1 y 1.47 respectivamente.

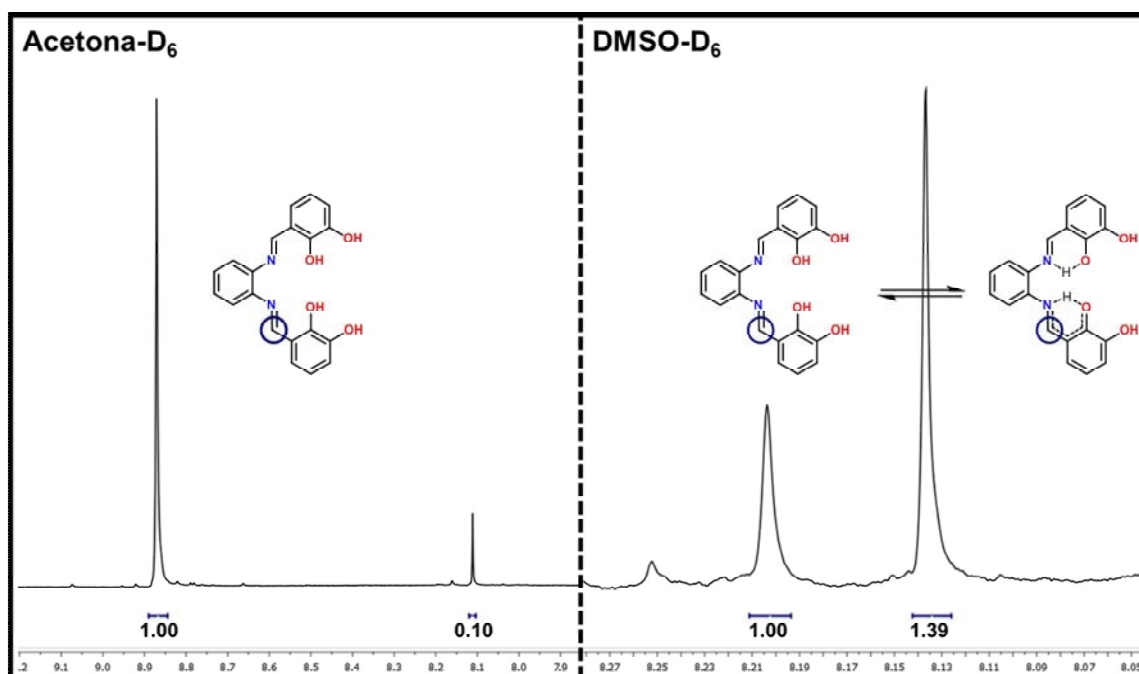
Adicionalmente, el ligante **1** cuenta con 16 protones aromáticos, haciendo el cálculo para el número de protones aromáticos que debe presentar una mezcla de tautómeros de ligante **1** con proporciones 1:1.47 se obtiene que la región de los aromáticos debe integrar en conjunto para 39.52 protones aromáticos, número que coincide en gran medida con la integración de 39.48 protones aromáticos que se obtuvo.



**Figura 5.** Estudio en disolución <sup>1</sup>H RMN para el ligante **1**, equilibrio tautomérico propuesto para ligante **1**.

#### 4.4.2. Estudios en disolución $^1\text{H}$ RMN para el ligante **2**

Se obtuvo el espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el ligante **2** en acetona- $\text{D}_6$  y en  $\text{DMSO-}\text{D}_6$ . El espectro en acetona- $\text{D}_6$  muestra dos señales de aldimina en 8.87 y 8.11 ppm con integración de 1.00 y 0.10 respectivamente. La proporción de dichas señales permite despreciar un equilibrio tautomérico para el ligante **2** en el disolvente de menor polaridad. Por otra parte, el espectro en  $\text{DMSO-}\text{D}_6$  muestra dos señales de aldimina en 8.20 y 8.14 ppm con integración de 1.00 y 1.39 respectivamente lo cual se traduce en una mezcla de tautómeros (ver **Fig. 6**).



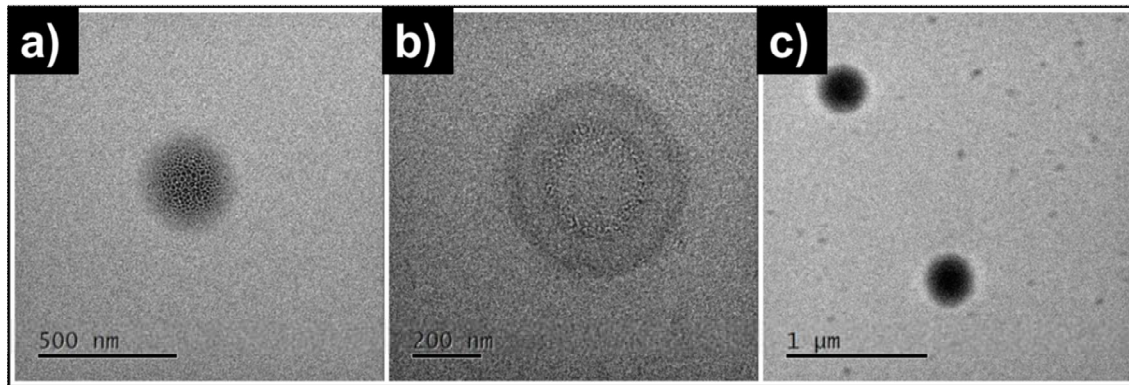
**Figura 6.** Estudio en disolución  $^1\text{H}$  RMN para el ligante **2**, equilibrio tautomérico propuesto para ligante **2**.

## 4.5. Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante **1**

### 4.5.1. Estudios de autoensamblaje para el ligante **1** en cloroformo

#### 4.5.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para el ligante **1** se observa que la baja polaridad del medio promueve estados de autoensamblaje de baja dimensionalidad en la nanoescala, es decir autoensamblados con minimización de superficie (**Fig. 7**). Las micrografías **a-c** muestran agregados con forma potencialmente esférica de diámetro aproximado de 300 nm. La naturaleza del disolvente, no prótico apolar, sugiere que las estructuras siguen un proceso de autoensamblaje en la que los grupos OH se encuentren ocluidos hacia el interior de los agregados (parte polar), mientras que la parte aromática de la molécula apunte hacia el exterior de los mismos (parte no polar). A mayor magnificación (p. ej. micrografía **b**), se observan regiones con distinta densidad de agregación de la materia, es decir, núcleos bien definidos, rodeados de bordes consecutivos de tonalidades distintas, en una estructura de tipo núcleo-corteza. Tomando en cuenta la posibilidad planteada anteriormente de tener zonas de mayor polaridad en las capas exteriores de los autoensamblados en comparación con las zonas de menor polaridad en el interior de los mismos, junto con el tipo de estructura núcleo-corteza obtenida regularmente, se sugiere que las concentraciones bajas a las que se preparan las muestras analizadas favorecen procesos de autoensamblaje termodinámicamente controlado. En dicho caso, la presencia de efectos solvofóbicos por parte de la región de la molécula que contiene los grupos OH crearía un entorno de autoensamblaje favorable dentro de condiciones cercanas al equilibrio, gracias a la porción solvofílica correspondiente a la parte no polar de la misma.



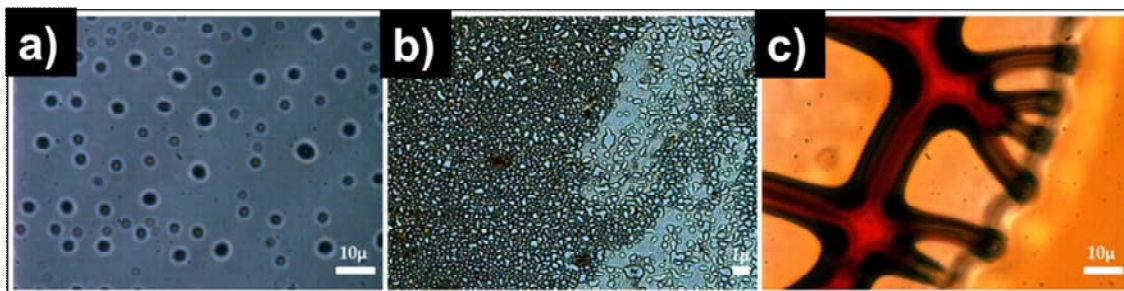
**Figura 7.** Resultados de evaluación por TEM del ligante **1** en  $\text{CHCl}_3$ .

#### 4.5.1.2. Evaluación por microscopía óptica (MO)

Al aumentar 100 veces la concentración del ligante **1** y estudiar el sistema mediante microscopía óptica, se observa coherencia entre los resultados obtenidos por TEM a bajas concentraciones, discutidos en el apartado 4.5.1.1 y los observados por MO a concentraciones mayores. En la **Fig. 8** se observa la presencia de autoensamblados densos, de formas regulares y tamaños homogéneamente distribuidos (micrografía **a**) con un diámetro promedio de  $2.4 \mu\text{m}$  y una desviación estándar de  $0.40 \mu\text{m}$  ( $N=75$ ). Sin embargo, también se observan zonas con una tendencia ligeramente diferente, ilustrada por la micrografía **b** en la cual se observan vesículas con mayor concentración de materia alrededor de cada partícula y menor densidad de materia autoensamblada en la parte central. Dichas zonas muestran a su vez vesículas autoensambladas entre sí, como resultado de una alta adhesividad en las superficies de cada una de las partículas. La micrografía **c** muestra por otro lado, un comportamiento significativamente diferente del observado anteriormente. En este último caso, se tienen sistemas autoensamblados consistentes en redes tipo fractal, rodeadas por zonas consistentes en películas delgadas con la coloración típica de la molécula **1** en disolución. Dichas redes están formadas aparentemente por fibras



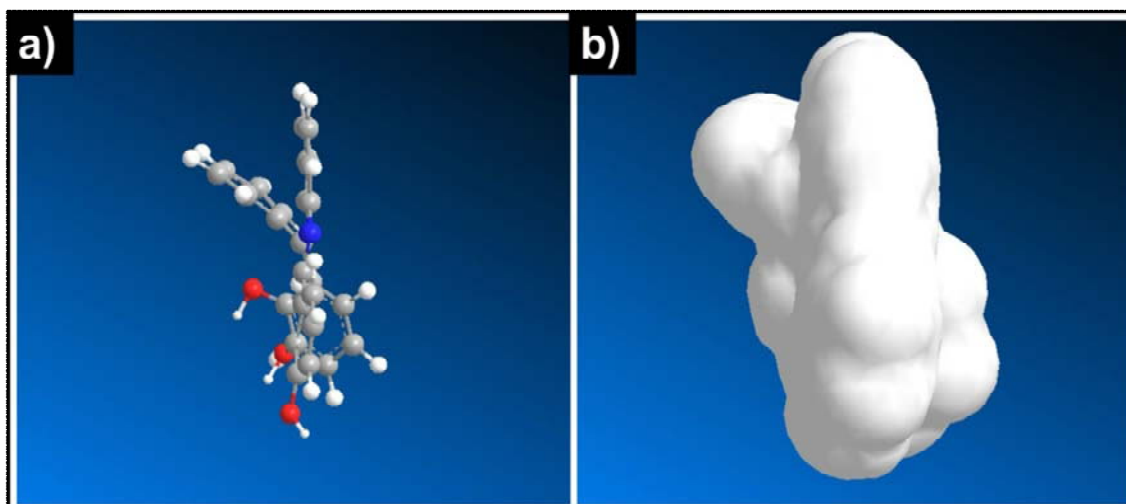
con grosores comprendidos entre 4  $\mu\text{m}$  y 13  $\mu\text{m}$ , y longitudes de hasta 15  $\mu\text{m}$ .



**Figura 8.** Resultados de evaluación por MO del ligante **1** en  $\text{CHCl}_3$ .

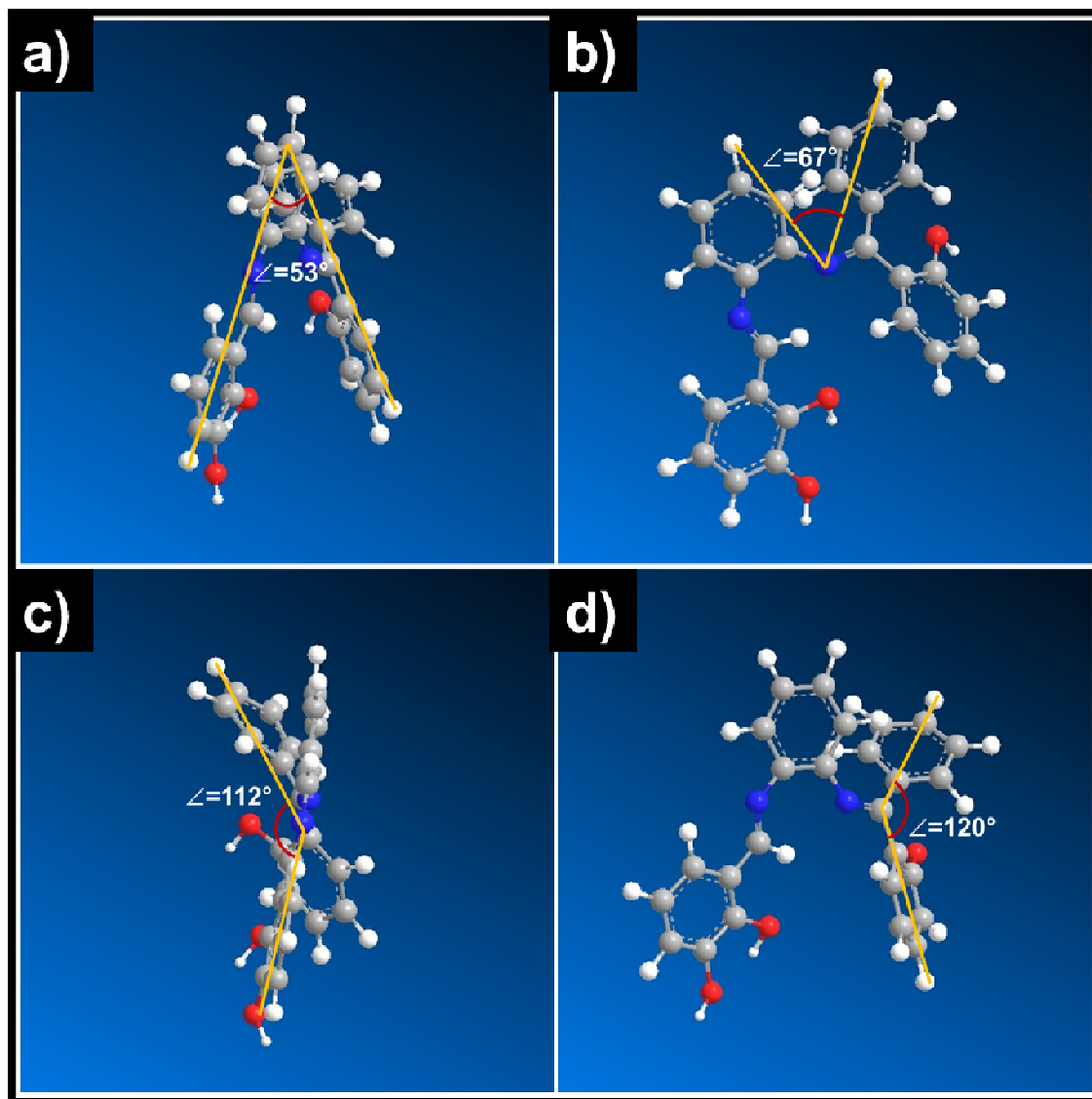
Es sabido que en un sistema supramolecular autoensamblado típico, el patrón geométrico de autoensamblaje termodinámicamente predominante tiene relación tanto con los grupos funcionales de las moléculas como con la geometría conformacional más estable de las mismas y su superficie de solvatación.<sup>40,41</sup> Es interesante que los ángulos de bifurcación de las ramificaciones observadas en la micrografía **c** son consistentes con los ángulos estimados mediante modelado molecular para la molécula **1** como se detalla a continuación.

Efectuando cálculos de minimización de energía y dinámica molecular empleando el campo de fuerza parametrizado MM2, mediante el programa Chem3D Pro 12.0, se determinó la conformación molecular de mínima energía y la superficie de solvatación para la molécula **1** (**Fig. 9**).



**Figura 9.** Simulación de ligante **1** mediante MM2, **a** representación simple, **b** representación de la superficie de solvatación de la molécula.

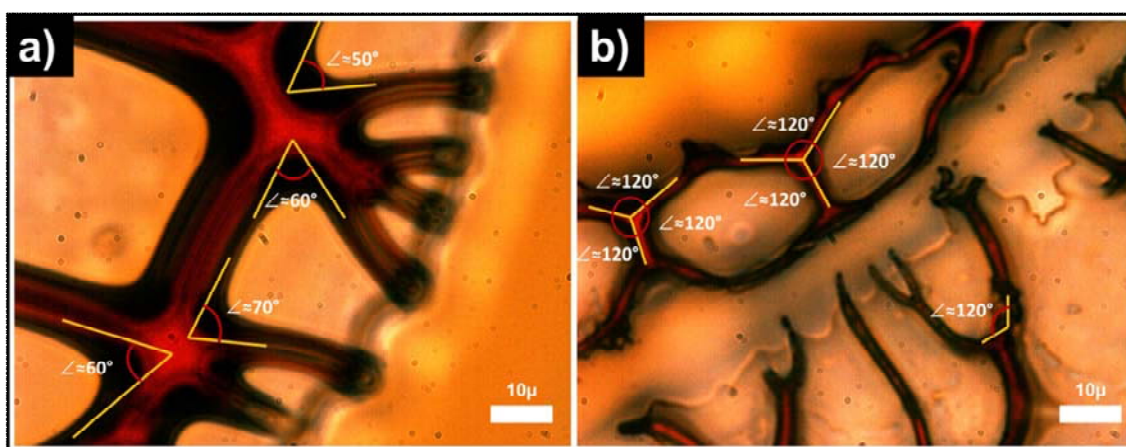
A partir de la estructura conteniendo la superficie de solvatación, se observan tres planos moleculares dispuestos angularmente entre sí. Dichos planos son resultado de las distintas porciones aromáticas incluidas en la molécula, la *o*-fenilendiamina, el anillo aromático *o*-dihidroxiado y los anillos aromáticos de la cetimina. En este sentido, los ángulos más representativos entre distintos grupos funcionales presentes en los planos mencionados (**Fig. 10**), resultan ser los siguientes:  $112^\circ$  entre el anillo aromático de la *o*-fenilendiamina y el anillo aromático *o*-dihidroxiado,  $53^\circ$  entre el anillo *o*-dihidroxiado y el anillo aromático hidroxiado del plano de la cetimina,  $120^\circ$  entre ambos anillos aromáticos del plano de la cetimina y,  $67^\circ$  entre el anillo aromático de la *o*-fenilendiamina y el fenilo simple del plano de la cetimina.



**Figura 10.** Ligante **1** visualizado desde distintas perspectivas y ángulos formados entre diversos grupos funcionales presentes en los planos moleculares, **a** anillo aromático del 2,3-dihidroxibenzaldehído y anillo aromático hidroxilado del plano de la cetimina, **b** anillo aromático de la o-fenilendiamina y anillo aromático simple del plano de la cetimina, **c** anillo aromático de la o-fenilendiamina y anillo aromático dihidroxilado, **d** ambos anillos aromáticos de la cetimina.

