



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BLOQUES CONSTRUCTORES
FUNCIONALES TIPO SALFEN DERIVADOS DEL 2,4-
DIHIDROXIBENZALDEHÍDO PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS
DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR EN LA MICROESCALA
Y LA NANOESCALA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

ARTURO RODRÍGUEZ MORALES



MÉXICO, CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: **Profesor: Margarita Romero Ávila**

SECRETARIO: **Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Héctor García Ortega**

2° SUPLENTE: **Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén**

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:

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SUSTENTANTE:

Arturo Rodríguez Morales

Agradecimientos

A los programas FQ-UNAM-PAIP, USAII, L´Oreal-UNESCO-CONACYT-AMC, PAPIIT-DGAPA: IA205316 and IA205616 y CONACYT CB251533 por el apoyo otorgado al proyecto de investigación.

Índice

Abreviaturas.....	5
1. Introducción.....	8
2. Objetivos.....	10
3. Antecedentes.....	12
3.1. Química supramolecular.....	12
3.1.1 Interacciones supramoleculares.....	15
3.1.1.1 Interacciones tipo Van der Waals.....	15
3.1.1.1.1. Interacciones dipolo-dipolo.....	16
3.1.1.1.2. Fuerzas de dispersión de London...16	
3.1.1.2. Interacciones ion-dipolo.....	17
3.1.1.3. Puentes de hidrógeno.....	17
3.1.1.4. Interacciones π - π	18
3.2. Autoensamblaje molecular.....	20
3.3. Bases de Schiff tipo salfen.....	23
3.4. Nanociencia.....	25
3.5. Microscopía.....	26
3.5.1. Microscopía Óptica.....	27
3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	28
4. Sección experimental.....	30
4.1. Generalidades.....	30
4.2. Síntesis de los ligantes.....	31
4.2.1. Síntesis del ligante salfen, 1	31
4.2.2. Síntesis del ligante salfen, 2	32
4.3. Síntesis de los complejos.....	32

4.3.1. Síntesis del complejo Zn-salfen, 3	32
4.3.2. Síntesis del complejo Zn-salfen, 4	33
4.4. Estudios en disolución ¹ H RMN.....	34
4.5. Estudios por microscopía óptica en la microescala.....	34
4.6. Estudios por microscopía electrónica de transmisión en la nanoescala.....	34
5. Resultados y discusión.....	35
5.1. Síntesis de los ligantes y complejos salfen.....	35
5.1.1. Síntesis del ligante salfen, 1	35
5.1.2. Síntesis del ligante salfen, 2	36
5.1.3. Síntesis del complejo Zn-salfen, 3	36
5.1.4. Síntesis del complejo Zn-salfen, 4	37
5.2. Estudios en disolución ¹ H RM.....	38
5.2.1. Estudios en disolución ¹ H RMN del ligante 1	38
5.2.2. Estudios en disolución ¹ H RMN del ligante 2	40
5.3. Estudios de autoensamblaje en la nanoescala y microescala para los ligantes 1 y 2 , y para los complejos 3 y 4	43
5.3.1. Estudios de autoensamblaje para el ligante 1	43
5.3.1.1. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.....	43
5.3.1.2. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.....	44
5.3.1.3. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la microescala, utilizando como disolvente acetona.....	46

5.3.1.4. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la nanoescala, utilizando como disolvente acetona.....	47
5.3.1.5. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la microescala, utilizando como disolvente cloroformo.....	48
5.2.1.6. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la nanoescala, utilizando como disolvente cloroformo.....	49
5.3.2. Estudios de autoensamblaje para el ligante 1	50
5.3.2.1. Análisis de autoensamblaje para el ligante 2 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.....	50
5.3.2.2. Análisis de autoensamblaje para el ligante 2 en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.....	51
5.3.2.3. Estudios por microscopía óptica del ligante 2 , utilizando como disolvente acetona.....	52
5.3.2.4. Análisis de autoensamblaje para el ligante 2 en la nanoescala, utilizando como disolvente acetona.....	54
5.3.3. Estudios de autoensamblaje para el complejo 3	55
5.3.3.1. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.....	55
5.3.3.2. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.....	57
5.3.3.3. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1.....	59

5.3.3.4. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1.....	60
5.3.3.5. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1.....	62
5.3.3.6. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1.....	64
5.3.4. Estudios de autoensamblaje para el complejo 4	66
5.3.4.1. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.....	66
5.3.4.2. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.....	68
5.3.4.3. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1.....	70
5.2.4.4. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1.....	71
5.3.4.5. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1.....	72
5.3.4.6. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1.....	73
6. Conclusiones.....	75
7. Bibliografía.....	77
8. Apéndice.....	84

Abreviaturas

Acetona-D ₆	Acetona deuterada
AE	Análisis elemental
C _{ar}	Carbonos aromáticos
°C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CHCl ₃	Cloroformo
cm ⁻¹	1/centímetros
d	Señal de doblete
dd	Señal de doblete dobleteado
ddd	Señal de doblete de dobletes de dobletes
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
FAB ⁺	Bombardeo de Átomos Rápidos con detección de iones positivos
h	horas
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
H ₂ O	Agua
m	Multiplete

MALDI-TOF	Matrix assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight
MeOH	Metanol
mmol	milimol
mg	miligramo
m/z	Masa por unidad de carga
[M ⁺]	Relación masa/carga
MHz	Megahertz
MO	Microscopia Óptica
nm	Nanómetros
OH	Grupo hidroxilo
P.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal de singulete
t	Señal de triplete
T	Transmitancia
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
¹³ C { ¹ H} RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
	13
¹ H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón

δ	Desplazamiento químico en ppm
λ	Longitud de onda en nm
μm	micrómetros
$\nu_{\text{C-Har}}$	Vibración de enlace C-H aromáticos
$\nu_{\text{C=N}}$	Vibración de doble enlace C=N
ν_{OH}	Vibración de estiramiento del enlace C-OH

1. Introducción

Este trabajo contribuye al entendimiento de la química supramolecular de los compuestos orgánicos tipo base de Schiff y sus respectivos complejos, en los cuales se examina las interacciones no covalentes a partir del estudio del proceso de autoensamblaje, con tal de que se puedan crear nuevos sistemas a partir del diseño y síntesis de distintos bloques constructores que presenten propiedades y características específicas.

El objetivo de este trabajo es sintetizar ligantes y complejos, utilizando materias primas económicas, para posteriormente realizar pruebas de autoensamblaje variando la constante dieléctrica del medio para su posterior estudio en la nanoescala y microescala.