Al comparar los ángulos anteriormente mencionados con los ángulos de las bifurcaciones en las redes observadas en la microescala se puede observar interesantemente que existe una correlación aceptable entre ambos. El panel **a** de la **Fig. 11** presenta ángulos de bifurcación de

aproximadamente 50, 60 y 70°, valores semejantes a los ángulos medidos en la **Fig. 10**, paneles **a** y **b**. El análisis del panel **b**, **Fig. 11**, indica adicionalmente la tendencia a formar redes hexagonales con ángulos de bifurcación de 120°, coincidentes con los valores determinados para la **Fig. 10** paneles **c** y **d**. Lo anterior sugiere la existencia de cierto grado de organización de las moléculas en las ramificaciones, siguiendo un patrón geométrico de autoensamblaje regido potencialmente por los ángulos moleculares señalados.



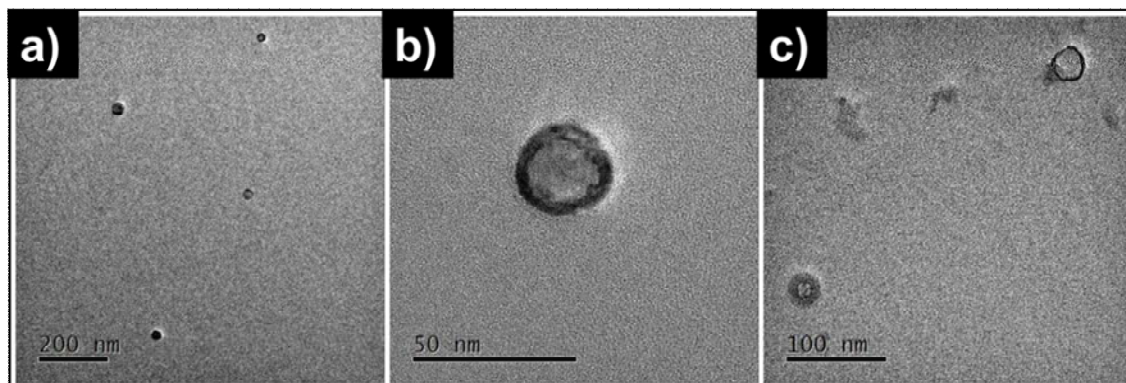
**Figura 11.** Ángulos de bifurcación en las ramificaciones de las redes observadas por MO, **a** corresponde a la micrografía **c** de la **Fig. 8** y **b** corresponde a otro fragmento de la red.

#### 4.5.2. Estudios de autoensamblaje para el ligante **1** en acetona

##### 4.5.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

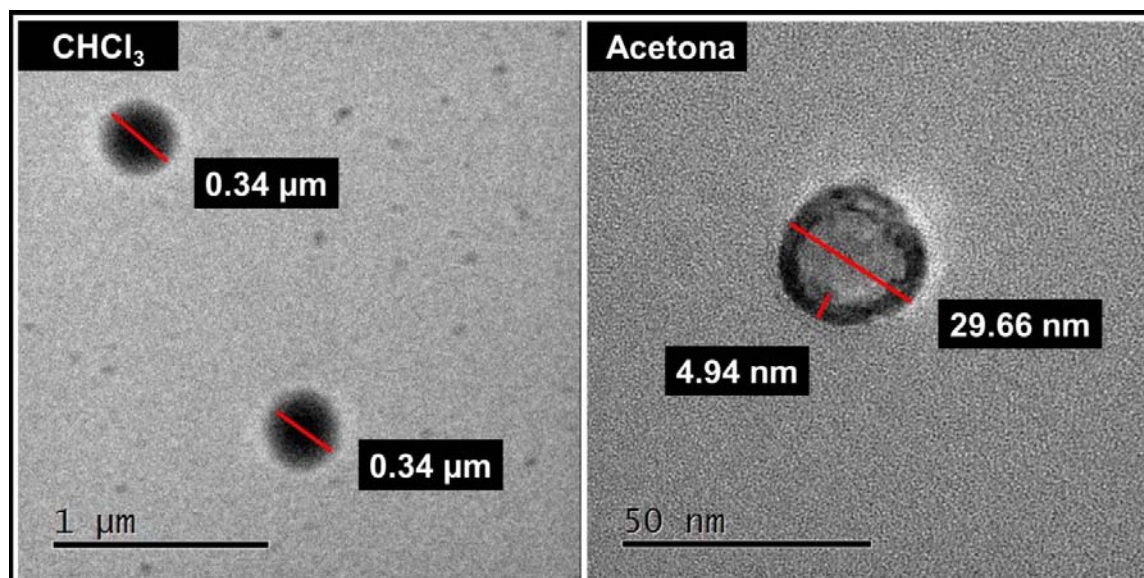
Aumentando la polaridad del medio al emplear acetona como disolvente (con una constante dieléctrica casi cuatro veces mayor a la del cloroformo, ver Apéndice), se observa la formación de autoensamblados en la nanoescala de menor tamaño con diámetros del orden de 30 nm (**Fig. 12**). Comparando el perfil geométrico de las mismas, existe una

disminución de tamaño de 10 veces con respecto a los agregados obtenidos en cloroformo.



**Figura 12.** Resultados de evaluación por TEM del ligante **1** en acetona.

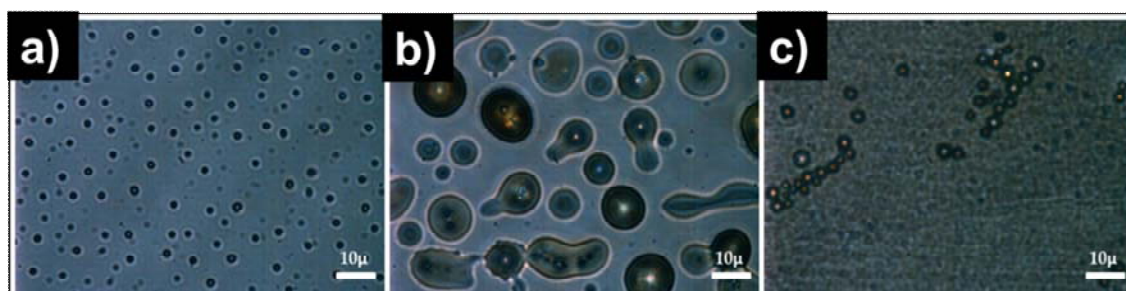
Adicionalmente, el perfil de autoensamblaje observado en la nanoescala es, al igual que para el ejemplo del cloroformo como disolvente, de tipo núcleo-corteza, con la peculiaridad de que en el caso de la acetona, los núcleos presentan una menor densidad de materia, mientras que las capas alcanzan grosores del orden de 5 nm en promedio (**Fig. 13**).



**Figura 13.** Imagen comparativa del tamaño de los autoensamblados, se observa una disminución de tamaño de aproximadamente 10 veces para los agregados observados en acetona con respecto a los observados en cloroformo.

#### 4.5.2.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de ligante **1** y observar el sistema mediante microscopía óptica (**Fig. 14**), se observa la presencia de autoensamblados de forma esférica que preservan el perfil de autoensamblaje núcleo-corteza anteriormente discutido en los apartados 4.5.1.1 y 4.5.2.1, con la peculiaridad de que la corteza favorece una aparente estabilización del tamaño de los agregados (micrografía **a**). Es importante destacar que en una gran porción de las superficies analizadas, dichos agregados poseen diámetros de  $1.6\ \mu\text{m}$  en promedio ( $N=90$ ), con una desviación estándar de  $0.22\ \mu\text{m}$ . Por otro lado, existen zonas que contienen autoensamblados irregulares con dimensiones de hasta  $15\ \mu\text{m}$  de diámetro que dan pie a agregados de menor tamaño mediante un proceso análogo a la división celular (micrografía **b**), en donde claramente se perciben sitios de invaginación provenientes de la partícula original. Por último, se observan autoensamblados con tendencia a adherirse entre sí dando lugar a diferentes partículas unidas en forma de cadena aleatoriamente distribuidas (micrografía **c**).

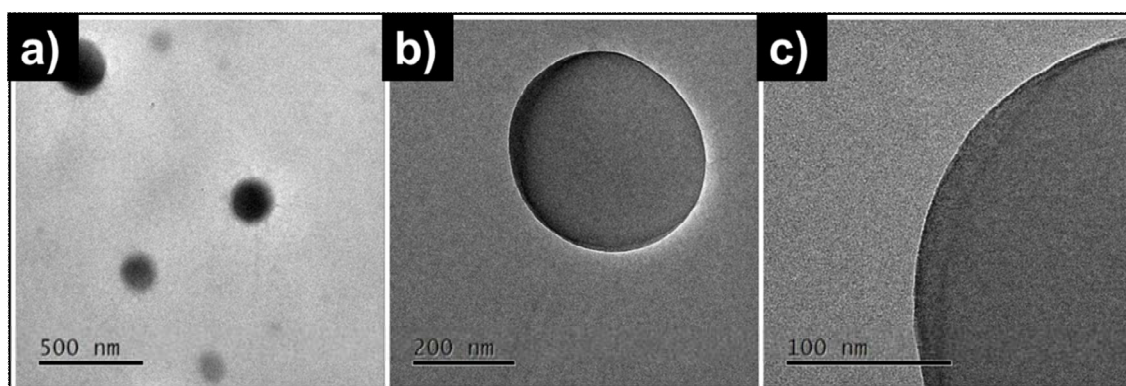


**Figura 14.** Resultados de evaluación por MO del ligante **1** en acetona.

### 4.5.3. Estudios de autoensamblaje para el ligante **1** en DMSO

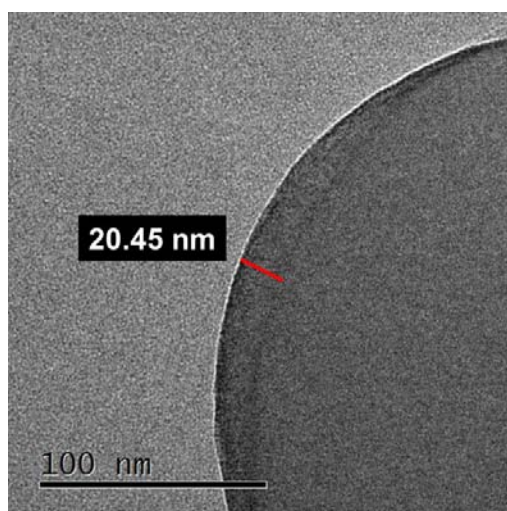
#### 4.5.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

El uso de DMSO como disolvente permite aumentar la polaridad del medio significativamente con respecto a los anteriores disolventes. El DMSO posee una constante dieléctrica más de dos veces mayor a la de la acetona, y cerca de diez veces mayor a la del cloroformo (ver Apéndice). En la **Fig. 15** se observan autoensamblados esféricos (micrografía **a**), de diámetros que oscilan entre 140 y 250 nm en los que los grupos OH del ligante muy probablemente se encuentran dirigidos mayoritariamente hacia el exterior de las partículas, mientras que la parte no polar de la molécula se deberá encontrar hacia el interior de los agregados.



**Figura 15.** Resultados de evaluación por TEM del ligante **1** en DMSO.

Análogamente a los ejemplos anteriormente discutidos, se observan autoensamblados de tipo núcleo-corteza (**Fig. 15** micrografías **b** y **c**) con un grosor de capa de aproximadamente 20 nm (**Fig. 16**).



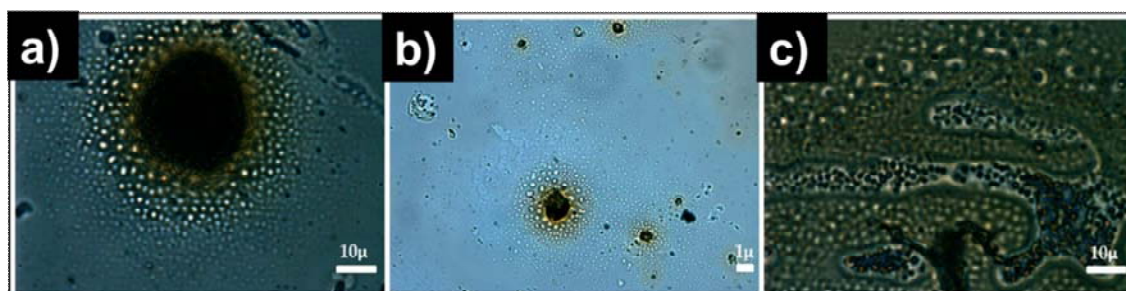
**Figura 16.** Grosor de capa de aproximadamente 20 nm para la micrografía **c**, **Fig. 15**.

#### 4.5.3.2. Evaluación por microscopía óptica

Los estudios de MO utilizando DMSO permiten observar el perfil de autoensamblaje del ligante **1** en la microescala, bajo concentraciones 100 veces mayores que la concentración empleada en los estudios por TEM. En las micrografías obtenidas (**Fig. 17**) se observan autoensamblados mucho más pequeños que los discutidos con anterioridad en el apartado 4.5.2.2. Dichos agregados presentan una aparente adhesividad entre sí, para dar lugar a aglomerados de mayor tamaño (micrografías **a** y **b**). De la misma manera, se observa una distribución homogénea de autoensamblados localizados en zonas particulares del área preparativa, especialmente en las regiones límite del área ocupada por la muestra líquida durante el proceso de evaporación. Tal comportamiento sugiere que la densidad de agregados y su homogeneidad en tamaño es muy probablemente función del patrón de evaporación del disolvente (micrografía **c**). Dado que la evaporación del DMSO es mucho más lenta que en los casos de los disolventes anteriores, la formación de los autoensamblados se debería



regir termodinámicamente, justificando así la presencia de agregados con un empaquetamiento más denso.



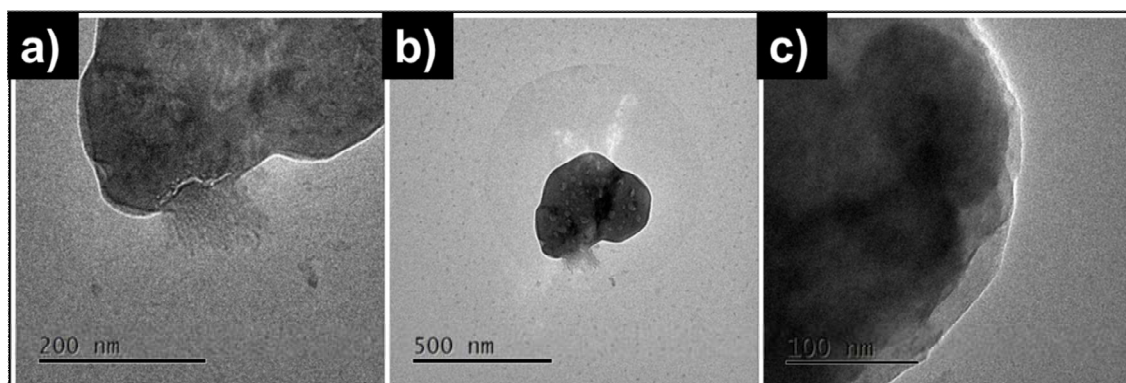
**Figura 17.** Resultados de evaluación por MO del ligante **1** en DMSO.

#### 4.6. Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante **2**

##### 4.6.1. Estudios de autoensamblaje para el ligante **2** en cloroformo

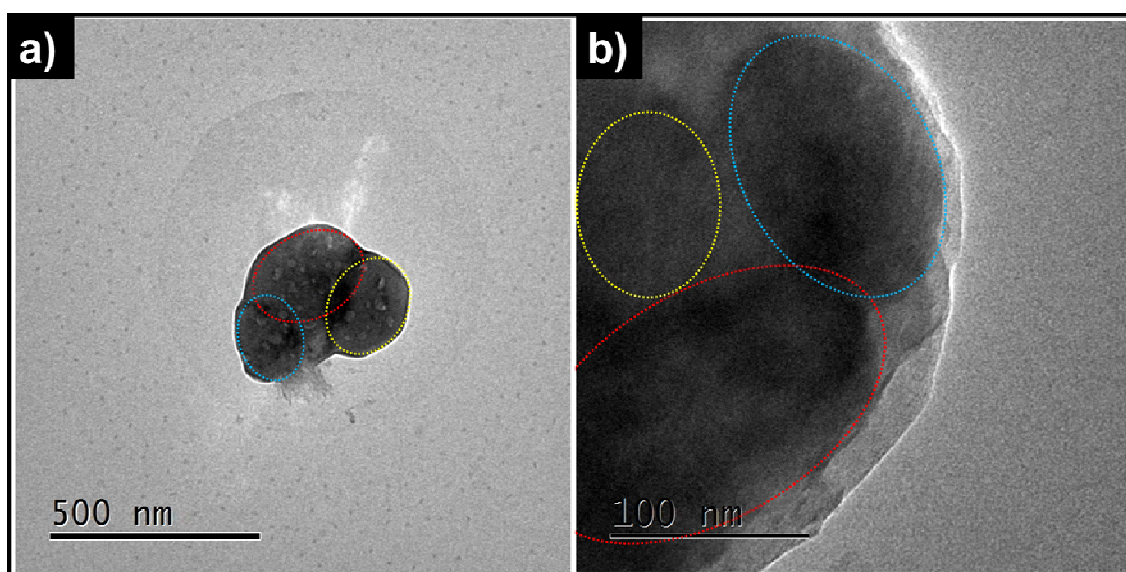
##### 4.6.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

Para el ligante **2** en cloroformo, observamos que la baja polaridad del medio favorece en la nanoescala la generación de autoensamblados ovoidales adheridos entre sí y en algunos casos, la adhesión de dichos autoensamblados mediante capas menos densas de ligante (**Fig. 18**).



**Figura 18.** Resultados de evaluación por TEM del ligante **2** en  $\text{CHCl}_3$ .

La amplificación de la micrografía **b** de la **Fig. 18** permite mostrar con mayor claridad que la partícula analizada consiste en tres partículas ovoidales de menor tamaño, unidas entre sí dentro de un aglomerado de mayor tamaño, de forma que este último posee límites bien definidos (**Fig. 19**). Resulta interesante mencionar que alrededor de la aglomeración de dichas partículas se puede apreciar la presencia de materia con una menor intensidad de tonalidad en forma esférica (panel **b**). Dicho comportamiento podría indicar un mecanismo de formación de los autoensamblados ovoidales mediado por la formación preliminar de vesículas de baja densidad, seguido de la consecuente condensación favorecida por el proceso de evaporación del disolvente usado.

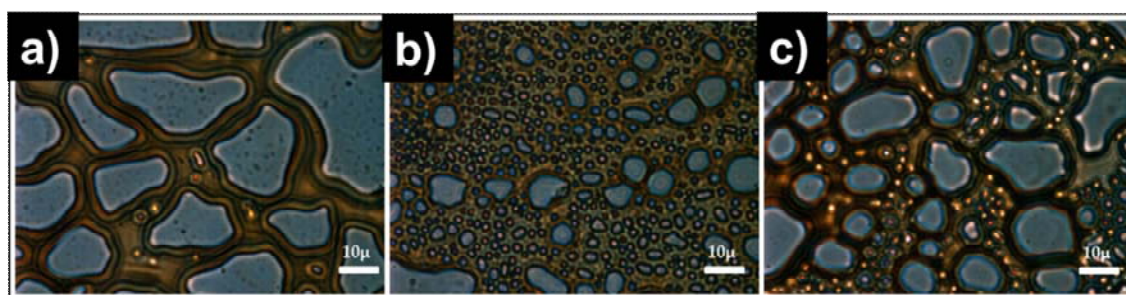


**Figura 19.** Autoensamblados ovoidales del ligante **2**.

#### 4.6.1.2. Evaluación por microscopía óptica

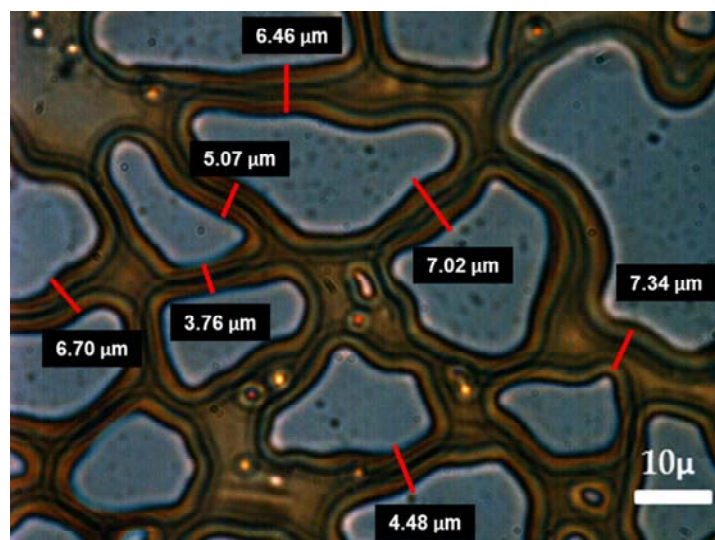
El ligante **2** en cloroformo muestra en la microescala un comportamiento francamente distinto al observado en la nanoescala. Las disoluciones del ligante **2** en concentraciones 100 veces mayores a las empleadas en los

estudios por TEM (**Fig. 20**) muestran la generación de redes regulares formadas por material autoensamblado (micrografía **a**). La forma geométrica de las zonas cubiertas por la red no siguen ningún patrón predominante, no obstante, en ciertos casos se observan zonas huecas con formas ovoidales (micrografías **b** y **c**). Es importante mencionar que tales redes cubren grandes áreas sobre la superficie preparativa, alcanzando dimensiones de hasta 400x300  $\mu\text{m}$ . Se espera que el mecanismo de formación de redes sea controlado por la cinética de la evaporación del disolvente mientras que la formación de huecos se deba a la presencia de sitios de inestabilidad que permiten la nucleación de áreas vacías.



**Figura 20.** Resultados de evaluación por MO del ligante **2** en  $\text{CHCl}_3$ .

La **Fig. 21** muestra algunos de los grosores de fibra medidos para la red observada en la micrografía **a** de la **Fig. 20**. El análisis correspondiente demuestra que se tiene de forma general un grosor de fibra promedio de 5.1  $\mu\text{m}$  con una desviación estándar de 1.28  $\mu\text{m}$  (N=16).



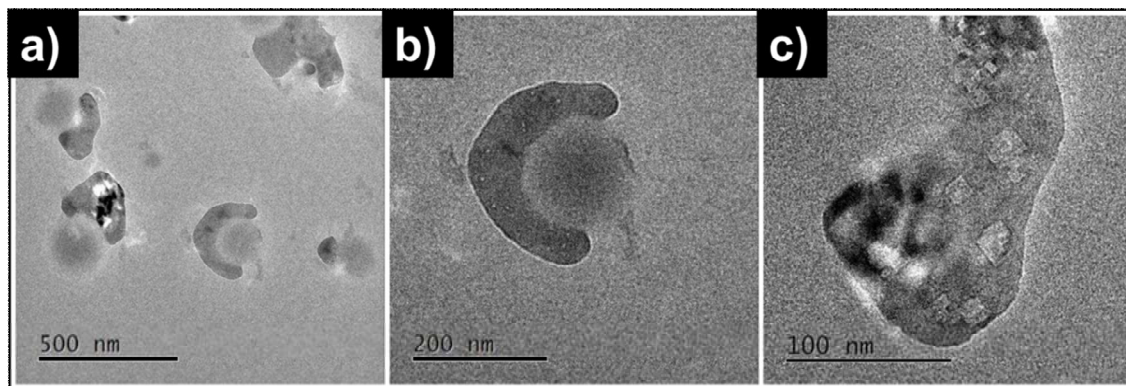
**Figura 21.** Ampliación de micrografía **a** de la **Fig. 20** y medición de grosor de fibra.

#### 4.6.2. Estudios de autoensamblaje para el ligante **2** en acetona

##### 4.6.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

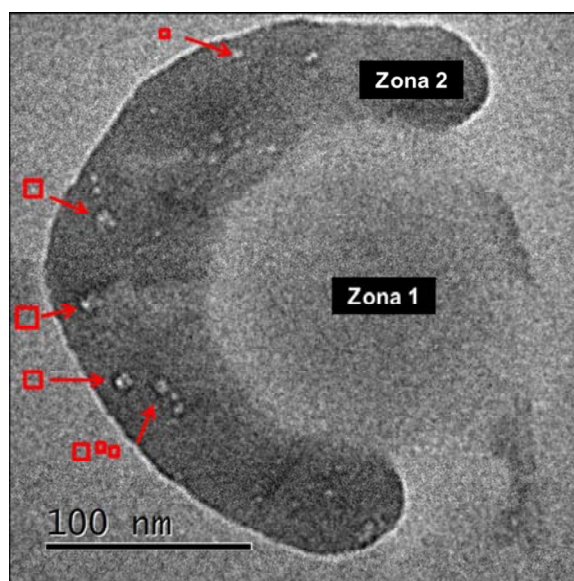
El uso de acetona permite aumentar la polaridad del medio en comparación con los casos estudiados en cloroformo. En este caso, los autoensamblados observados en la nanoescala por TEM (**Fig. 22**) muestran una riqueza de arquitecturas con algunas particularidades. Por un lado se tienen agregados esféricos con bordes difusos rodeados por agregados que cubren parcialmente el diámetro de los anteriores con bordes definidos (micrografías **a-b**). Por otro lado, dentro de estos últimos, se observa la presencia de nanocristales de tipo aparentemente cúbico con aristas del orden de 10 nm (micrografía **c**). Estos tipos de agregados se deben muy probablemente a la simetría del ligante **2**, la cual es análoga a la simetría de, por ejemplo, una molécula de agua (grupo puntual  $C_{2v}$ ). Se espera que la simetría de la molécula favorezca a su vez la formación de cristales de simetría compatible con el grupo

puntual del ligante y a su vez, brinda oportunidades de formación de agregados esféricos mediante una distribución molecular muy probablemente de tipo radial en 3 dimensiones.



**Figura 22.** Resultados de evaluación por TEM del ligante **2** en acetona.

La **Fig. 23** ilustra los tres tipos de agregados observados en los estudios por TEM para el ligante **2** en acetona. Los cristales cúbicos presentes en la zona 2 son indicio de que los procesos de agregación de la materia se encuentran controlados por medio de procesos termodinámicos mientras que la zona 1, al tratarse de una modalidad de autoensamblaje de tipo esférico, muy probablemente siga una ruta cinéticamente controlada, resultando además, en una escasa definición de bordes.

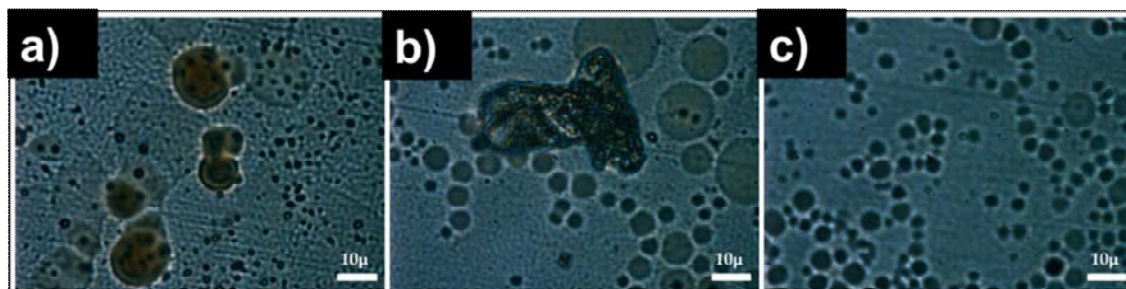


**Figura 23.** Análisis de ligante **2** por zonas.

#### 4.6.2.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de ligante **2** y estudiar el sistema mediante microscopía óptica (**Fig. 24**), se observa la preservación de autoensamblados esféricos sin la presencia de otro tipo de geometría (micrografía **a**). En este caso, los autoensamblados tienden a aglomerarse entre sí, siendo este efecto más evidente en las micrografías **b** y **c**. Dicho efecto se debe muy posiblemente a la alta adhesividad superficial entre cada una de las partículas individuales. La preservación de esferas pese a la adhesión mostrada probablemente sea soportada por el tipo de simetría del compuesto, de tal manera que las moléculas se podrían encontrar orientadas radialmente con respecto al centro de las microesferas. La adhesividad observada sugiere que en efecto, un tipo de orientación molecular radial con respecto a cada agregado de lugar a interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos OH dispuestos al exterior de distintos autoensamblados. De forma destacada se puede mencionar que las microesferas adheridas entre sí pueden llegar a dar lugar a la alineación consecutiva de varias

de ellas, lo cual abre la posibilidad de controlar selectivamente los patrones de autoensamblaje en dos dimensiones.

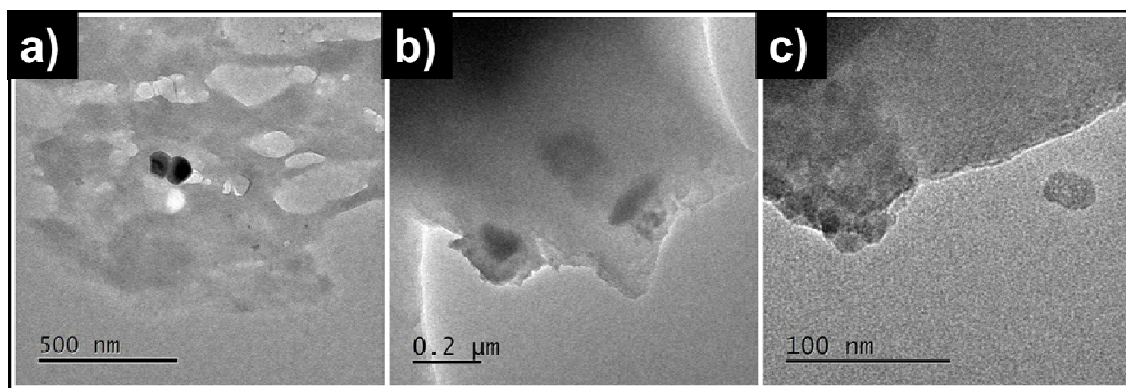


**Figura 24.** Resultados de evaluación por MO del ligante **2** en acetona.

#### 4.6.3. Estudios de autoensamblaje para el ligante **2** en DMSO

##### 4.6.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

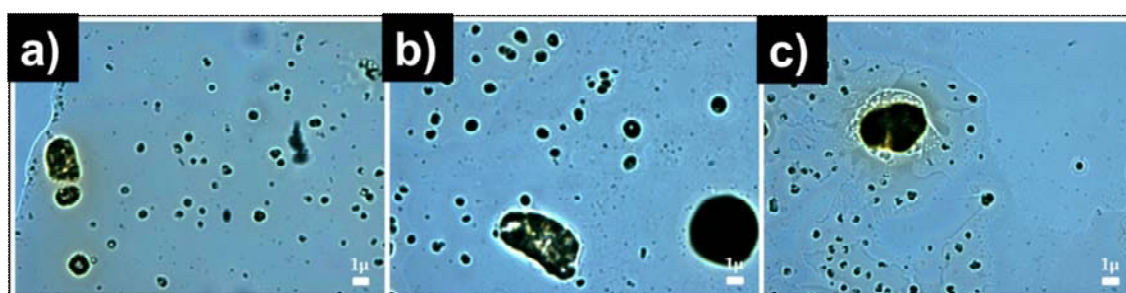
Un aumento en la polaridad del medio empleando DMSO (**Fig. 25**) permite observar en la nanoescala la presencia de autoensamblados pequeños (aprox. 100 nm de diámetro) con una alta intensidad de tonalidad (micrografía **a**), así como también una acumulación irregular de materia alrededor de las anteriores (micrografías **b** y **c**). En este caso no se observa la formación de nanocristales como los observados en cloroformo, posiblemente debido a un efecto disruptivo por parte del DMSO sobre los patrones de cristalización.



**Figura 25.** Resultados de evaluación por TEM del ligante **2** en DMSO.

#### 4.6.3.2. Evaluación por microscopía óptica

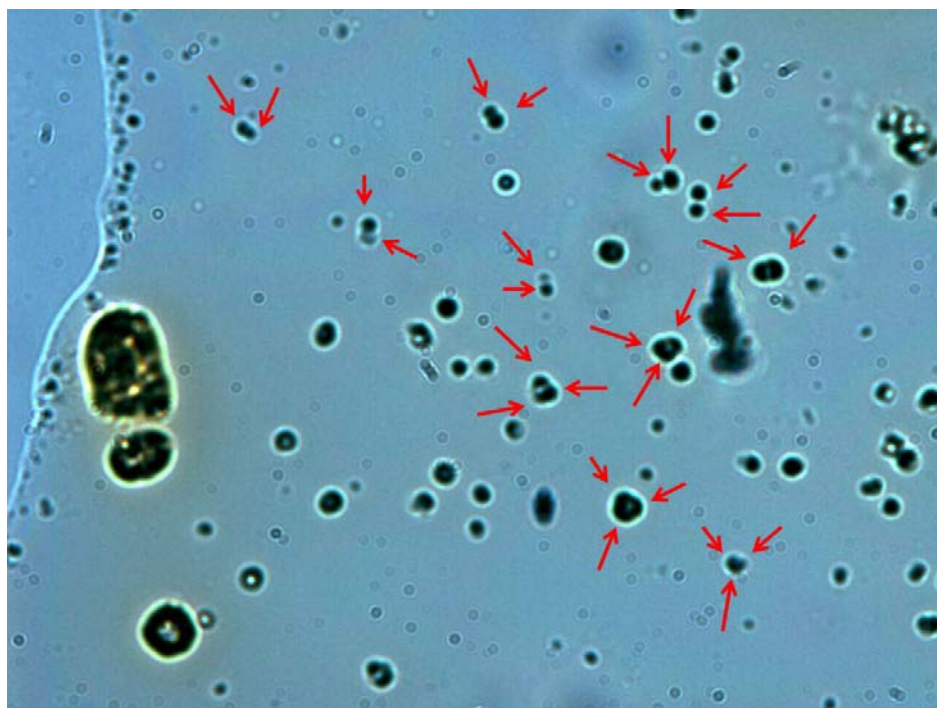
Al aumentar 100 veces la concentración de ligante **2** y estudiar el sistema mediante microscopía óptica, se observa la presencia de partículas pequeñas y de alta densidad de materia autoensamblada (**Fig. 26**). En comparación con las muestras preparadas a partir de los otros dos disolventes, la dramática reducción del tamaño de partículas autoensambladas indica un efecto de desestabilización por parte del DMSO sobre las partículas formadas. Esto se debe a que el DMSO además de ser un disolvente altamente polar, es un agente conocido por sus capacidades disruptivas hacia puentes de hidrógeno.



**Figura 26.** Resultados de evaluación por MO del ligante **2** en DMSO.



Sin embargo, es relevante destacar que a pesar de la reducción en tamaño de partícula a causa del disolvente usado, se pueden observar grados superiores de autoensamblaje selectivo entre distintas partículas. En dicho caso, se pueden observar partículas adheridas entre sí mayoritariamente en pares y en algunos casos, incluso la aglomeración de hasta tres partículas (ver **Fig. 27**).



**Figura 27.** Aglomeración de partículas de ligante **2** en DMSO. Las flechas indican la posición de partículas adheridas entre sí.

#### 4.7. Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo **3**

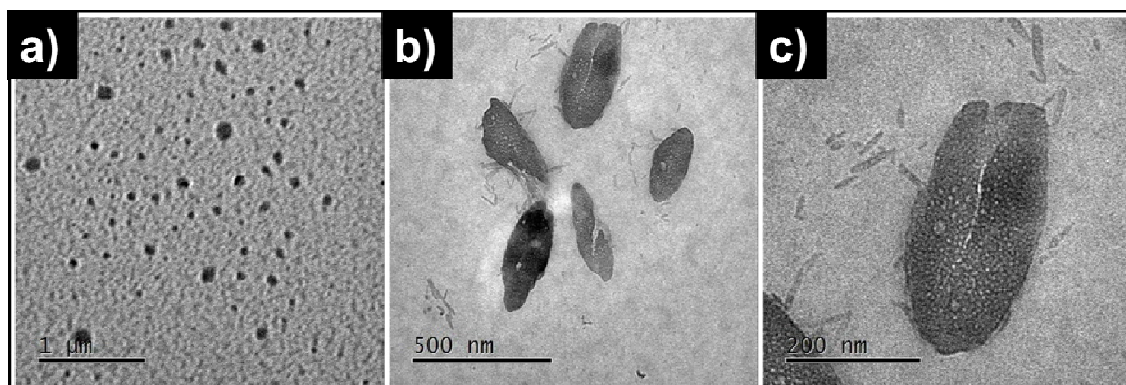
##### 4.7.1. Estudios de autoensamblaje para el complejo **3** en mezcla de cloroformo y DMSO 1:9

La baja solubilidad del complejo **3** en cloroformo impide llevar a cabo los estudios de autoensamblaje en dicho disolvente por lo cual es necesario partir de una mezcla que garantice la disolución del complejo a la vez que permita estudiar la influencia de la polaridad del medio en el

autoensamblaje del compuesto. En este caso, se encontró que una mezcla cloroformo:DMSO en proporción 1:9 v/v permite cumplir con los requisitos anteriormente mencionados.

#### 4.7.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

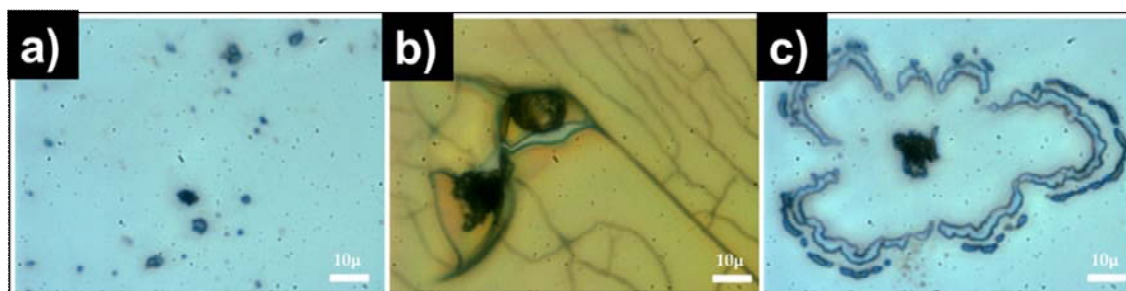
Para el compuesto **3**, se observa que una disminución en la polaridad del medio ocasiona un cambio drástico de morfología en los autoensamblados con respecto a su ligante de partida (ligante **1**). En la **Fig. 28** se observa la formación de agregados anisotrópicos y fenómenos de cristalización en la nanoescala (micrografía **a**). Los agregados poseen una forma cuasielíptica con sitios locales de discontinuidad (micrografía **b**). Alrededor de dichos agregados encontramos estructuras aparentemente cristalinas con relaciones longitud:ancho hasta del orden de 9 (micrografía **c**), lo cual sugiere que los agregados de mayor tamaño probablemente se formen por empaquetamiento colineal de nanocristales.