Para realizar este estudio se diseñaron y sintetizaron las bases de Schiff correspondientes, las cuales contienen sitios capaces de interactuar por enlaces tipo puentes de hidrógeno, al igual que contienen una cavidad tertradentada de tipo N_2O_2 que permite la inserción de metales de transición, utilizando para ello Zn (II) como átomo central. Debido a esto se sintetizaron dos ligantes tipo base de Schiff derivados del 2,4-dihidroxibenzaldehído. Estos ligantes se hicieron reaccionar con $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$ obteniendo los complejos correspondientes.

Los ligantes y complejos sintetizados se caracterizaron por técnicas espectroscópicas como 1H RMN, $^{13}C\{^1H\}$ RMN y IR, al igual que se utilizaron las técnicas espectrométricas como Análisis Elemental y espectrometría de masas.

Las bases de Schiff y sus respectivos complejos fueron sometidos a estudios de autoensamblaje en donde se obtuvieran arreglos supramoleculares en el estado sólido. Estos sistemas se originarían mediante la combinación de enlaces tipo puente de hidrógeno e interacciones $\pi-\pi$, los cuales se forman durante el proceso de

evaporación del disolvente. El diseño de dichos bloques constructores permite la formación de sistemas supramoleculares de autoensamblaje que han sido objeto de estudio debido al gran número de posibilidades de autoorganización estructural que las moléculas pueden establecer durante el proceso de evaporación del medio, permitiendo con ello proveer características morfológicas diversas al material generado tanto a nivel macroscópico como nanoscópico.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar los compuestos derivados del 2,4-dihidroxibenzaldehído para su posterior aplicación como bloques constructores de estructuras supramoleculares mediante procesos de autoensamblaje molecular en la nanoescala y microescala.

2.2. Objetivos particulares:

- Sintetizar los ligantes **1** y **2** tipo salfen y sus respectivos complejos **2** y **4** derivados del 2,4-dihidroxibenzaldehído (**Figura 1**).
- Realizar estudios en disolución de los compuestos **1** y **2** evaluando el efecto de la polaridad del medio sobre la formación de tautómeros utilizando disolventes modelo (CDCl₃, DMSO-D₆ y Acetona-D₆) mediante ¹H RMN.
- Caracterizar los compuestos nuevos **1** y **4**, mediante técnicas espectrométricas (AE y espectrometría de masas) y espectroscópicas (IR, ¹H RMN y ¹³C RMN).
- Realizar estudios de autoensamblaje utilizando las técnicas de MO y TEM en la nanoescala y microescala de los ligantes y complejos partiendo del disolvente o mezclas de disolventes modelo seleccionados.
- Proponer las interacciones supramoleculares presentes en el proceso de autoensamblaje para los ligantes **1** y **2**, y complejos **3** y **4**.

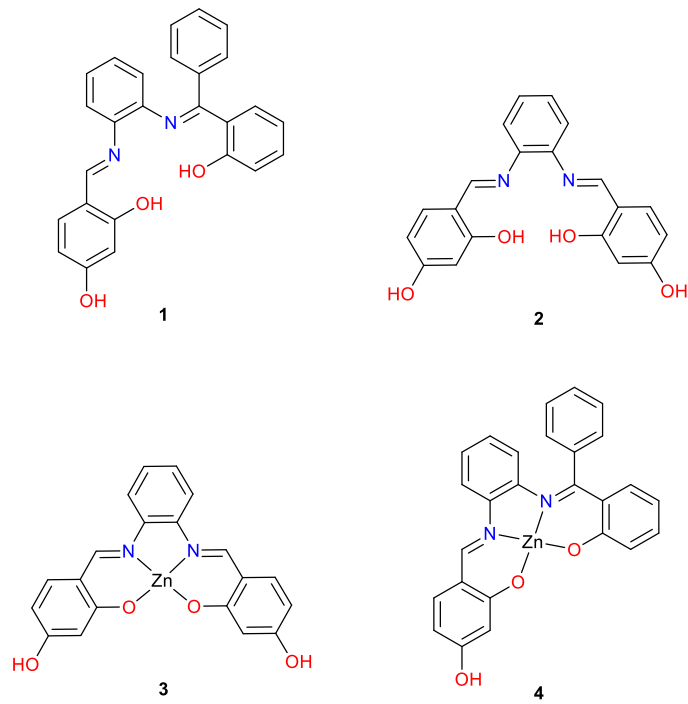


Figura 1. Compuestos **1-4** derivados del 2,4-dihidroxibenzaldehído

3. Antecedentes

3.1. Química supramolecular

La química es la ciencia que se dedica al estudio de la estructura, composición y transformación de la materia, siendo su estudio fundamental en la comprensión de diversos procesos (físicoquímicos, bioquímicos, entre otros) y por lo tanto del entendimiento de los principios que rigen la vida.¹

La química como la conocemos hoy en día ha colocado el estudio del enlace covalente como su eje principal, y por lo tanto de la molécula como un ente aislado, desarrollando una amplia gama de transformaciones cada vez más sofisticadas, lo cual ha conllevado así mismo al estudio de una gran cantidad de procedimientos para construir las moléculas a partir de átomos unidos por enlaces covalentes. Sin embargo, durante los últimos años, poco a poco la química ha extendido sus dominios más allá del enlace covalente hacia las fuerzas no covalentes que rigen las interacciones intermoleculares, dando así origen a la química supramolecular.² La química supramolecular fue definida en 1978 por su principal precursor, Jean-Marie Lehn, quien ganó el premio Nobel por su trabajo en esta área en 1987, como "La química de ensamblaje molecular y del enlace intermolecular".³

De manera más coloquial también se puede expresar como:

- La química más allá de la molécula.
- La química del enlace no covalente.
- La química no molecular.
- La química Lego®.