**Figura 28.** Resultados de evaluación por TEM del complejo **3** en una mezcla de disolventes  $\text{CHCl}_3$  y DMSO en proporción 1:9 v/v.

#### 4.7.1.2. Evaluación por microscopía óptica

Al estudiar mediante microscopía óptica (**Fig. 29**) muestras preparadas con el complejo **3** a una concentración 100 veces mayor a la usada para los estudios por TEM, se observa la presencia de agregados de forma irregular (micrografía **a**) mientras que predomina la formación de películas delgadas de material autoensamblado sobre el vidrio de los portaobjetos (micrografías **b** y **c**). Dichas películas delgadas se forman con un grosor aparentemente homogéneo, tal y como puede apreciarse gracias a la similar intensidad del color de las películas sobre el campo analizado. El comportamiento de los autoensamblados irregulares con respecto a la morfología inmediata contigua en la película delgada (micrografía **c**) sugiere un mecanismo de formación en el que el factor dominante es la atracción de materia hacia éstos durante el proceso evaporativo, generando estrés irregular que a su vez, provoca la ruptura y propagación de grietas sobre la película de material, mientras que las grietas se encuentran radialmente opuestas a la ubicación de dichos autoensamblados.



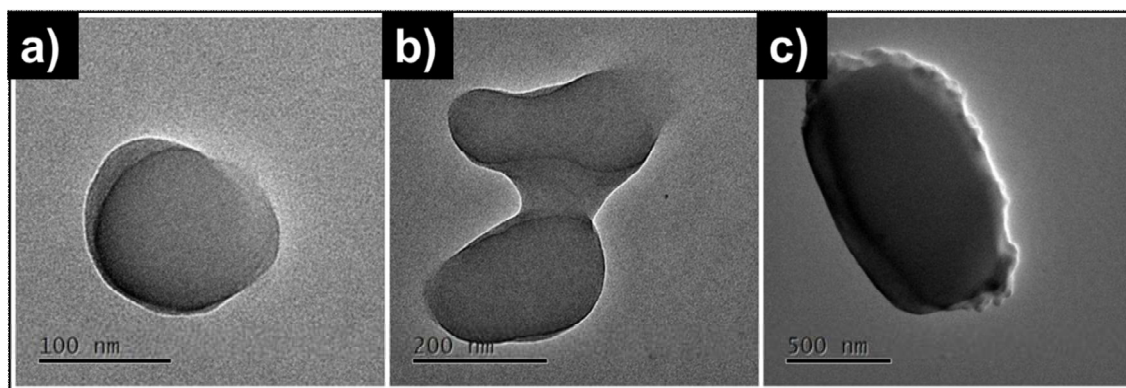
**Figura 29.** Resultados de evaluación por MO del complejo **3** en la mezcla de disolventes  $\text{CHCl}_3$  y DMSO en proporción 1:9 v/v.

#### 4.7.2. Estudios de autoensamblaje para el complejo **3** en mezcla de acetona y DMSO 1:9

La baja solubilidad del complejo **3** en acetona impide llevar a cabo los estudios de autoensamblaje en dicho disolvente por lo cual se parte de una mezcla que garantice la disolución del complejo a la vez que permita estudiar la influencia de la polaridad en el autoensamblaje del complejo. En este caso, se encontró que una mezcla acetona:DMSO en proporción 1:9 v/v permite cumplir con los requisitos mencionados anteriormente.

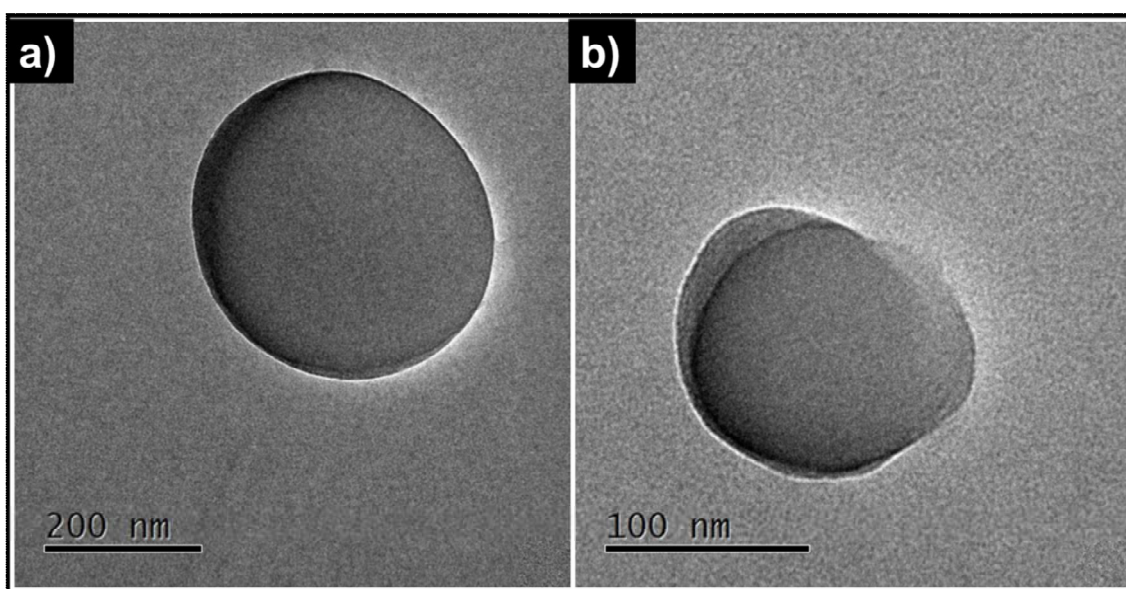
##### 4.7.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

Al emplear la mezcla de disolventes acetona:DMSO 1:9 v/v y analizar mediante TEM disoluciones del compuesto **3** preparadas en dicho medio (**Fig. 30**), se observa la formación de autoensamblados ovoidales (micrografía **a**). Dada la mayor polaridad de la mezcla acetona:DMSO con respecto a la mezcla cloroformo:DMSO utilizada en la sección 4.7.1, existe la posibilidad de que en los autoensamblados observados, el grupo OH libre del complejo **3** se encuentre en mayor grado orientado hacia el exterior de los agregados, y por consiguiente, la parte menos polar de la molécula (más solvofóbica) esté orientada al interior de los mismos dando lugar a bordes definidos. La posición del grupo OH de las moléculas de **3** permitiría entonces la adhesión de ciertos autoensamblados por medio de puentes de hidrógeno no comprometidos por el medio, tal y como se observa en la micrografía **b** y facilitaría a su vez la superposición de autoensamblados (micrografía **c**).



**Figura 30.** Resultados de evaluación por TEM del complejo **3** en una mezcla de disolventes acetona y DMSO 1:9 v/v.

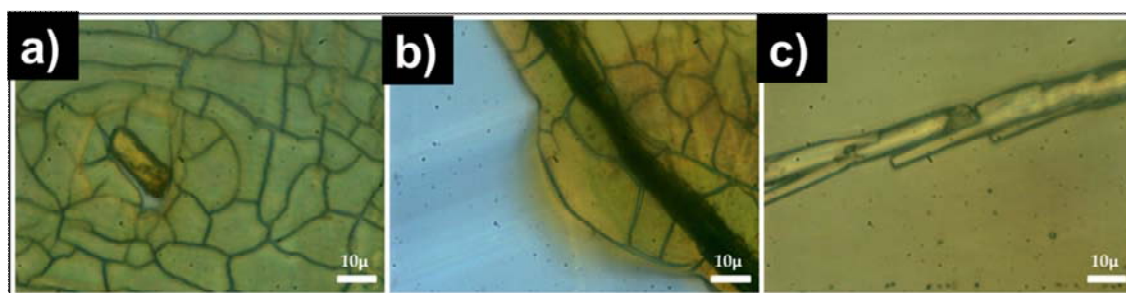
Es interesante hacer notar que los autoensamblados observados para el complejo **3** en la mezcla de acetona:DMSO resultan similares a los observados en la nanoescala para el ligante **1** en DMSO (ver **Fig. 31**). Esto sugiere que podría existir alguna relación entre el tipo de estructura observada por autoensamblaje en dicha escala y la posición del grupo OH libre presente en ambas moléculas.



**Figura 31.** Imagen comparativa de **a** ligante **1** en DMSO y **b** complejo **3** en mezcla de disolventes acetona y DMSO 1:9 v/v.

#### 4.7.2.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de complejo **3** y observar el sistema mediante microscopía óptica (**Fig. 32**), se observa de nuevo la formación de una película delgada de grosor aparentemente homogéneo, si se toma en cuenta la uniformidad en la intensidad del color observado en las áreas recubiertas (micrografías **a** y **b**). Debido a la existencia de un grupo OH libre en la estructura de **3**, y a que el vidrio utilizado como soporte es un material hidrofílico, existe una alta probabilidad de que en dicha película delgada, las moléculas se encuentren interactuando con el sustrato mediante la porción hidroxilo. Asimismo, se observa la formación de microcristales largos y delgados (micrografía **c**) anisotrópicamente unidos entre sí, lo cual podría guardar relación con la baja simetría del bloque constructor y con la presencia del grupo OH libre.



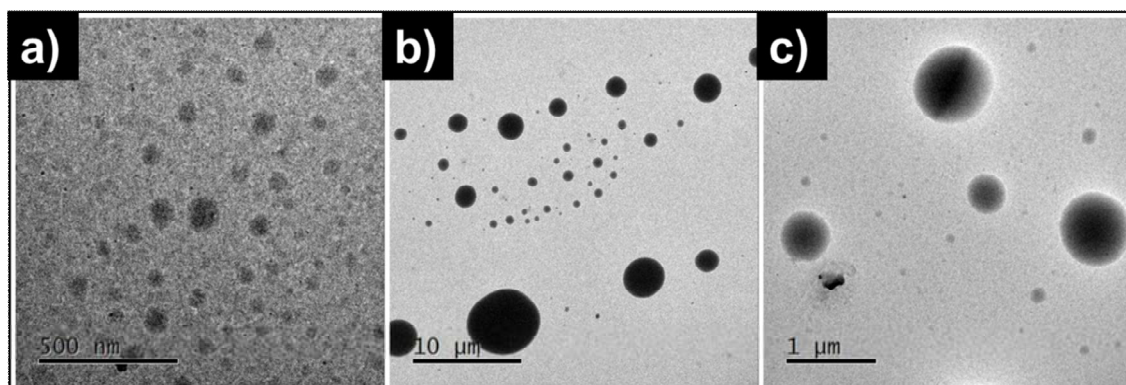
**Figura 32.** Resultados de evaluación por MO del complejo **3** en la mezcla de disolventes acetona y DMSO 1:9 v/v.

#### 4.7.3. Estudios de autoensamblaje para el complejo **3** en DMSO

##### 4.7.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

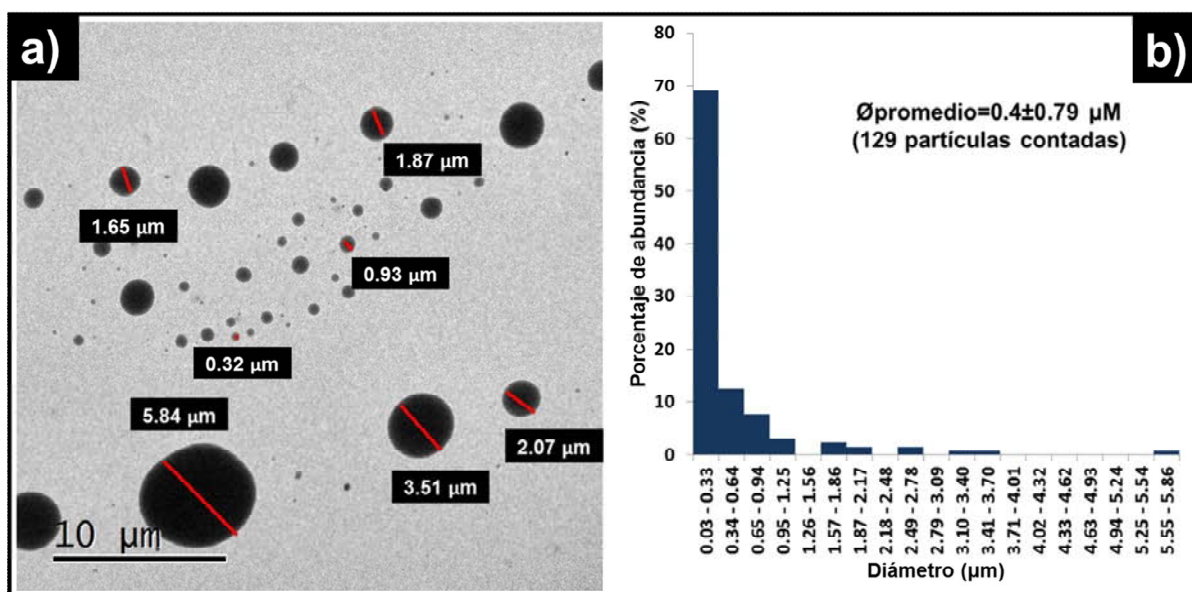
Empleando únicamente DMSO como disolvente, se observa la presencia de autoensamblados geoméricamente homogéneos aparentemente esféricos de bordes definidos, muy probablemente formados gracias a la

mayor inhibición de puentes de hidrógeno por parte del medio usado (**Fig. 33**).



**Figura 33.** Resultados de evaluación por TEM del complejo **3** en DMSO.

Las estructuras esféricas se presentan con distintos diámetros (**Fig.34**), que van aproximadamente de los 34 nm a los 6 μm (ver panel **a**), pero sin seguir un patrón de distribución gaussiana en tamaño (panel **b**). Destaca en el análisis gráfico de los datos la presencia de una moda correspondiente al intervalo de 30 a 330 nm. Es interesante que más del 80% de las partículas medidas poseen diámetros menores a 640 nm, lo cual demuestra que el complejo **3** ve favorecida la formación de partículas discretas de tamaños comprendidos mayoritariamente en la nanoescala.

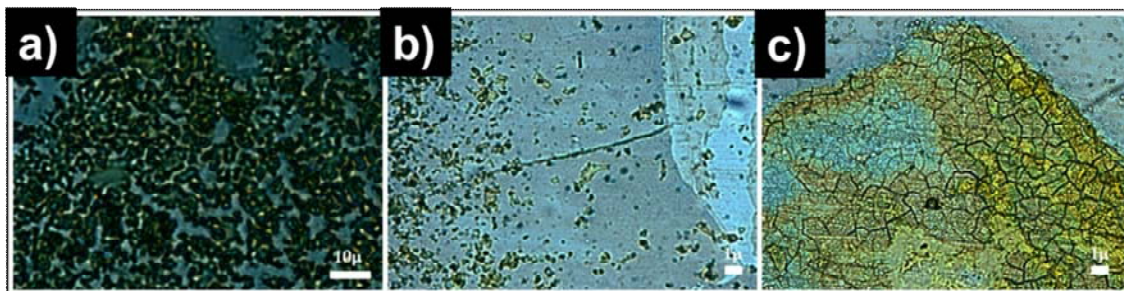


**Figura 34.** Autoensamblados esféricos de diámetro variable del complejo **3** en DMSO, **a** imagen de TEM mostrando ejemplos con algunos diámetros determinados, **b** histograma de distribución porcentual de partículas medidas (N=129).

#### 4.7.3.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de complejo **3** y analizar la muestra mediante MO (**Fig. 35**), se aprecian los autoensamblados esféricos de distinto tamaño observados previamente en el estudio por TEM (micrografías **a** y **b**). También se puede observar la formación de una película delgada poco estable, con una gran cantidad de grietas distribuidas sobre la misma (micrografía **c**) a manera de teselado irregular. Debido a la naturaleza del disolvente usado, existe una alta probabilidad de que tal comportamiento sea resultado de la disrupción de los puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo libre de la molécula y el vidrio utilizado como soporte, con lo cual se inhibiría la afinidad de la película delgada de complejo hacia la superficie hidrofílica empleada.





**Figura 35.** Resultados de evaluación por MO del complejo **3** en DMSO.

#### 4.8. Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo **4**

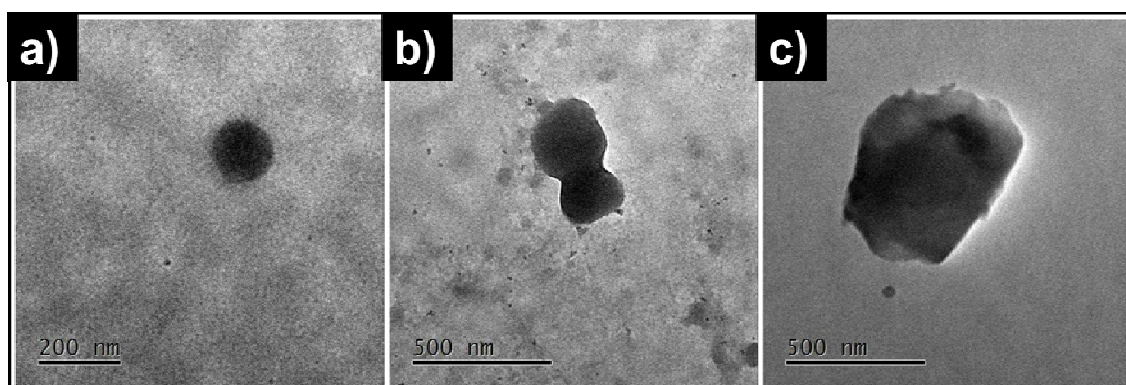
##### 4.8.1. Estudios de autoensamblaje para el complejo **4** en mezcla de cloroformo y DMSO 1:9

La baja solubilidad del complejo **4** en cloroformo impide llevar a cabo los estudios de autoensamblaje en dicho disolvente por lo cual se parte de una mezcla que garantice la disolución del complejo a la vez que permita estudiar la influencia de la polaridad en el autoensamblaje del complejo. En este caso, se encontró que una mezcla cloroformo:DMSO en proporción 1:9 v/v permite cumplir con los requisitos mencionados anteriormente.

##### 4.8.1.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

Para el compuesto **4**, se observa que el efecto de la coordinación del centro metálico sobre el ligante **2** da como resultado morfologías distintas en la mezcla cloroformo:DMSO a las observadas para el mismo ligante libre en cloroformo puro (**Fig. 36**). Los estudios muestran autoensamblados sin geometría definida, predominando formas ovoidales y amorfas en la nanoescala (micrografías **a** y **b**). Tomando en cuenta que el complejo **4** se encuentra en este caso disuelto en un medio menos polar que el DMSO puro, se puede suponer que las

porciones solvofóbicas de la molécula jugarán un papel clave en la estabilización interior de las partículas observadas. No obstante, el hecho de que el DMSO posee también propiedades inhibitorias de la presencia de puentes de hidrógeno podría explicar a su vez la irregularidad en la forma de los agregados (micrografía **c**).

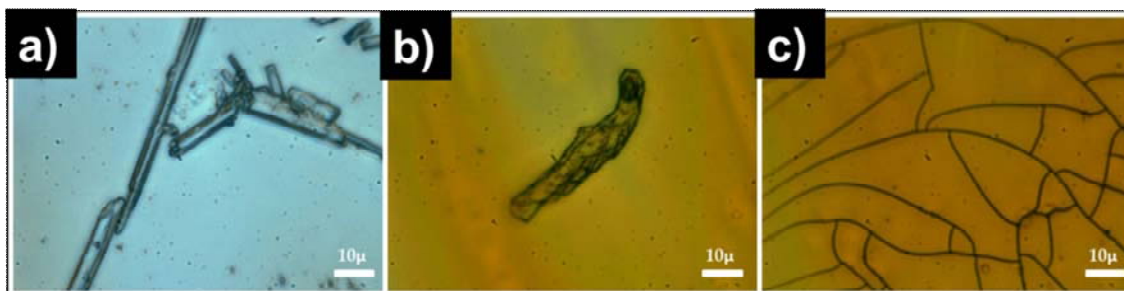


**Figura 36.** Resultados de evaluación por TEM del complejo **4** en una mezcla de disolventes  $\text{CHCl}_3$  y DMSO 1:9 v/v.

#### 4.8.1.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de complejo **4** y observar el sistema mediante microscopía óptica, se observa la formación de cristales en la microescala (**Fig. 37**). Los cristales observados presentan una alta relación de aspecto, siendo considerablemente delgados (de 2.4 a 4.4  $\mu\text{m}$ ) y con longitudes de hasta 58  $\mu\text{m}$  (micrografías **a** y **b**). De igual manera, en gran parte del área analizada se observa la presencia de películas delgadas bastante homogéneas, con la ocasional formación de grietas, como resultado del proceso de evaporación de disolvente (micrografías **b** y **c**). Este hecho resulta particularmente interesante ya que a pesar de que el DMSO es un agente inhibidor de puentes de hidrógeno, la presencia de películas homogéneas es un indicativo de cierto grado de afinidad entre el compuesto **4** y la superficie hidrofílica del vidrio empleado como soporte. Dicha afinidad debería ser gobernada

por interacciones favorables entre la superficie de silicato y al menos uno de los grupos OH libres presentes en la molécula.



**Figura 37.** Resultados de evaluación por MO del complejo **4** en la mezcla de disolventes  $\text{CHCl}_3$  y DMSO 1:9 v/v.

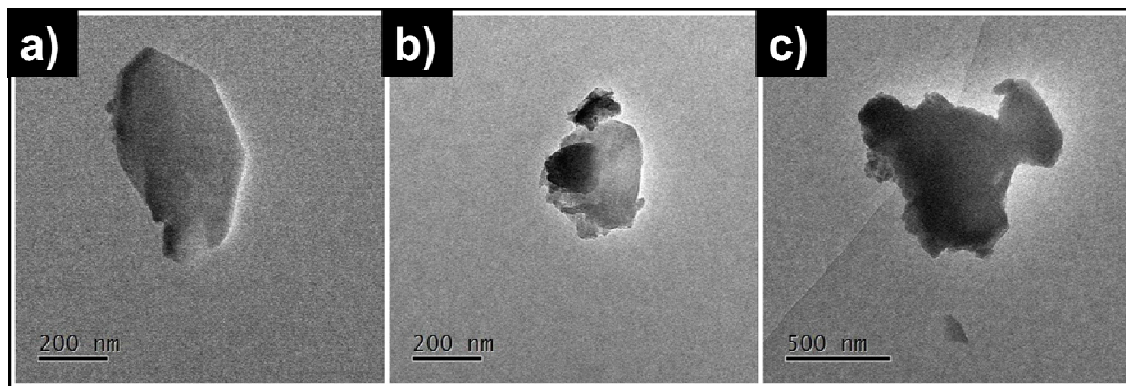
#### 4.8.2. Estudios de autoensamblaje para el complejo **4** en mezcla de acetona y DMSO 1:9

La baja solubilidad del complejo **4** en acetona impide llevar a cabo los estudios de autoensamblaje en dicho disolvente, por lo cual se parte de una mezcla que garantice la disolución del complejo a la vez que permita estudiar la influencia de la polaridad en el autoensamblaje del complejo. En este caso, se encontró que una mezcla acetona:DMSO en proporción 1:9 v/v permite cumplir con los requisitos mencionados anteriormente.

##### 4.8.2.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

El uso de la mezcla de disolventes acetona:DMSO 1:9 v/v en la preparación de disoluciones del compuesto **4** permite la obtención de autoensamblados de dos tipos (**Fig. 38**). Por un lado, se observan nanocristales de aproximadamente 300 nm de grosor y hasta 600 nm de largo (micrografías **a** y **b**), mientras que por otra parte, se obtienen también agregados relativamente amorfos (micrografía **c**). Es importante destacar que el efecto de formación de nanocristales

observado en este caso es similar al observado en la nanoescala para el ligante **2** en acetona, lo cual podría ser originado por la alta simetría del complejo **4**.

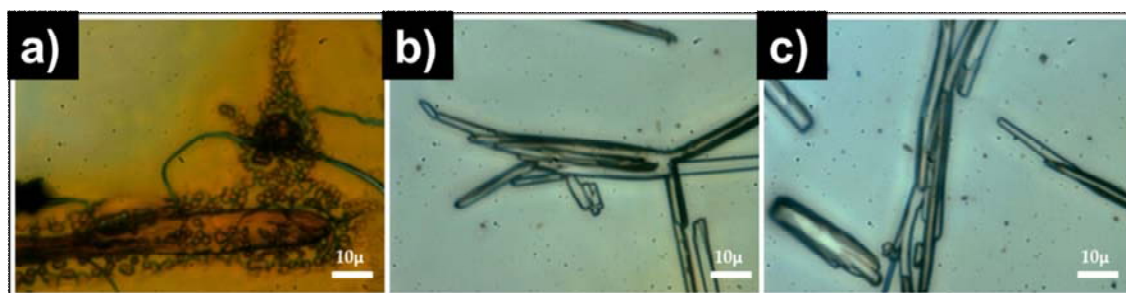


**Figura 38.** Resultados de evaluación por TEM del complejo **4** en la mezcla de disolventes acetona y DMSO 1:9 v/v.

#### 4.8.2.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de complejo **4** en la mezcla de disolventes acetona:DMSO y estudiar el sistema mediante microscopía óptica (**Fig. 39**), se observa la presencia de una película delgada de grosor aparentemente homogéneo (micrografía **a**), junto con partículas esféricas de aproximadamente  $1.5\ \mu\text{m}$  de diámetro, así como también una menor cantidad de grietas en comparación con los casos analizados en cloroformo:DMSO de la sección 4.8.1. La existencia de una película formada sobre la superficie del portaobjetos es un indicativo de afinidad entre el compuesto **4** y el vidrio hidrofílico utilizado. Tal afinidad es muy probablemente se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del complejo y la superficie de silicato del portaobjetos, mientras que la menor cantidad de grietas observadas con respecto a las obtenidas en el apartado 4.8.1.2 indica una mayor robustez relativa en la estructura de dicha película. La mayor estabilidad observada en la película delgada formada sugiere que existen fuerzas intermoleculares

entre las moléculas de **4** que estabilizan el sistema de manera global, siendo una posibilidad la interacción de los anillos aromáticos de distintas moléculas vía apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Al mismo tiempo se observa la formación de cristales con relaciones de aspecto largo:ancho bastante altas (superiores a 30), con longitudes de hasta 49  $\mu\text{m}$  y grosores de 1  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$  (micrografías **b** y **c**).

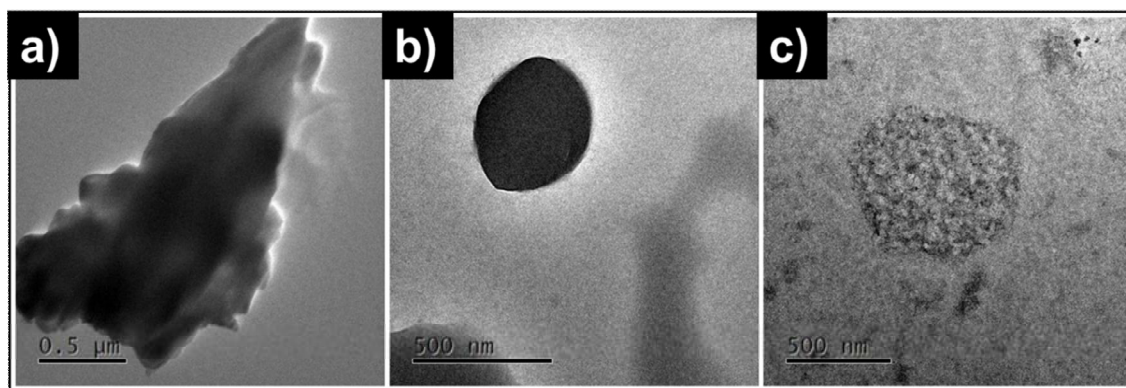


**Figura 39.** Resultados de evaluación por MO del complejo **4** en una mezcla de disolventes acetona y DMSO 1:9 v/v.

#### 4.8.3. Estudios de autoensamblaje para el complejo **4** en DMSO

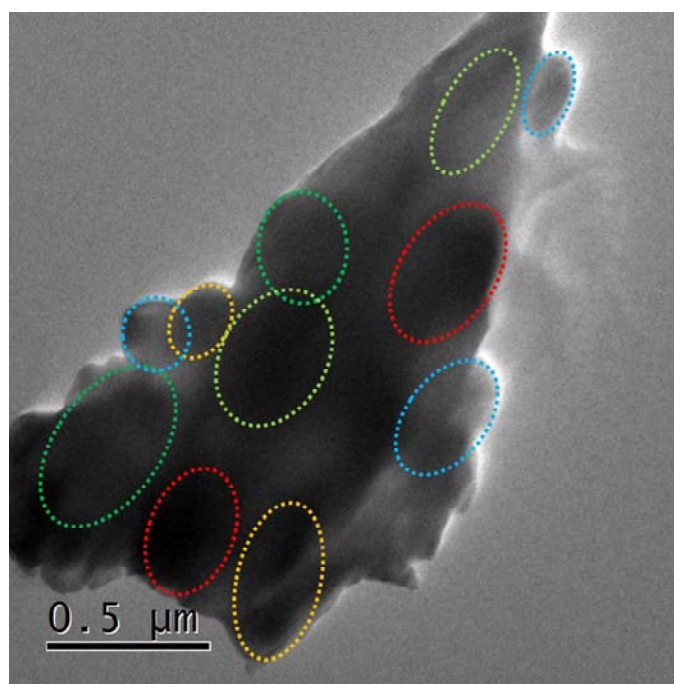
##### 4.8.3.1. Evaluación por microscopía electrónica de transmisión

El uso de DMSO como disolvente en la preparación de disoluciones del complejo **4** permite obtener autoensamblados de dos tipos. En primer lugar, se obtienen agregados de hasta 2.13  $\mu\text{m}$  de largo y 0.90  $\mu\text{m}$  de ancho sin geometría clara, con bordes bien definidos (micrografía **a**, **Fig. 40**). En segundo lugar, se observan partículas esféricas y ovaladas de aproximadamente 500 nm de diámetro, que de acuerdo con la intensidad de la tonalidad en las imágenes deberían poseer una alta densidad de materia dentro de los mismos (micrografías **b** y **c**).



**Figura 40.** Resultados de evaluación por TEM del complejo **4** en DMSO.

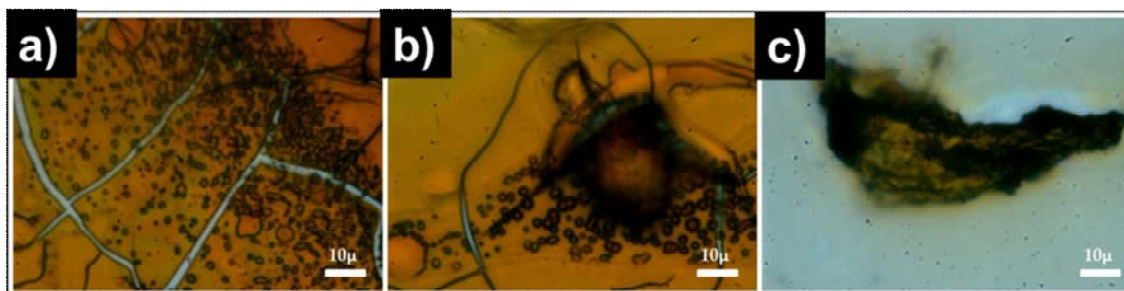
Por último, y de manera interesante, en el caso de la micrografía **a** se puede apreciar el solapamiento de dos tipos de agregados distintos entre sí, a su vez cubiertos por una capa de complejo **4** (**Fig. 41**). En la magnificación correspondiente es posible observar una serie de agregados ovoidales contenidos al interior de un aglomerado mayor, en donde los autoensamblados interiores poseen una mayor intensidad de tonalidad que el material que las contiene.



**Figura 41.** Solapamiento de agregados de complejo **4** en DMSO.

#### 4.8.3.2. Evaluación por microscopía óptica

Al aumentar 100 veces la concentración de complejo **4** en DMSO, el análisis del sistema mediante microscopía óptica permite la apreciación de películas delgadas con agregados vesiculares de diverso tamaño adheridos a la superficie (**Fig. 42**). En este caso, la presencia simultánea de ambos tipos de autoensamblaje implica la coexistencia de interacciones de distinta naturaleza, pero en equilibrio entre sí. Por una parte, la estabilización de una película delgada sobre el sustrato deberá ser resultado de interacciones favorecidas entre distintas moléculas del complejo **4**, así como también entre el compuesto y la superficie de vidrio del portaobjetos, mediante procesos de interacción igualmente importantes entre sí (micrografías **a** y **b**). Por otro lado, las vesículas y agregados obtenidos sobre las películas delgadas deberían ser estabilizadas principalmente por interacciones favorecidas entre solamente moléculas del complejo **4**.



**Figura 42.** Resultados de evaluación por MO del complejo **4** en DMSO.

#### 4.9. Resumen del trabajo realizado.

- Se sintetizaron los ligantes y complejos **1-4**.
- Se llevó a cabo la caracterización de los compuestos nuevos **1**, **3** y **4** mediante técnicas espectroscópicas de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, IR, análisis elemental y espectrometría de masas.
- Se comprobó la identidad del ligante **2** mediante la comparación de su espectro de  $^1\text{H}$  RMN con los datos descritos en la literatura.

- Se llevó a cabo el estudio en disolución del efecto de la constante dieléctrica del disolvente sobre los ligantes **1** y **2** y su relación con la formación de tautómeros de los mismos.
- Se llevaron a cabo estudios mediante técnicas de TEM y MO, evaluando el efecto de la polaridad de distintos disolventes sobre el autoensamblaje de los compuestos **1-4** en la nanoescala y la microescala.



## 5. Conclusiones

- Todas las fases del procedimiento experimental fueron llevadas a cabo de manera satisfactoria, obteniendo buenos rendimientos y altas purezas.
- El estudio en disolución para el ligante **1** muestra la presencia de un equilibrio tautomérico en DMSO-D<sub>6</sub> con una relación de 1:1.47 para las dos especies presentes.
- El estudio en disolución para el ligante **2** muestra la presencia minoritaria de un equilibrio tautomérico en acetona-D<sub>6</sub> y la fuerte presencia de un equilibrio tautomérico en DMSO-D<sub>6</sub> con proporción 1:1.39 para las dos especies presentes.
- Las interacciones predominantes en los compuestos tipo salfen sintetizados son de tipo puente de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Los estudios de autoensamblaje en la nanoescala y la microescala a partir de técnicas de microscopía permiten concluir que:

- Medios apróticos no polares favorecen las interacciones de tipo puente de hidrógeno orientados hacia el interior de los autoensamblados por efectos solvofóbicos.
- Medios apróticos polares permiten la adhesividad de autoensamblados mediante interacciones de tipo puente de hidrógeno al exterior de los mismos.
- El efecto del DMSO sobre el autoensamblaje de los compuestos sintetizados difiere en gran medida del efecto de acetona dada su capacidad para la disrupción de puentes de hidrógeno lo cual resulta en una baja adhesividad entre las estructuras autoensambladas.
- El efecto de la coordinación de Zn<sup>2+</sup> sobre los ligantes se manifiesta principalmente en una disminución de sitios para

interactuar vía puentes de hidrógeno permitiendo la competencia de dichas interacciones intermoleculares con las de tipo  $\pi$ - $\pi$  y M-O a manera de evidenciarse una tendencia hacia la formación de películas de material autoensamblado.

- La simetría de los compuestos **2** y **4** permite en algunos casos un alto grado de ordenamiento lo cual se traduce en la formación de micro y nano cristales.

## 6. Bibliografía

- 1** Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, Reino Unido, **2009**.
- 2** Varshey, D. B.; Sander, J. R. G.; Friščić, T. y MacGillivray, L. R. Supramolecular Interactions en: *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials* (Ed. Steed, J. W. y Gale, P. A. ) Wiley, Reino Unido, **2012**.
- 3** Steed, J. W.; Atwood, J. L. y Gale, P. A. Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, (Ed. Steed, J. W. y Gale, P. A. ) Wiley, Reino Unido, **2012**.
- 4** Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, **1988**, *27*, 1009-1020.
- 5** Whitesides, G. M.; Mathias, J. P. y Seto, C. T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures. *Science*, **1991**, *254*, 1312-1319.
- 6** Lindsey, J. S. Self-Assembly in Synthetic Routes to Molecular Devices. Biological Principles and Chemical Perspectives: A Review. *New Journal of Chemistry*, **1991**, *15*, 153-180.
- 7** Grzybowski, B. A.; Wilmer, C. E.; Kim, J.; Browne, K. P. y Bishop, J. M. Self-Assembly: From Crystals to Cells. *Soft Matter*, **2009**, *5*, 1110-1128.
- 8** Boncheva, M. y Whitesides, G. M. Making Things by Self-Assembly. *Materials Research Society Bulletin*, **2005**, *30*, 736-742.
- 9** Whitesides, G. M. y Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science*, **2002**, *295*, 2418-2421.
- 10** Chen, S.; Xi, H. y Yu, L. Cross-Nucleation between ROY Polymorphs. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 17439-17444.