Los primeros trabajos en este campo se enfocan en la formación de supramoléculas que comprenden dos componentes: un huésped y un

anfitrión, en la **Figura 2** se muestra cómo interactúan uno con otro mediante interacciones no covalentes para formar un complejo anfitrión-huésped o supramolécula.⁴

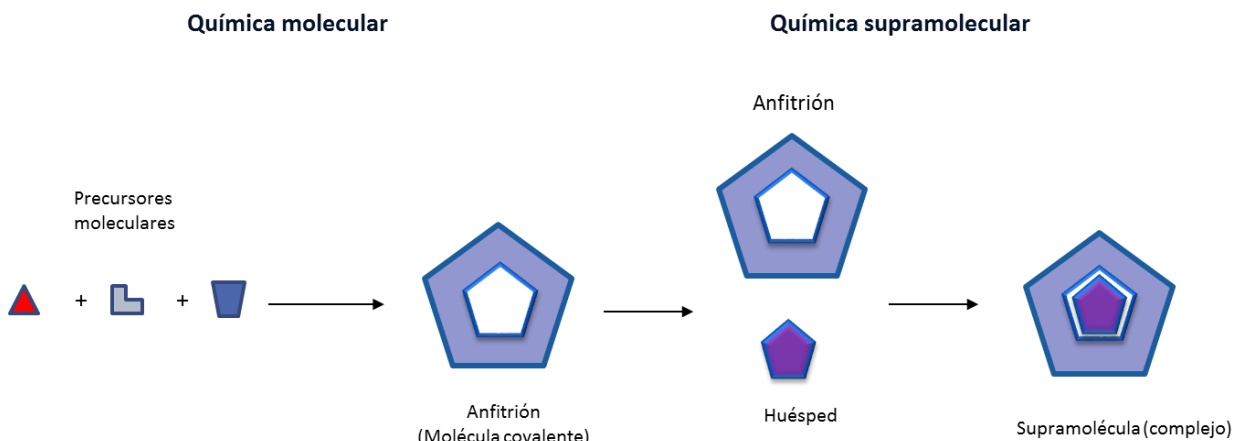


Figura 2. Representación gráfica de la química del "anfitrión-huésped".

En este sentido, en la química del anfitrión-huésped, el anfitrión es una molécula o agregado de gran tamaño como puede ser una enzima o compuesto cíclico sintético que posee una cavidad central. El huésped puede ser un catión monoatómico, un anión inorgánico simple, un par de iones o una molécula más compleja tal como una hormona o un neurotransmisor. De modo más formal, el anfitrión se define como la entidad molecular que posee sitios de convergencia (por ejemplo, bases de Lewis, enlaces tipo puentes de hidrógeno, etc.) y el huésped posee sitios de unión divergente (por ejemplo un catión metálico que funciona como ácido de Lewis, contrapartes de puentes de hidrógeno, etc.). A su vez, un sitio de unión se define como una zona del anfitrión donde se lleva a cabo una interacción no covalente con su contraparte, el huésped. La relación anfitrión-huésped ha sido definida por Donald Cram de la siguiente manera:

"Los complejos supramoleculares se componen de dos o más moléculas o iones unidos en relaciones estructurales unidas por fuerzas

electrostáticas y no por enlaces covalentes...la organización estructural se produce por lo general sólo a través de múltiples sitios de unión... Un complejo molecular altamente estructurado se compone de al menos un anfitrión y un componente huésped...".⁵

A través de la manipulación apropiada de estas interacciones, la química supramolecular se ha convertido progresivamente en la química de la información molecular, mediante diversos mecanismos, como son: el almacenamiento de la información a nivel molecular, el refinamiento en las características estructurales, la recuperación, transferencia y procesamiento a nivel supramolecular de la información mediante algoritmos de interacción operando a través de eventos de reconocimiento moleculares basados en patrones de interacción bien definidos, entre otros.

La química supramolecular como la entendemos hoy en día, ha evolucionado hasta abarcar no sólo el estudio de la química del anfitrión-huésped, sino también todos los aspectos del autoensamblaje molecular, que incluyen el diseño, función y mecanismo de los agregados moleculares, tales como polímeros no covalentes y materiales blandos como cristales líquidos.⁶ En 2002, Lehn añadió una eficaz definición en este sentido: "La química supramolecular tiene como objetivo desarrollar sistemas químicos altamente complejos a partir de unidades que interactúen por medio de fuerzas intermoleculares no covalentes".⁷ Siendo, el énfasis actual el aumento de la complejidad y por lo tanto funcionalidad cada vez más sofisticada mediante la información almacenada en componentes moleculares que permite a su vez alcanzar esta complejidad.⁸

En este sentido, la química supramolecular basada en compuestos orgánicos que contienen grupos aromáticos, heteroátomos o metales coordinados ha demostrado tener una enorme versatilidad en diversas

áreas, entre las que destacan el desarrollo de materiales para aplicaciones en energías limpias y renovables.⁹

No obstante, a la fecha, el mayor reto es encontrar rutas de diseño supramolecular, desde la síntesis de bloques constructores que permitan una programación racional y controlada de sistemas de autoensamblaje en la nanoescala y microescala, que brinden alternativas viables en el desarrollo de plataformas de utilización, conversión y ahorro energético.¹⁰

3.1.1. Interacciones supramoleculares

Las estructuras supramoleculares están formadas por interacciones supramoleculares no covalentes, las cuales incluyen una amplia gama de fuerzas de atracción y repulsión.¹¹

Estos tipos de sistemas estructurales se rigen por interacciones específicas de gran selectividad, de corto y mediano alcance, como son: las fuerzas electrostáticas, los enlaces por puentes de hidrógeno, las interacciones π - π , las interacciones catión- π , las interacciones anión- π , las fuerzas de Van der Waals, los efectos hidrofóbicos y la coordinación metal-ligante. Esto ha implicado el diseño y la investigación para el desarrollo de estructuras moleculares preorganizadas capaces de unirse a sustratos específicos con alta eficiencia y selectividad.¹²

3.1.1.1. Interacciones tipo Van der Waals

Las interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión de London integran lo que se denomina interacciones tipo Van der Waals, mismas que se dan entre átomos o moléculas que no presentan ni carga ni momento dipolar permanente.¹²

3.1.1.1.1. Interacciones dipolo-dipolo

Son interacciones entre moléculas polares neutras, las cuales se atraen entre sí cuando el extremo parcialmente positivo de una molécula se encuentra cerca del extremo parcialmente negativo de otra, como se muestra en la **Figura 3**. Estas fuerzas se llevan a cabo cuando las moléculas polares se encuentran muy cerca entre sí.¹²

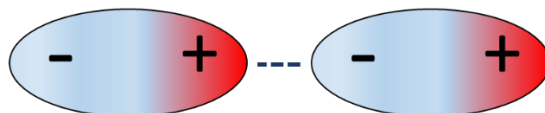


Figura 3. Representación de la interacción dipolo-dipolo en las moléculas polares neutras.

3.1.1.1.2. Fuerzas de dispersión de London

Las fuerzas de dispersión de London están presentes en todas las moléculas, ya sean polares o no polares. Las moléculas polares experimentan interacciones dipolo-dipolo, pero al mismo tiempo experimentan fuerzas de dispersión. En la **Figura 4** se muestra un ejemplo, en el cual dos moléculas interactúan y por consecuencia los movimientos de los electrones de una molécula influyen en el movimiento de los electrones de las moléculas cercanas. El dipolo instantáneo de una molécula puede inducir un dipolo instantáneo similar en una molécula adyacente, ocasionando que las moléculas sean atraídas entre sí.¹³

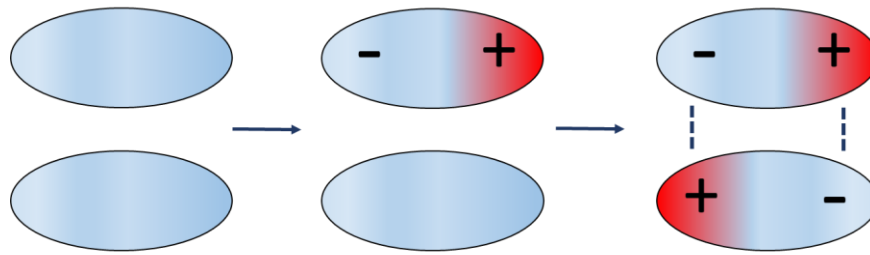


Figura 4. Proceso de formación de las irregularidades que se producen en la nube electrónica de las moléculas por efecto de la proximidad mutua.

3.1.1.2. Interacciones ion-dipolo

Una atracción ion-dipolo se da entre un ion y la carga parcial del extremo de una molécula polar. Los iones positivos son atraídos hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que los iones negativos son atraídos hacia el extremo positivo.¹² Las atracciones ion-dipolo son muy importantes para las disoluciones de sustancias iónicas en líquidos polares como una disolución de NaCl en agua, como se muestra en la **Figura 5**.

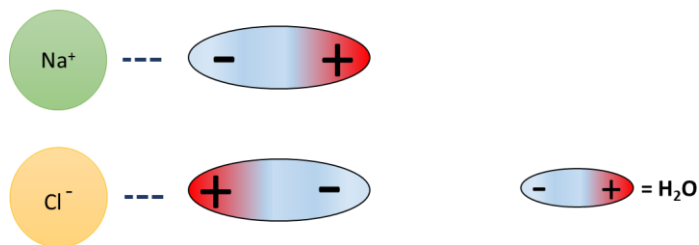


Figura 5. Atracciones ion-dipolo presentes en una disolución de NaCl en agua.

3.1.1.3. Puentes de hidrógeno

Entre los enlaces polares, un caso particularmente importante es el que se forma entre un átomo de hidrógeno y un átomo con un alto valor de

electronegatividad como el flúor, el oxígeno y el nitrógeno. En estos átomos, si tienen al menos un par de electrones no compartidos al formar moléculas neutras, se puede favorecer que esta interacción tenga lugar. Esta interacción se describe como: $A-H\cdots B$ o $A-H\cdots A$.

Donde A y B representan al átomo electronegativo siendo A-H una molécula o una parte de una molécula y B es una parte de otra molécula; la línea punteada representa el enlace puente de hidrógeno.¹² En la **Figura 6** se presenta la formación del enlace puente de hidrógeno en el dímero del ácido acético y el dímero de la N-metilacetamida.⁵

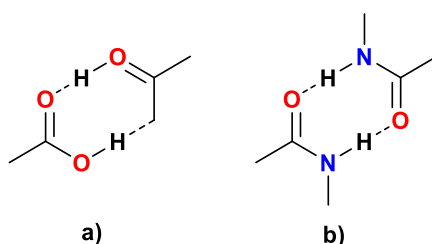


Figura 6. Formación de enlace puente de hidrógeno. **a)** Dímero del ácido acético y **b)** dímero de la N-metilacetamida.

3.1.1.4. Interacciones π - π

Este tipo de interacciones se debe a la nube π presente en los sistemas aromáticos. En la **Figura 7**, se muestra el sistema π y las diferentes regiones donde existe alta densidad electrónica, la cual está presente por encima y debajo del plano que forma la molécula, también se observa una zona deficiente de densidad electrónica, situada en la región σ al plano.

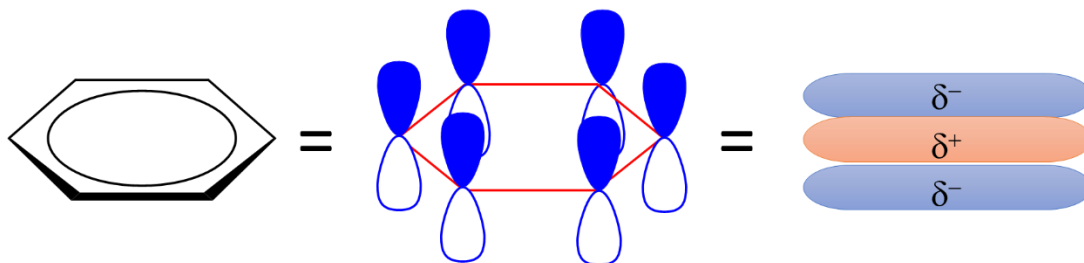


Figura 7. Sistema aromático y las diferentes regiones de densidad electrónica.

El arreglo electrónico de los sistemas aromáticos nos brinda al menos tres geometrías posibles para el dímero de benceno, como son: repulsión $\pi-\pi$ en el arreglo cara-cara, atracción $\pi-\sigma$ en el arreglo T y atracción $\pi-\sigma$ en el arreglo apilamiento desviado, como se muestra en la **Figura 8.**¹⁴

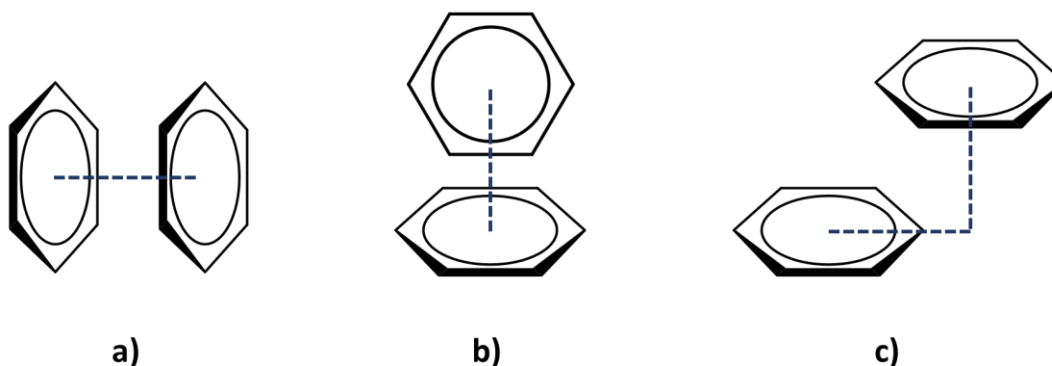


Figura 8. Tres geometrías posibles para el dímero de benceno, **a)** repulsión $\pi-\pi$ en el arreglo cara-cara, **b)** atracción $\pi-\sigma$ en el arreglo T y **c)** atracción $\pi-\sigma$ en el arreglo apilamiento desviado.