- 11** Namba, K. y Stubbs, G. Structure of Tobacco Mosaic Virus at 3.6 Å Resolution: Implications for Assembly. *Science*, **1986**, *231*, 1401-1406.
- 12** Fialkowski, M.; Bishop, K. J. M.; Klajn, R.; Smoukov, S. K.; Campbell, C. J. y Grzybowski, B. A. Principles and Implementations of Dissipative (Dynamic) Self-Assembly. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 1482-2496.
- 13** Elsevier Scopus. [en línea]. [Fecha de consulta: 17 de marzo de 2016] Disponible en: <http://www.scopus.com/>
- 14** Cozzi, P. G. Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chemical Society Reviews*, **2004**, *33*, 410-421.
- 15** Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M. y Biondi, S. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, **2013**, *18*, 12264-12289.
- 16** Yoon, T. P. y Jacobsen, E. N. Privileged Chiral Catalysts. *Science*, **2003**, *299*, 1691-1693.
- 17** Josephsohn, N. S.; Kuntz, K. W.; Snapper, M. L. y Hoveyda, A. H. Mechanism of Enantioselective Ti-Catalyzed Strecker Reaction; Peptide-Based Metal Complexes as Bifunctional Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 11594-11599.
- 18** Asatkar, A. K.; Senanayak, S. P.; Bedi, A.; Panda, S.; Narayan, K. S. y Zade, S. S. Zn(II) and Cu(II) Complexes of a New Thiophene Based Salphen-type Ligand: Solution-processable High-performance Field-effect Transistor Materials. *Chemical Communication*, **2014**, *50*, 7036-7039.
- 19** Chatziefthimiou, S. D.; Lazarou, Y. G.; Hadjoudis, E.; Dziembowska, T y Mavridis, I. M. Keto Forms of Salicylaldehyde Schiff Bases: Structural and Theoretical Aspects. *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 23701-23709.
- 20** Mota, V. Z.; de Carvalho, G. S. G.; Corbi, P. P.; Bergamini, F. R. G.; Formiga, A. L. B.; Diniz, R.; Freitas, M. C. R.; da Silva, A. D. y

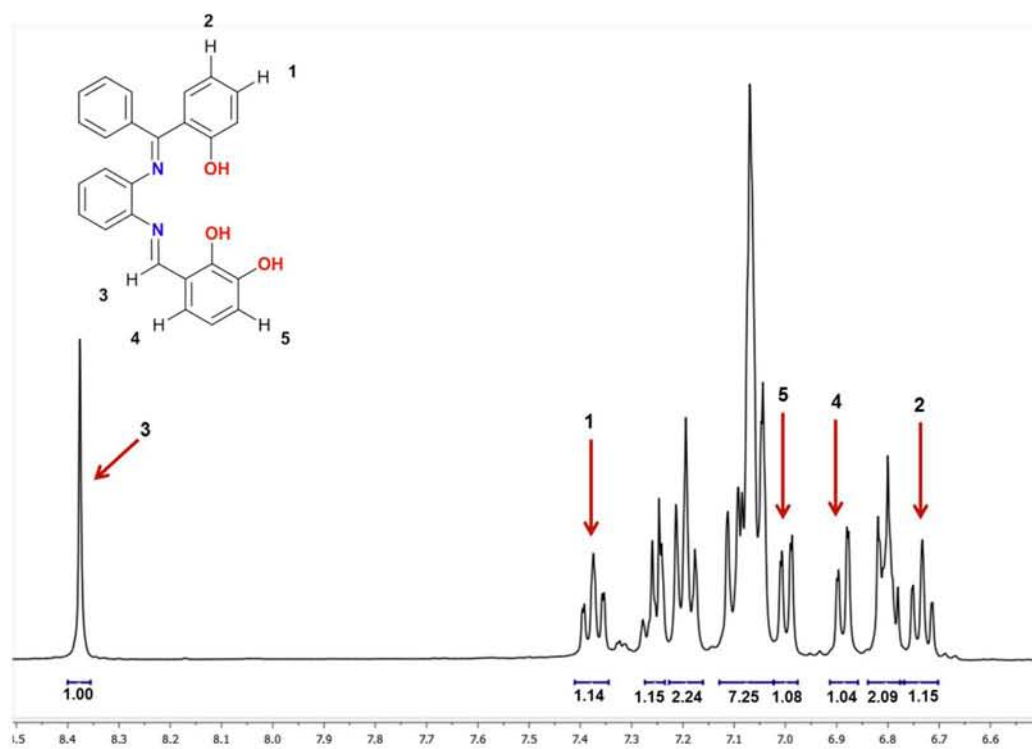
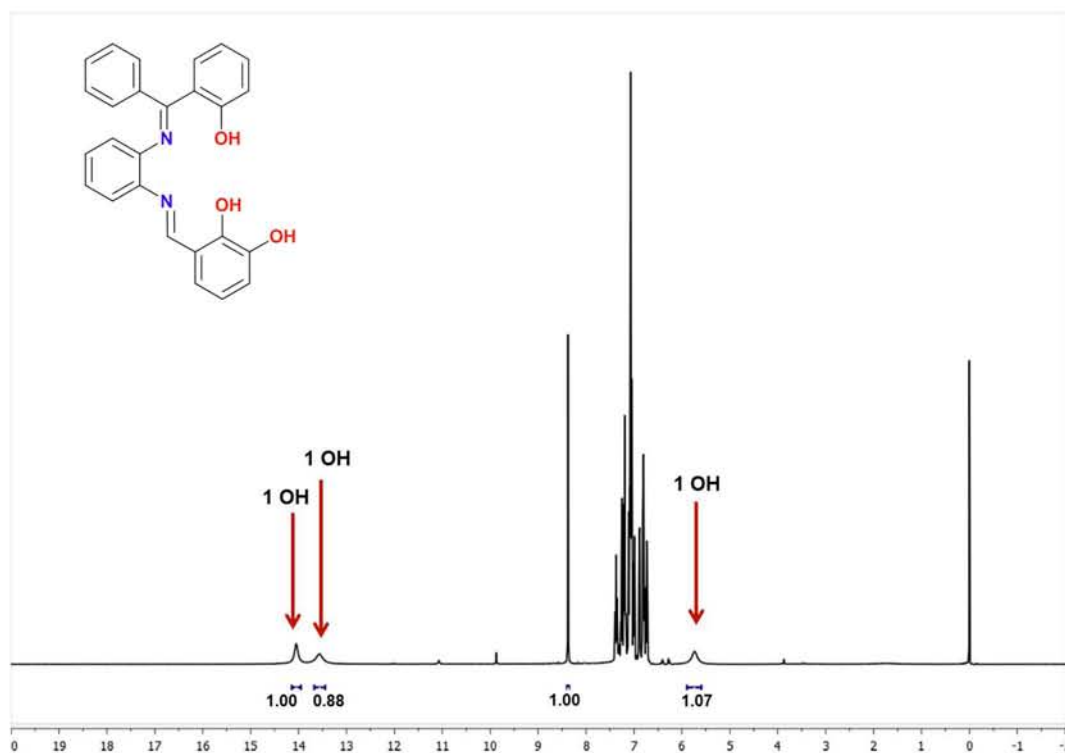
- Cuin, A. Crystal Structure and Theoretical Studies of Keto-enol Isomerism of N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine (Salophen). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2012**, 99, 110-115.
- 21** Escárcega-Bobadilla, M. V.; Salassa, G.; Martínez, M., Escudero-Adán, E. C. y Kleij, A. W. Versatile Switching in Substrate Topicity: Supramolecular Chirality Induction in Di- and Trinuclear Host Complexes. *Chemistry A European Journal*, **2012**, 18, 6805-6810.
- 22** Escárcega-Bobadilla, M. V.; Zelada-Guillén, G. A.; Pyrlin, S. V.; Wegrzyn, M.; Ramos, M. M. D. ; Giménez, E.; Stewart, A.; Maier, G. y Kleij, A. W. Nanorings and Rods Interconnected by Self-assembly Mimicking an Artificial Network of Neurons. *Nature Communications*, **2013**, 4:2648, 1-12.
- 23** Ansari, K. I.; Kasiri, S.; Grant, J. D. y Mandal, S. S. Apoptosis and Anti-tumor Activities of Manganese (III)-salen and Salphen Complexes. *Dalton Transactions*, **2009**, 8525-8531.
- 24** Jiang, N.; Li, S.; Xie, S.; Li, Z.; Wang, K. D. G. y Wang, X. Design, Synthesis and Evaluation of Multifunctional Salphen Derivatives for the Treatment of Alzheimer's Disease. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2014**, 87, 540-551.
- 25** Schaefer, H. *Nanoscience the Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*. Springer, Alemania, **2010**.
- 26** Varadan, V. K.; Pillai, A. S.; Mukherji, D.; Dwivedi, M. y Chen, L. *Nanoscience and Nanotechnology in Engineering*. World Scientific, Singapur, **2010**.
- 27** Ramsden, J. J. *Applied nanotechnology: the Conversion of Research Results to Products*. Elsevier, Reino Unido, **2014**.
- 28** Ramsden, J. J. y Freeman, J. The Nanoscale. *Nanotechnology Perceptions*, **2009**, 5, 3-26.

- 29** Whitesides, G. M. *Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. Small*, **2005**, *1:2*, 172-179.
- 30** Biswas, A.; Bayer, I. S.; Biris, A. S.; Wang, T.; Dervishi, E. y Faupel, F. *Advances in Top-down and Bottom-up Surface Nanofabrication: Techniques, Applications and Future Prospects. Advances in Colloid and Interface Science*, **2012**, *170*, 2-27.
- 31** Rochow, T. G. y Tucker, P. A. *Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X rays or Acoustics*. Springer Science+Business Media, EUA, **1994**.
- 32** Murphy, D. B. y Davidson, M. W. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. Wiley-Blackwell, EUA, **2013**.
- 33** Serena, P. A. *¿Qué sabemos de la nanotecnología?* CSIC, España, **2010**.
- 34** Haynes, R. *Optical Microscopy of Materials*. Springer Science+Business Media, EUA, **1984**.
- 35** Vázquez, G. y Echeverría, O. *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas*. Fondo de Cultura Económica, México, **2000**.
- 36** Reimer, L. y Kohl H. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation*. Springer, Alemania, **2008**.
- 37** Williams, D. B. y Carter, B. *Transmission electron microscopy a Textbook for Materials Science*. Springer, EUA, **2009**.
- 38** Haak, R. M.; Decortes, A.; Escudero-Adán, E. C.; Martínez, M.; Martín, E.; Benet-Buchholz, J. y Kleij, A. W. Shape-Persistent Octanuclear Zinc Salen Clusters: Synthesis, Characterization, and Catalysis *Inorganic Chemistry*, **2011**, *50*, 7934-7936.
- 39** Kämpfe, A.; Kroke, E. y Wagler, J. Hypercoordinate Silicon Complexes of (O,N,N' vs. O,N,O') Schiff Base Type *N*-(2-Carbamidophenyl)imines: Examples of Exclusively *o*-Silylated Carbamides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, *8* 1027-1035.

- 40** Gröschel, A. H.; Walther, A.; Löblich, T. I.; Schacher, F. H.; Schmalz, H. y Müller, A. H. E. Guided Hierarchical Co-assembly of Soft Patchy Nanoparticles. *Nature*, **2013**, *503*, 247-251.
- 41** Gröschel, A. H.; Schacher, F. H.; Schmalz, H.; Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Walther, A. y Müller, A. H. E. Precise Hierarchical Self-assembly of Multicompartment Micelles. *Nature Communications*, **2011**, *3*:710, 1-10.
- 42** Riddick, J. A. y Bunger, W. B., eds., *Organic Solvents Vol. II of Techniques of Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- 43** Triola, M. F. *Estadística*, Pearson Educación, México, **2004**.

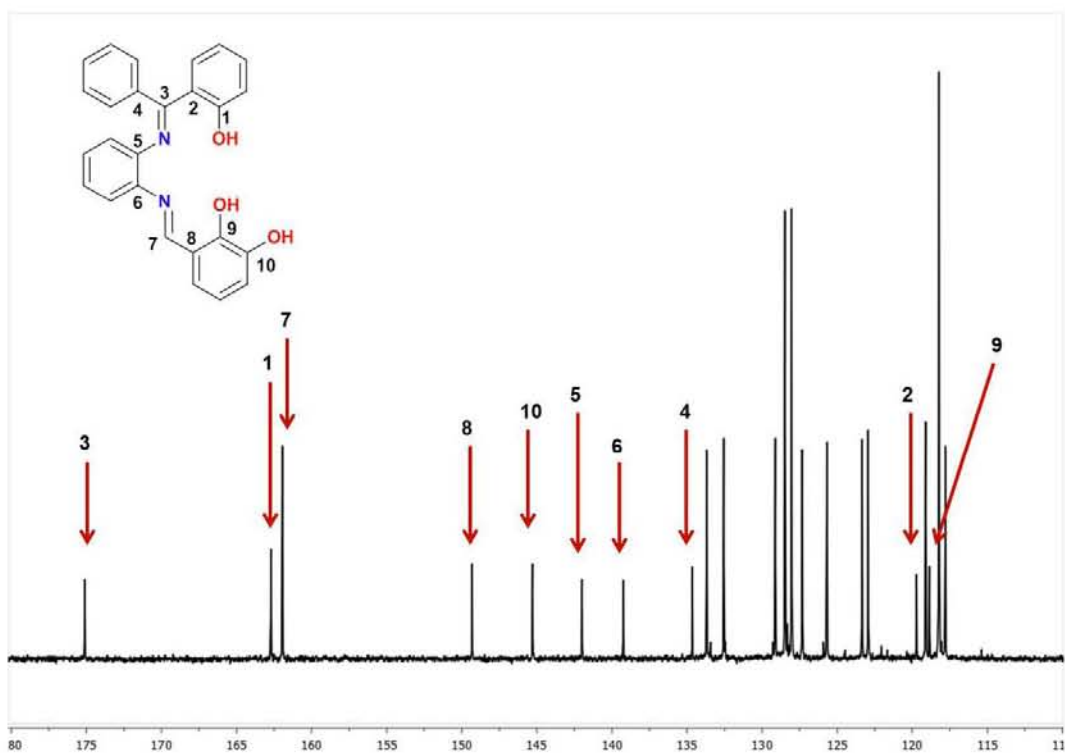
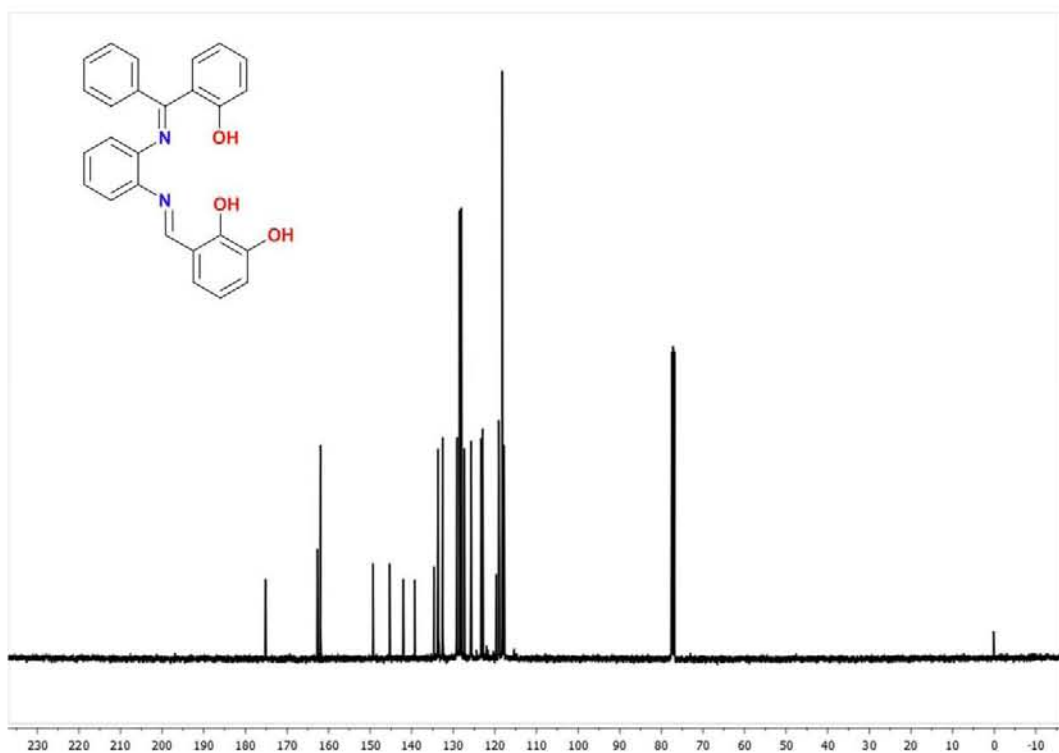
## 7. Apéndice

### Espectro de $^1\text{H}$ RMN del ligante **1**

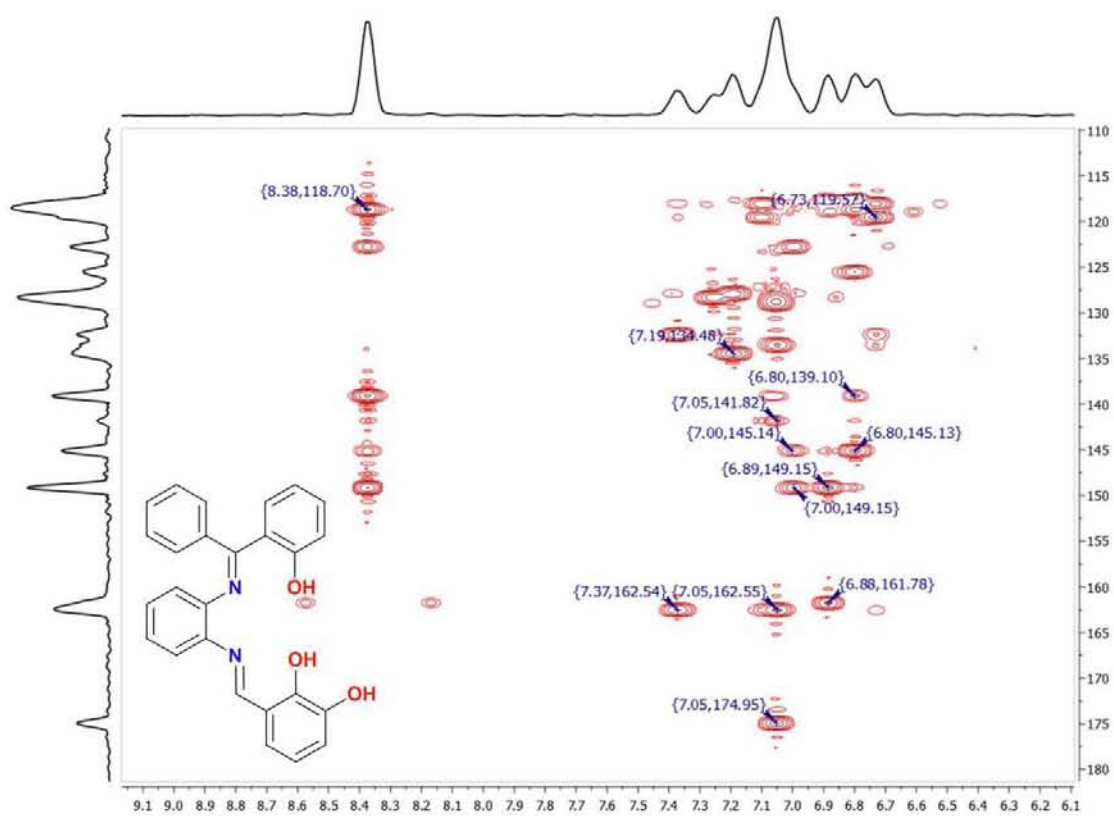




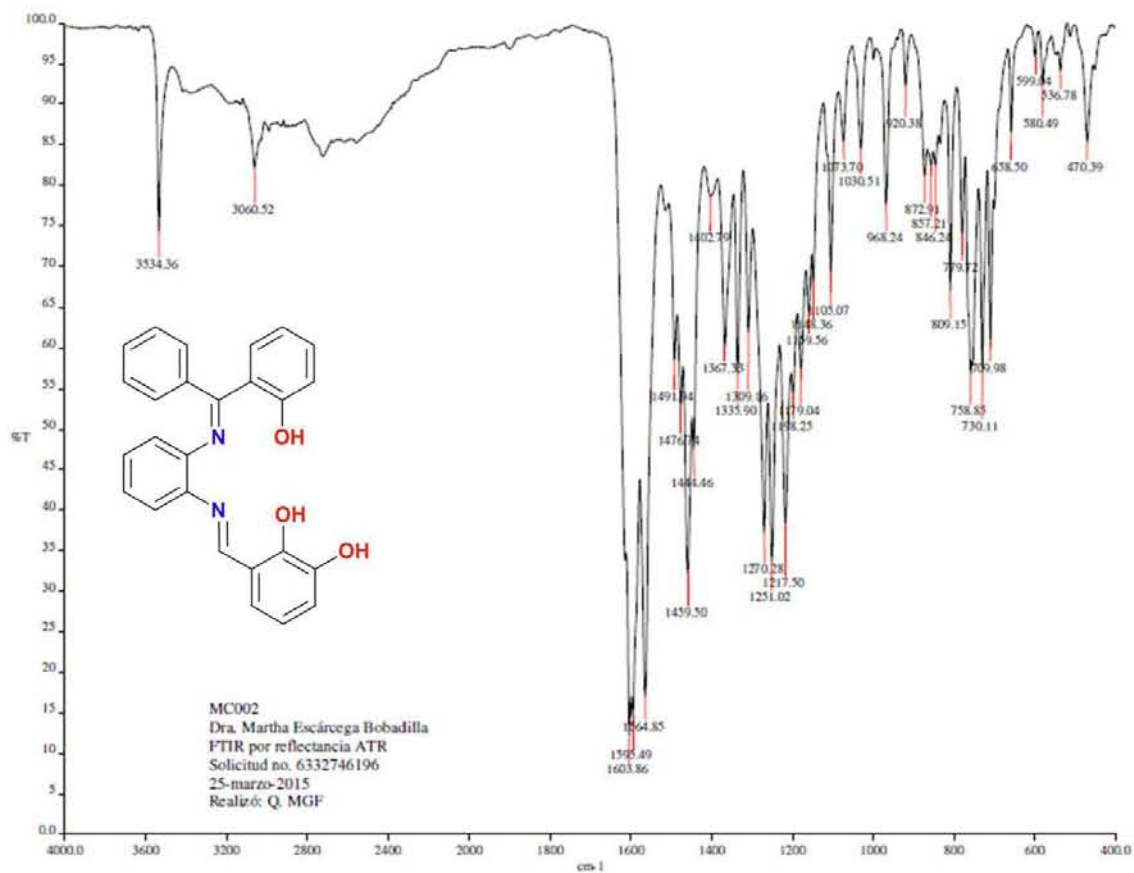
Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del ligante **1**