Para que las interacciones tipo $\pi-\pi$ sean óptimas, es preciso que una de las moléculas esté deficiente de electrones tipo π de manera que la otra logre conceder densidad electrónica. Estas interacciones se pueden dar en el arreglo T, en donde se espera que la nube electrónica en posición vertical sea la deficiente de electrones.¹⁵

3.2. Autoensamblaje molecular

El autoensamblaje molecular se define como la formación discreta de arquitecturas altamente ordenadas a partir de bloques constructores que pueden ser del tamaño de átomos o moléculas hasta unidades macroscópicas, lo que implica que los componentes son programados por diseño molecular para poder obtener una estructura ordenada.¹⁶

Uno de los objetivos principales de la química supramolecular es crear sistemas artificiales que puedan autoensamblarse para formar cualquier estructura deseada, de una manera sencilla y sin errores. En la naturaleza éste tipo de sistemas se encuentran presentes, siendo el ADN el ejemplo por excelencia de la construcción supramolecular, debido a sus propiedades como son la capacidad de programación, direccionamiento, funcionalización y síntesis automatizada, todas estas propiedades se adquieren mediante interacciones intermoleculares.¹⁷

Existen dos tipos principales de autoensamblaje: estático y dinámico. El autoensamblaje estático consiste en sistemas que están en el equilibrio global o local y no hay disipación de energía.

En el autoensamblaje estático, la formación de la estructura ordenada puede requerir energía, pero una vez que se forma, es estable. La mayoría de la investigación en química supramolecular se ha centrado en su estudio. Como ejemplo de este tipo de autoensamblaje, tenemos a los cristales moleculares y las proteínas globulares.¹⁸

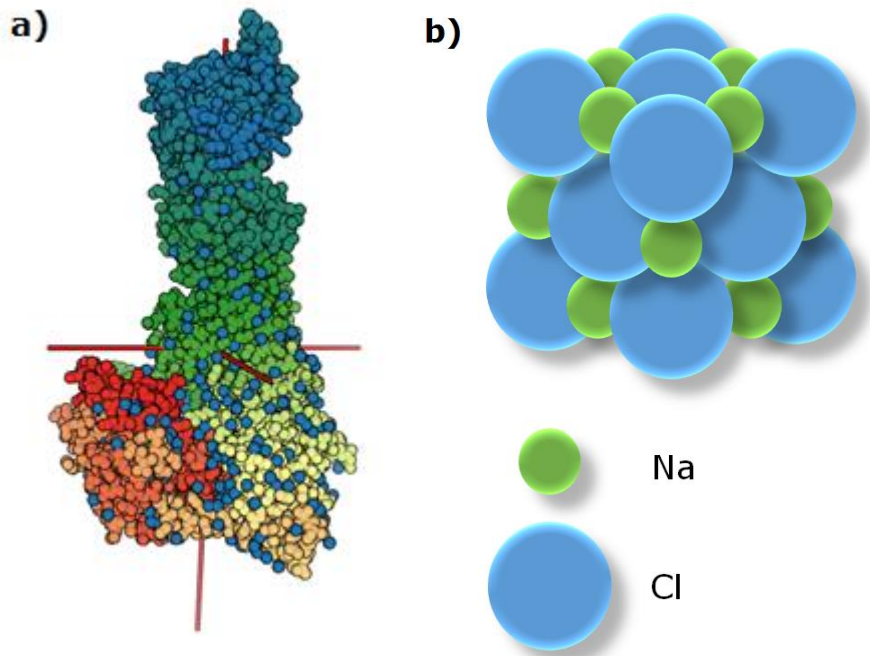


Figura 9. Ejemplos de autoensamblaje estático. **a)** Estructura tridimensional de la hemoglobina, una proteína globular.¹⁹ **b)** Estructura cristalina del NaCl.

Aunque gran parte de los conocimientos actuales del autoensamblaje proviene de la investigación de los sistemas estáticos, los mayores desafíos y oportunidades, se encuentran en el estudio de los sistemas dinámicos.²⁰

En el caso del autoensamblaje dinámico las interacciones responsables de la formación de estructuras o patrones entre los componentes sólo se producen si en el sistema se está disipando energía.

Los patrones formados por la interacción de un conjunto de estrellas, planetas, polvo cósmico, materia oscura y energía, los cuales se mantienen unidos por medio de la fuerza de gravedad en una galaxia o el comportamiento de acoplamiento de peces de similar tamaño y orientación, generalmente cruzándose en la misma dirección en un cardumen son ejemplos macroscópicos característicos de autoensamblaje dinámico.^{21,22}

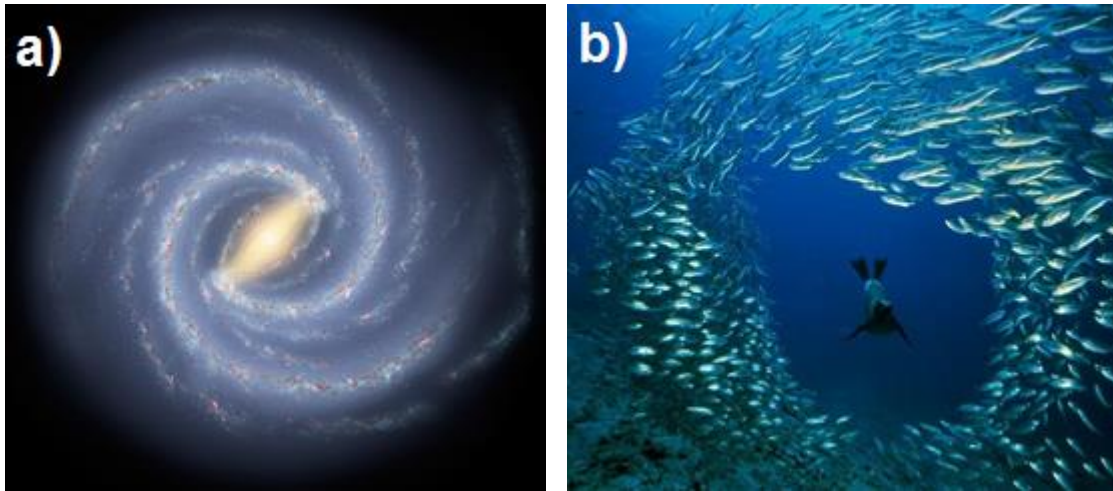


Figura 10. Ejemplos de autoensamblaje dinámico. **a)** Mapa de la estructura espiral de la Vía Láctea.²³ **b)** Un cardumen de Salema intenta maniobrar para evitar a un hambriento león marino cerca de las Islas Galápagos.²⁴

Para que un sistema que se autoensambla realice un proceso satisfactorio, sin importar que sea un autoensamblaje estático o un autoensamblaje dinámico, debe alcanzar un equilibrio. Si el sistema no logra un equilibrio pueden presentar defectos, modificaciones o alteraciones que pueden ser perjudiciales para el sistema.²⁵

En la **Figura 11** se representa un esquema del autoensamblaje dinámico, en donde se observa que el autoensamblaje evoluciona a partir de una colección desordenada de sus componentes a una estructura ordenada debido a la entrada de energía procedente de una fuente externa y esta energía se disipa del sistema (por ejemplo, en forma de calor) y por consecuencia el sistema genera entropía la cual está siendo transferida de forma continua con el medio ambiente. El sistema puede realizar diferentes configuraciones que dependen de la velocidad de entrada de energía y cuando no hay energía que lo esté impulsando, este se viene abajo.¹⁸

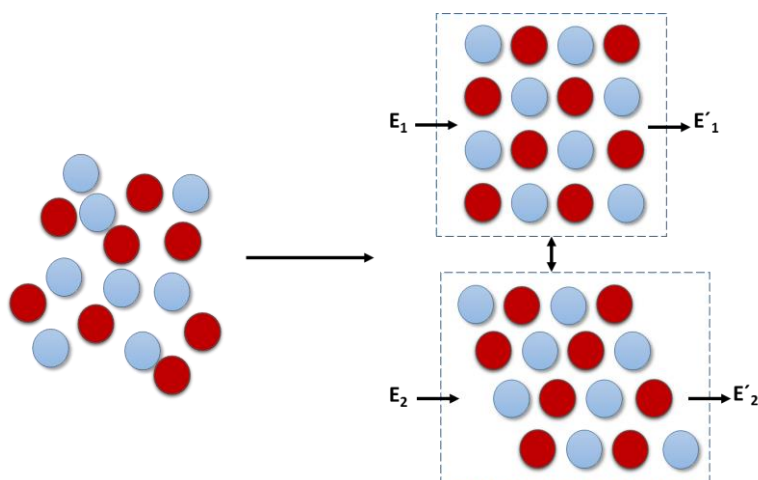


Figura 11. Representación esquemática del autoensamblaje dinámico.

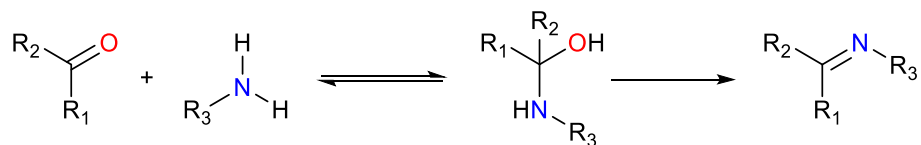
Mientras que las investigaciones se ha centrado en el comportamiento del autoensamblaje estático, en los últimos años se ha producido un progreso sustancial en la comprensión del autoensamblaje dinámico a partir del diseño de bloques constructores y su dinámica colectiva, debido a que estas estructuras de tamaño nanométrico tienen gran utilidad en campos electrónicos, mecánicos y médicos.^{26, 27}

3.3. Bases de Schiff tipo salfen

En este contexto, las bases de Schiff tipo salfen son un grupo de compuestos tetradentados con importantes aplicaciones dentro de la química supramolecular²⁸, la bioinorgánica²⁹ y la catálisis³⁰.

Los ligandos derivados de las bases de Schiff se consideran privilegiados, debido a que se preparan fácilmente mediante la condensación entre aldehídos y aminas primarias como se muestra en la **Esquema 1**. Estos compuestos son capaces de coordinar y estabilizar muchos metales de

transición de diferentes estados de oxidación, lo que permite el uso de complejos de metales derivados de bases de Schiff para una gran variedad de aplicaciones.³¹



Esquema 1. Condensación entre un aldehído y una amina primaria

Su estructura base está formada por dos unidades de iminas secundarias y dos unidades de grupos OH, estos grupos funcionales forman una cavidad que les permite funcionar como ligantes tipo N₂O₂. En la **Figura 12** se muestran los dos tipos principales de bases de Schiff de tipo salen y salfen. El término salen se utiliza originalmente sólo para describir bases de Schiff tetradentadas derivadas de la etilendiamina y el término salfen se utiliza para describir las bases de Schiff derivadas de la o-fenilendiamina.^{32,33}

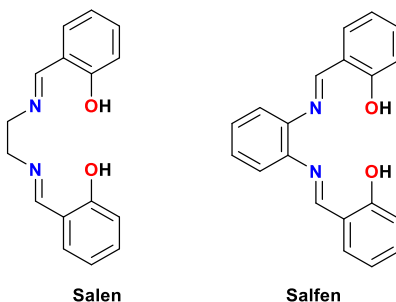


Figura 12. Ejemplos de bases de Schiff tipo Salen y tipo Salfen.

La conjunción de las características antes mencionadas, las bases de Schiff brinda la posibilidad de colocar en la cavidad tetradentada N₂O₂ un ion metálico mediante la formación de enlaces de coordinación. En la **Figura 13** se muestra un ejemplo de compuesto tipo M-salfen.