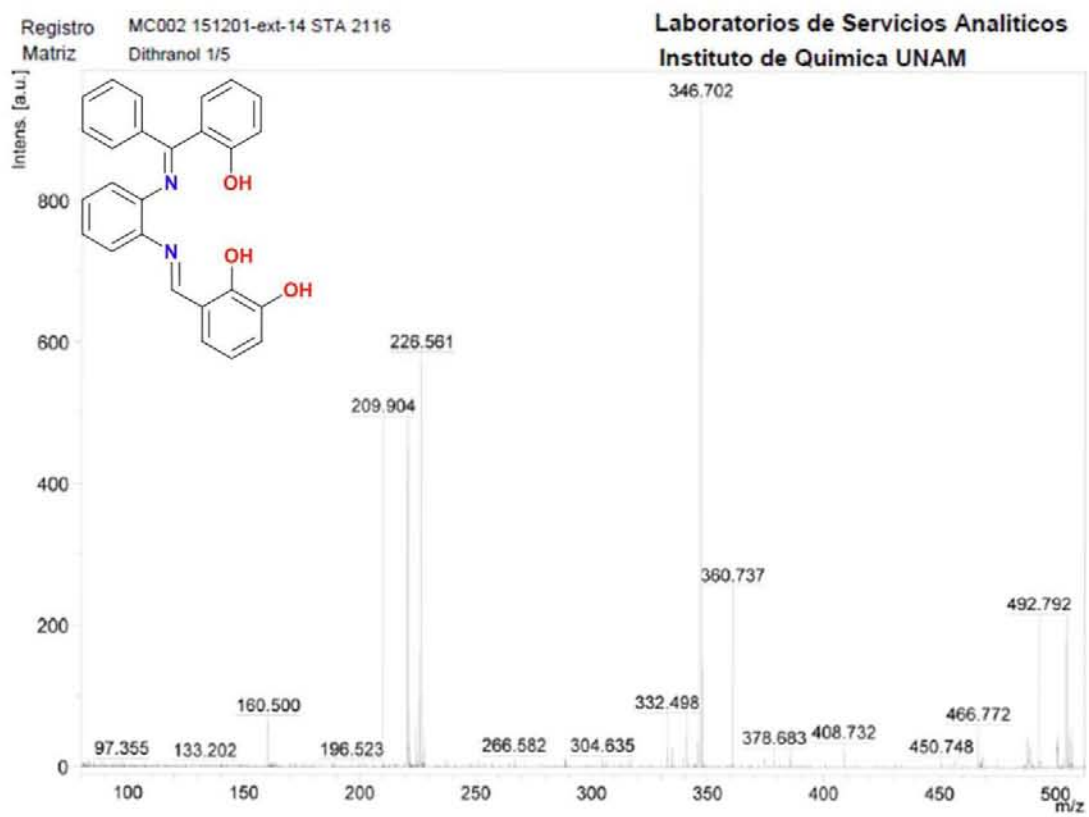
## Espectro de HMBC del ligante **1**



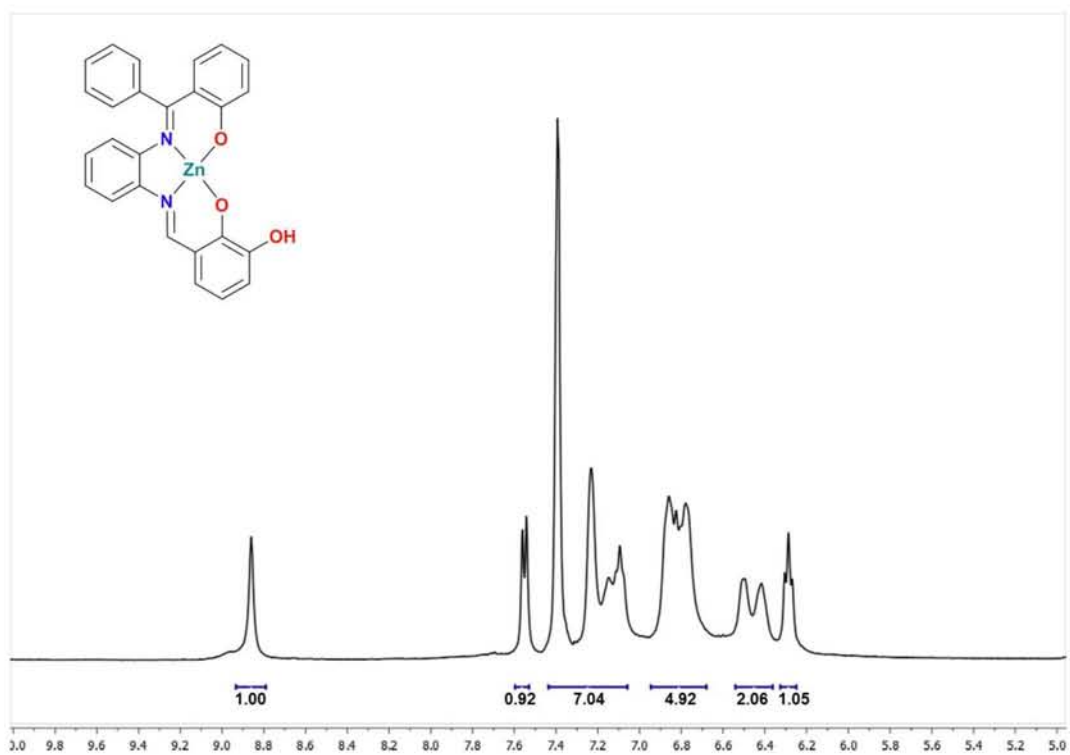
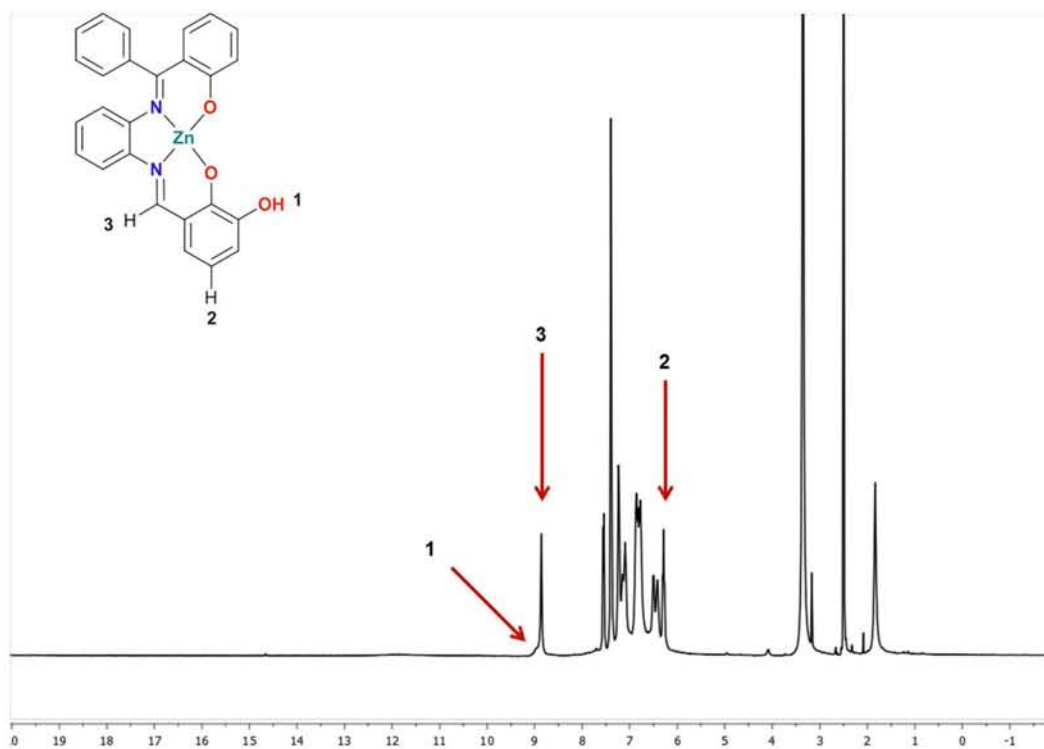
# Espectro de IR del ligante **1**



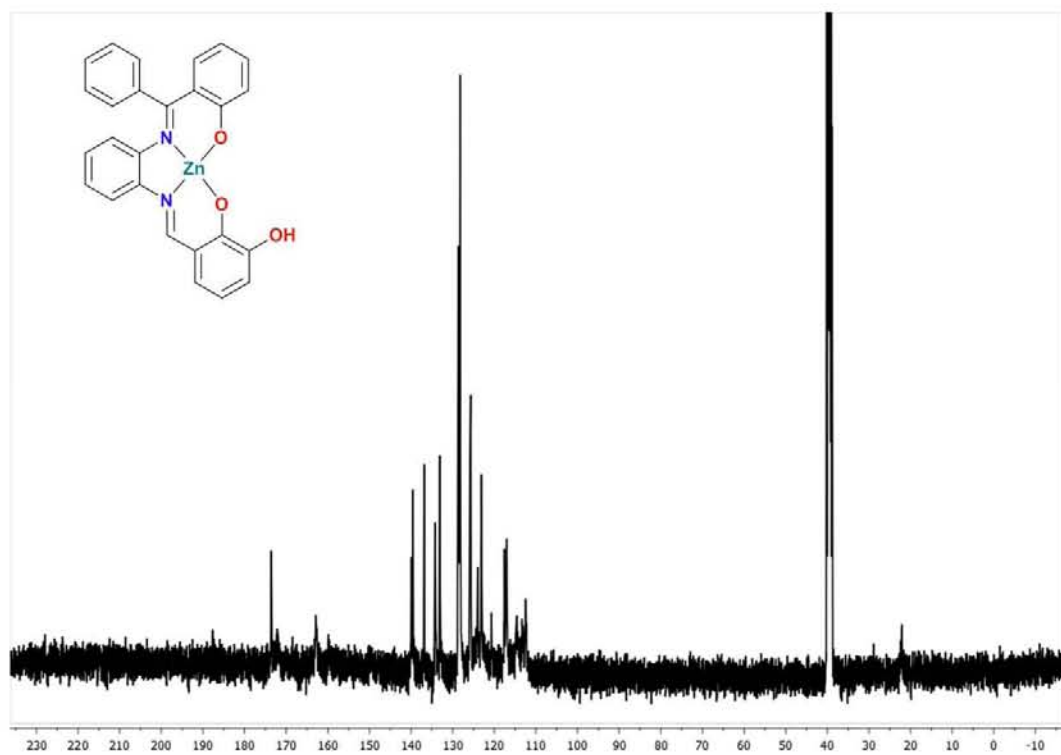
# Espectro de masas MALDI-TOF del ligante **1**



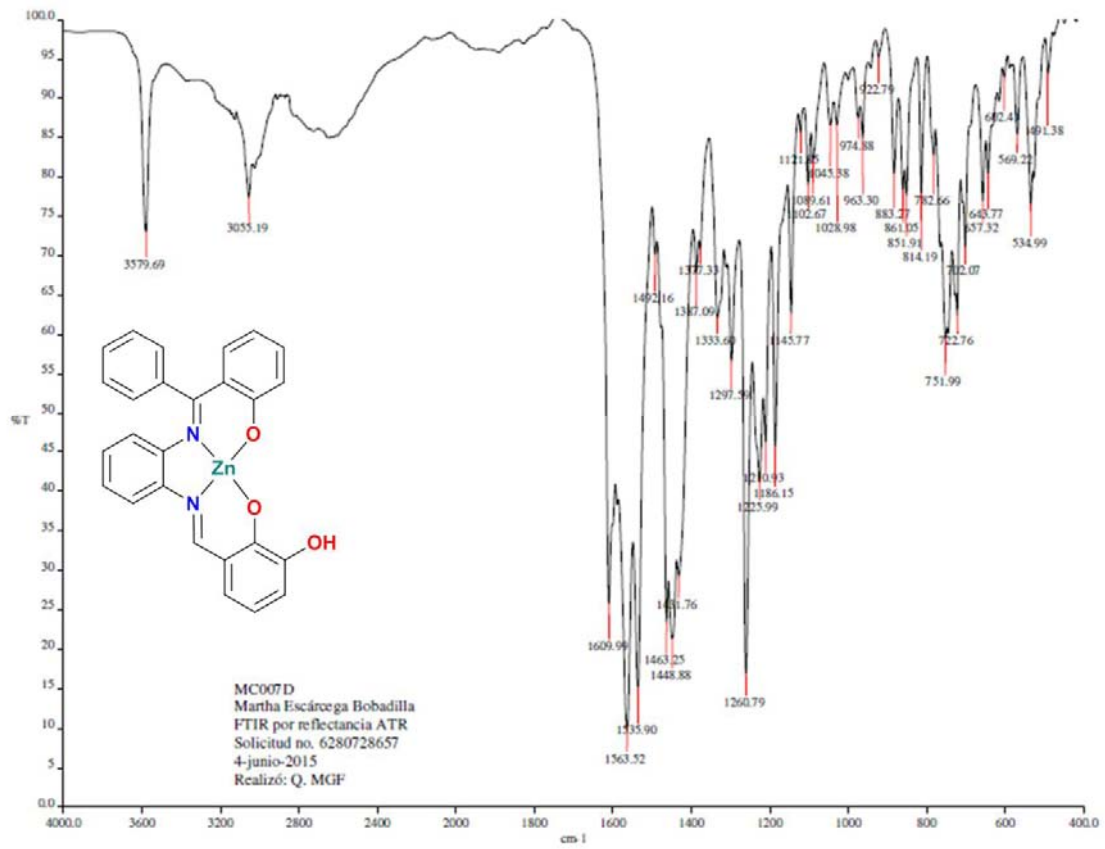
### Espectro de $^1\text{H}$ RMN del complejo **3**



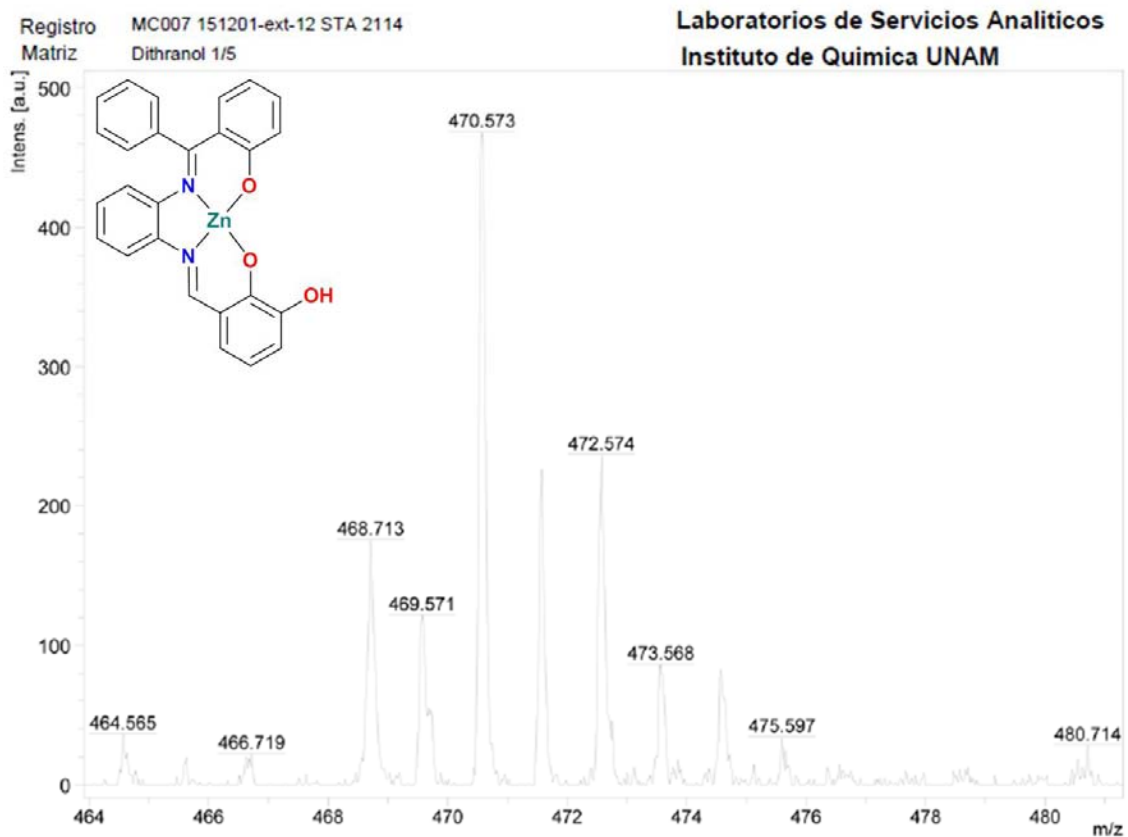
Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **3**