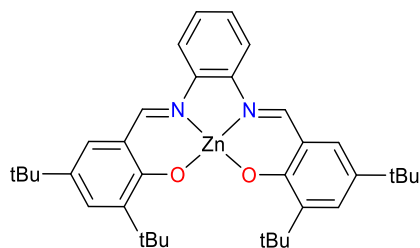


Figura 13. Ejemplo compuesto tipo M-salen.⁹

Las bases de Schiff proporcionan un sistema de coordinación tetradentado capaz de formar geometrías de tipo: cuadrada plana, piramidal cuadrada y octaédrica. En los primeros dos casos, los ligantes adoptan geometrías planas debido a la coordinación con un metal, y por lo tanto ofrecen fuertes interacciones intermoleculares $\pi-\pi$.³⁴

En química supramolecular las bases de Schiff incentivan el estudio de los compuestos tipo salen como potenciales modelos de bloques constructores altamente funcionalizables que permitan una programación racional y controlada de sistemas de autoensamblaje en la nano y microescalas.³⁵

3.4. Nanociencia

El objetivo de la nanociencia es entender y manipular, el comportamiento de estructuras cuyas dimensiones se encuentra en el intervalo que va de 0.1 nm hasta 100 nm. Este campo de la ciencia se basa en el estudio de éste tipo de estructuras y agregados que adquieren nuevas propiedades y formas de comportamiento derivadas de su tamaño físico limitado.³⁶

Para poner la escala nanométrica en perspectiva, un átomo es de alrededor de 0.2 nm de diámetro mientras que, por ejemplo un glóbulo rojo tiene un diámetro de aproximadamente 7500 nm.³⁷ La nanociencia nos ofrece un camino de bajo costo para la construcción de estructuras

con nuevas funciones que difieren de sus bloques de construcción iniciales. Estas nuevas propiedades colectivas de estructuras ensambladas de diferentes tamaños se refleja en la morfología y la composición de estos bloques de construcción. Una gran variedad de nanomateriales, incluyendo metales, semiconductores, óxidos, sales inorgánicas y polímeros pueden formar agregados de gran tamaño, llegando incluso a dimensiones dentro de la escala micrométrica con nuevas propiedades.³⁸ Estas estructuras ensambladas proporcionan nuevas perspectivas para su aplicación en fotónica,³⁹ plasmónica,⁴⁰ espectroscopia de dispersión Raman,⁴¹ dispositivos que ofrecen soluciones revolucionarias para el magnetismo,⁴² dispositivos electrónicos/fotovoltaicos,⁴³ catálisis y almacenamiento de energía.⁴⁴ Muchas de estas aplicaciones se basan no sólo en nanoentidades individuales sino también en agregados en las que estas nanoentidades interactúan entre sí para organizarse de manera programada.⁴⁵

En éste sentido, la formación de nanoestructuras bien ordenadas por un proceso de autoasociación en medios acuosos u orgánicos representa el eje principal de su vinculación con la nanotecnología.⁴⁶ Los procesos de autoensamblaje y reconocimiento molecular, están dirigidos de tal forma en que los bloques de construcción relativamente simples se reconocen entre sí, los cuales se asocian de forma ordenada hasta formar estructuras tridimensionales con una amplia gama de aplicaciones en la nanociencia.⁴⁷

3.5. Microscopía

La nanociencia y la nanotecnología cuentan con una gran cantidad de técnicas para el estudio del proceso de autoensamblaje. En éste sentido, resultan de gran utilidad la microscopía electrónica de transmisión y la microscopía óptica.⁴⁸

Algunas de las herramientas más eficaces para el estudio de la distribución de las moléculas en una muestra en la microescala es el microscopio óptico y para los estudios en la nanoescala el microscopio electrónico de transmisión (TEM) que ofrece información sobre la estructura física de la muestra.⁴⁹

3.5.1. Microscopía Óptica

Los microscopios ópticos son los instrumentos que generan la imagen de cualquier muestra que no es completamente transparente ópticamente. La resolución está limitada a las imágenes y las mediciones del tamaño de alrededor de 1 μm , y sólo de características que yacen en la superficie de la muestra.⁵⁰

En la **Figura 14 a)**, se muestra el funcionamiento del microscopio óptico el cual está compuesto por una fuente de iluminación que está situada en el pie del microscopio. La luz procedente de la fuente de iluminación pasa por un reflector que envía los rayos luminosos hacia el condensador, el cual está constituido por sistemas de lentes convergentes que captan los rayos de luz y los concentran sobre la muestra preparada, de manera que proporciona mayor o menor contraste. Por encima del condensador se encuentra la platina, que es una plataforma horizontal con un orificio central, sobre el que se coloca la muestra preparada, que permite el paso de los rayos procedentes de la fuente de iluminación los cuales son enviados hacia el objetivo. Los lentes convergentes correspondientes al objetivo se acoplan en la parte inferior del proyector en donde se pueden acoplar varios objetivos.

Por encima del objetivo se encuentra el proyector que produce una imagen ampliada de la muestra para que pueda ser observada por medio de los oculares que son un sistema de lentes adaptados al ojo del

operador, situados en la parte superior del microscopio, provistos de lentes convergentes cuyo aumento se reseña en la parte superior de los mismos. Dependiendo de que exista uno o dos oculares, los microscopios pueden ser mono o binoculares.⁵¹

3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica se basa en el uso de un instrumento que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar a una muestra delgada por una de sus caras, dándonos una imagen formada por los electrones que emergen de la cara contraria.⁵²

El haz de electrones es generado por el cañón electrónico, seguido por una o dos lentes condensadoras, que concentran el haz de electrones sobre la muestra y por lo tanto cumplen la misma función que sus equivalentes en el microscopio óptico. Debajo de estas lentes se encuentra la cámara donde se deposita la muestra, provista de compartimientos que permiten introducir y retirar las muestras sin alterar de manera significativa el vacío de la columna. Un soporte al que queda unido la muestra dentro de esta cámara puede ser movida mecánicamente por el operador permitiéndole observar diversas zonas de la muestra.

Por debajo de esta cámara se encuentran las lentes magnéticas que permiten poder observar la muestra, la primera es el objetivo, la lente más afinada, debido a la precisión y acabado de sus piezas, al igual que el microscopio óptico es la que da la primera imagen de la muestra.

La segunda lente es el proyector, que su función es hacer un aumento a un segmento de la imagen creado por el objetivo, que tomando una gran parte de la segunda imagen la proyecta aumentada sobre la pantalla, en la que la imagen electrónica final se hace visible al ojo

humano. En la **Figura 14 b)** se muestra el proceso de formación de una imagen en microscopio electrónico de transmisión comparado con el microscopio óptico.