### Espectro de IR del complejo **3**

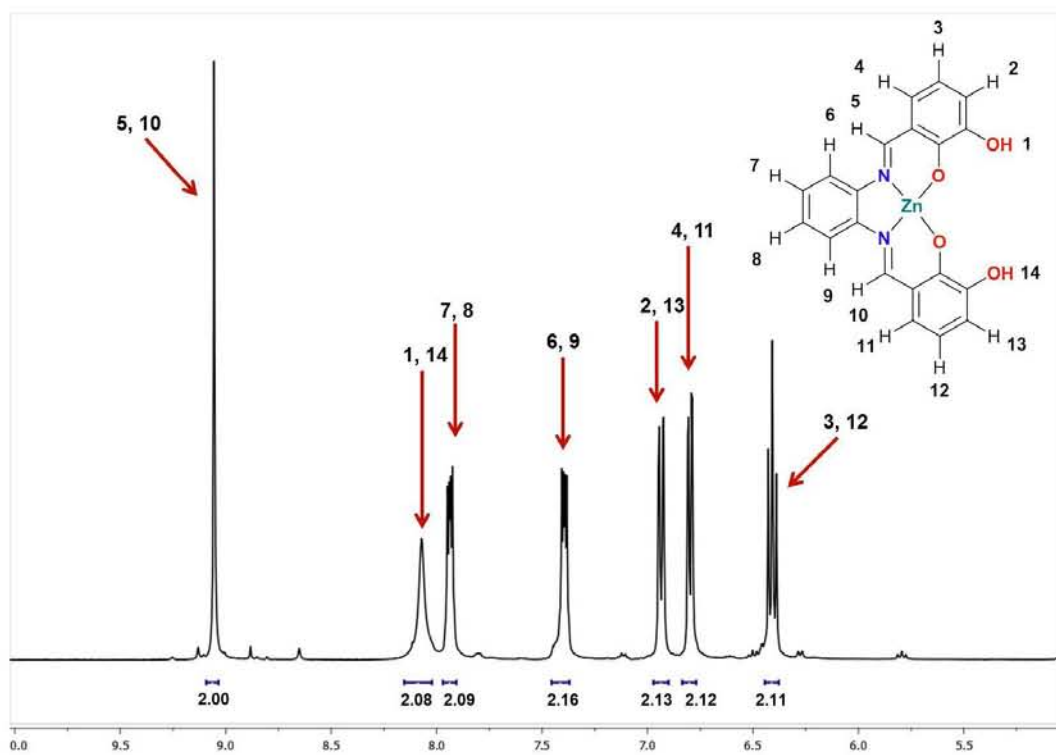
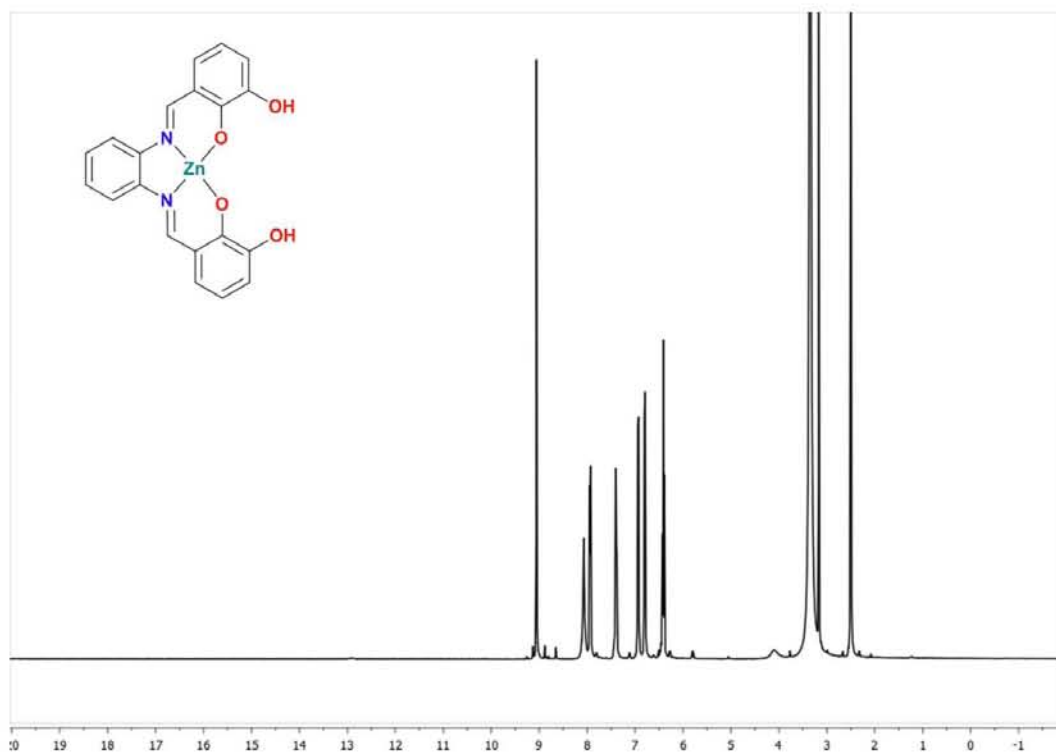


### Espectro de masas MALDI-TOF del complejo **3**

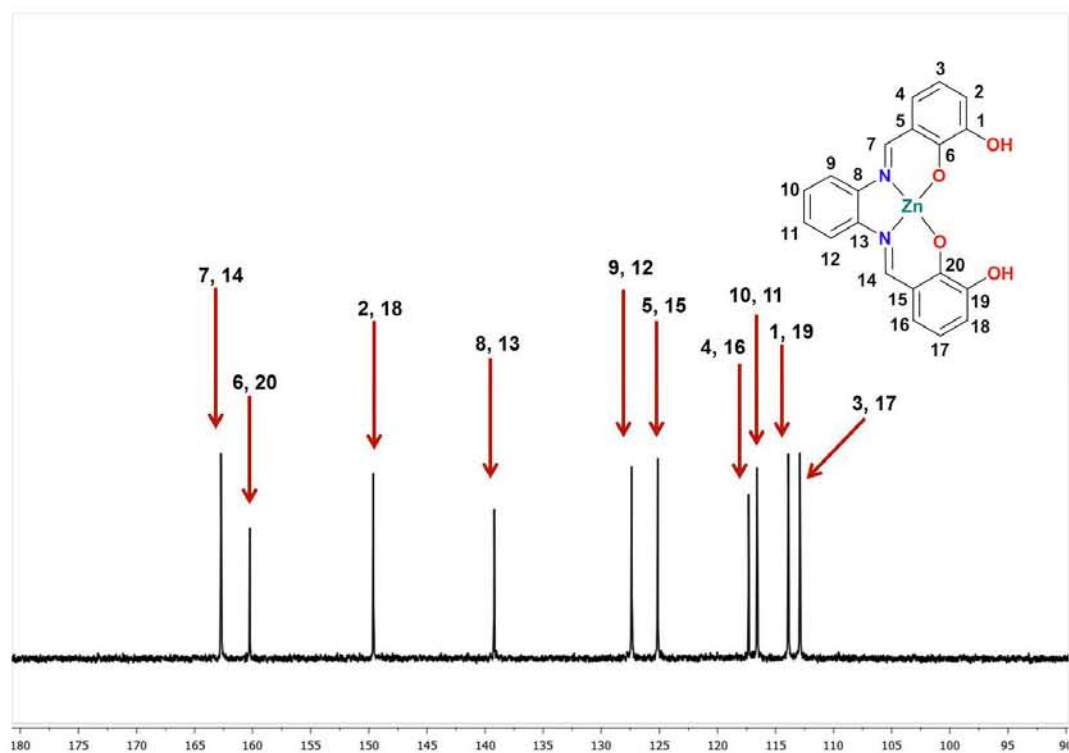
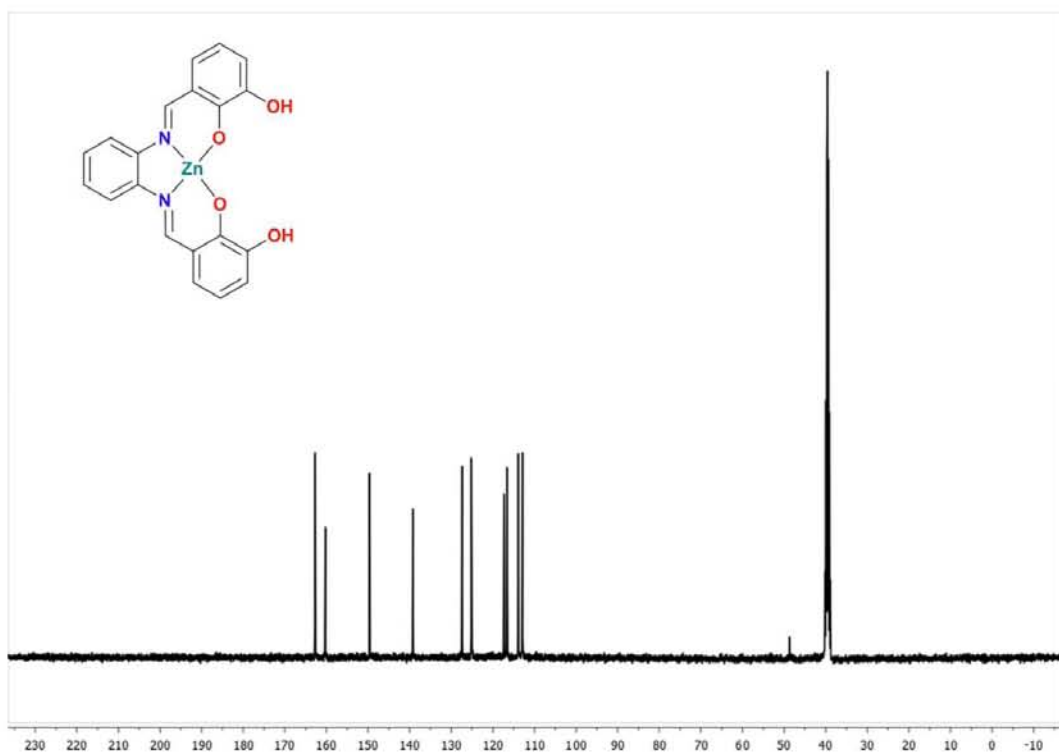




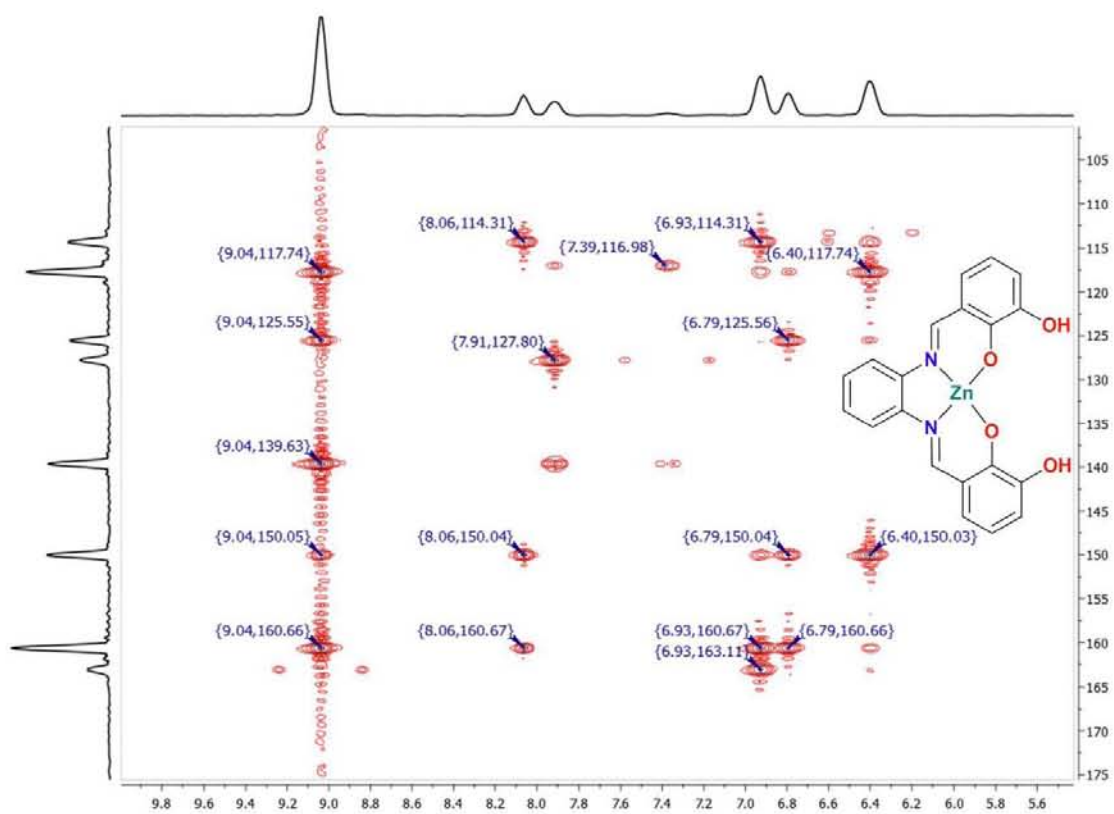
# Espectro de $^1\text{H}$ RMN del complejo **4**



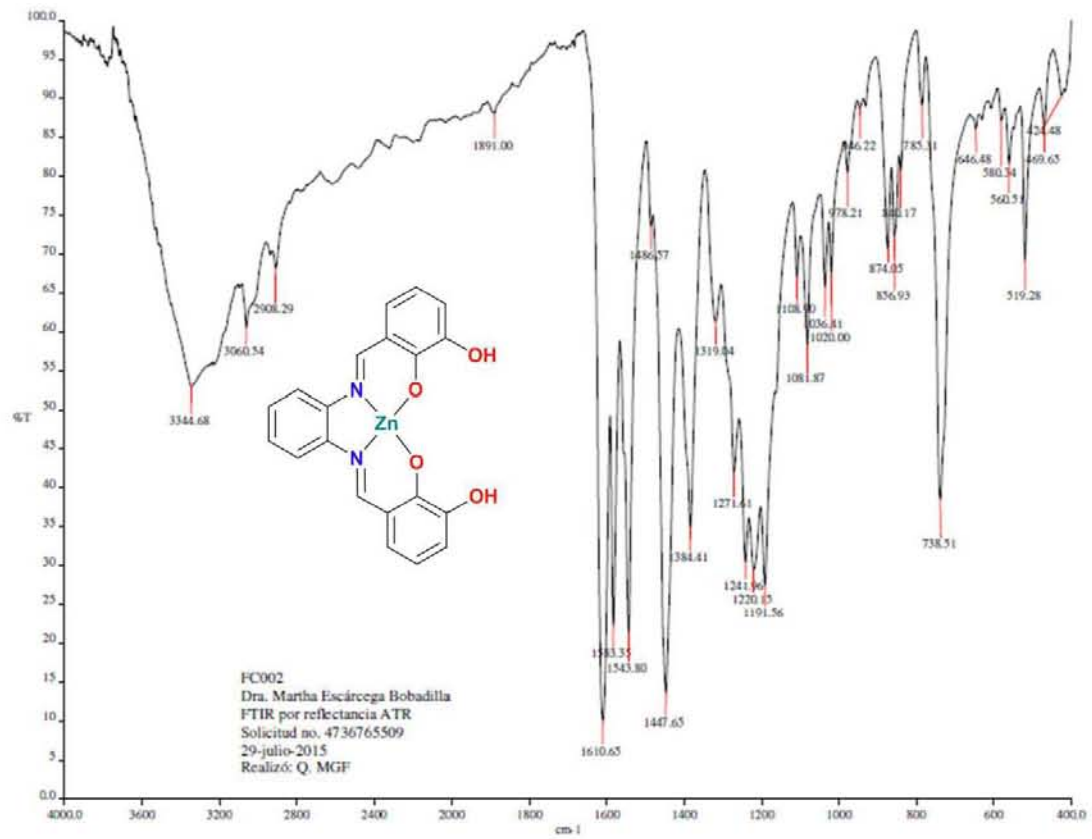
Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **4**



## Espectro de HMBC del complejo **4**

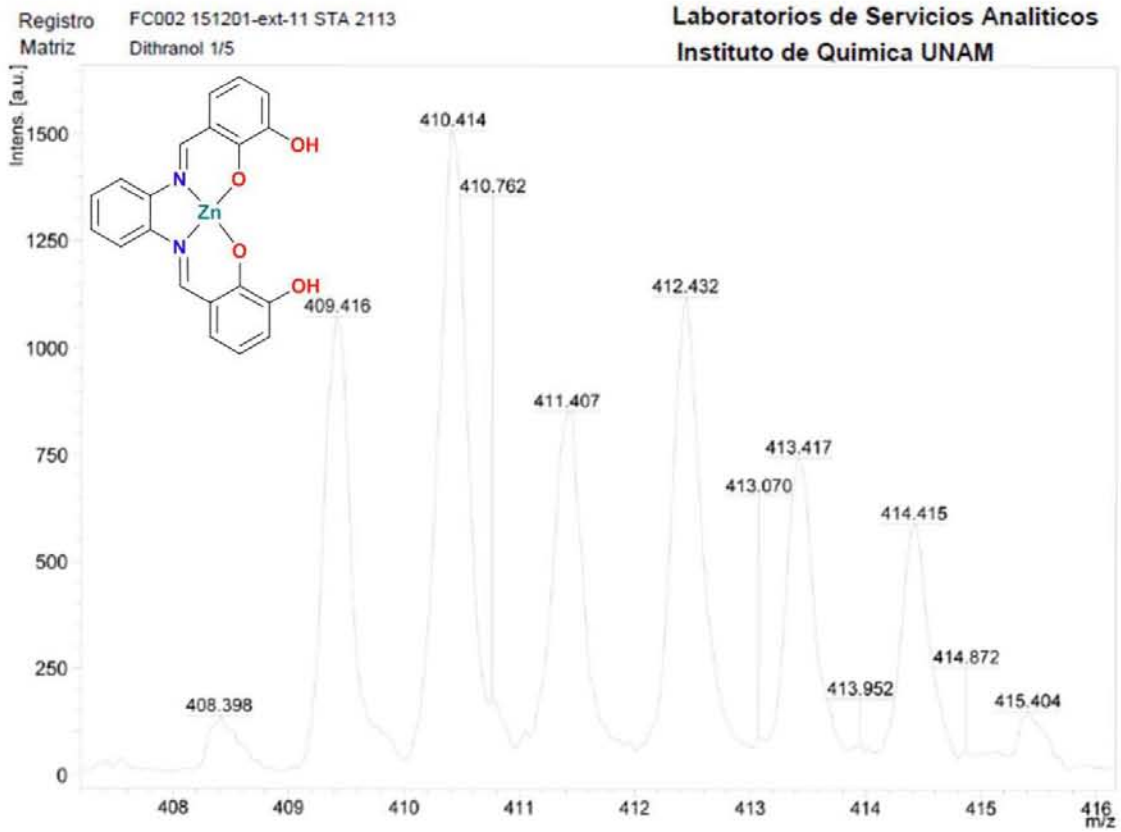


## Espectro de IR del complejo 4



FC002  
Dra. Martha Escárcega Bobadilla  
FTIR por reflectancia ATR  
Solicitud no. 4736765509  
29-julio-2015  
Realizó: Q. MGF

# Espectro de masas MALDI-TOF del complejo 4



## Constantes dieléctricas de los disolventes empleados

Disolvente	Constante dieléctrica (u.e.s)
Cloroformo	4.8
Acetona	21
Dimetilsulfóxido	47 <sup>42</sup>

## Ecuaciones

Promedio 
$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N}$$

Donde  $x$  corresponde al valor medido y  $N$  al número total de mediciones.

Desviación estándar muestral 
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Donde  $x$  corresponde al valor medido,  $\bar{x}$  al promedio y  $N$  al número total de mediciones.<sup>43</sup>