El microscopio electrónico de transmisión se asemeja al microscopio óptico en su concepto, y su principal diferencia proviene del uso de una radiación diferente a la luz, el haz electrónico, que obliga al empleo de lentes electromagnéticas para formar imágenes.⁵²

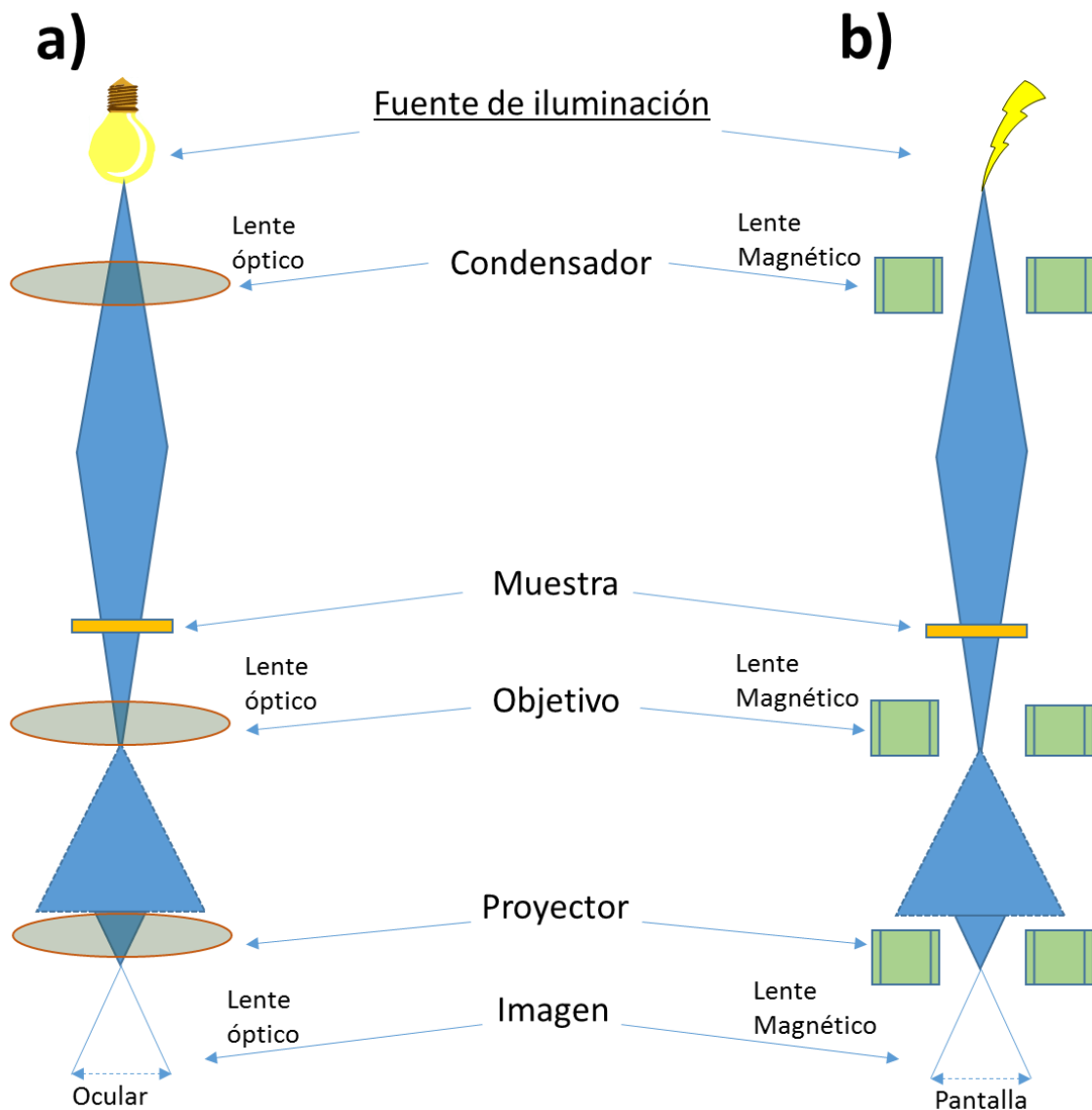


Figura 14. Formación de la imagen en **a)** microscopio electrónico de transmisión (TEM) y **b)** microscopio óptico (MO).

4. Sección Experimental

4.1. Generalidades

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin purificación. La cetimina **I** fue previamente preparada en nuestro grupo de trabajo a partir de métodos descritos en la literatura.^{53,54}

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 300 MHz, 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 300 de Perkin-Elmer.

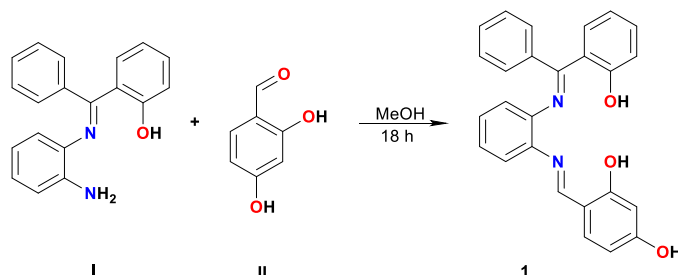
Los estudios de microscopía óptica se llevaron a cabo en un equipo OLYMPUS BX51, con una inmersión de 40X Y 100X.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM-2010 con una resolución de 0.23-0.14 nm en 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.

4.2. Síntesis de los ligantes

4.2.1. Síntesis del ligante salfen, 1

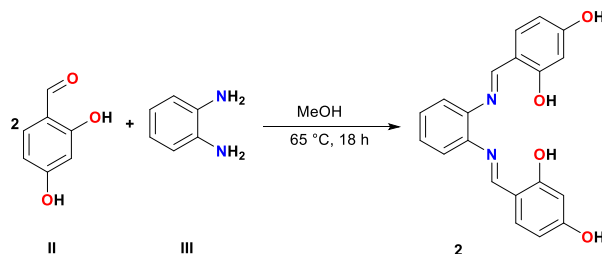


Esquema 2. Síntesis del ligante salfen, 1.

Una disolución de cetimina **I** (141 mg, 0.5 mmol) y 2,4-dihidroxibenzaldehído (68 mg, 0.5 mmol) en 10 mL de metanol se mantuvo con agitación magnética por 18 horas. Se evaporó el disolvente y el sólido amarillo obtenido se lavó con metanol frío. Se obtuvieron 148.3 mg (75%).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.49 (br, 1H; OH), 6.43-6.37 (m, 2H; CH_{ar}), 6.79-6.69 (m, 2H; CH_{ar}), 7.12-7.01 (m, 7H; CH_{ar}), 7.25-7.16 (m, 4H; CH_{ar}), 7.39-7.33 (m, 1H; CH_{ar}), 8.29 (s, 1H; CH_{imina}), 13.46 (br, 1H; OH), 14.22 (br, 1H; OH). (IR, ATR)/ cm^{-1} 3627.44 (ν_{OHst}), 3058.54 ($\nu_{\text{C-Harom}}$), 1604.48 ($\nu_{\text{C=Nst}}$), 1565.95 ($\nu_{\text{C=Nst}}$). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 389.91 m/z ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$). Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$: C 75.62, H 5.00, N 6.78; obtenido: C 75.24, H 4.16, N 6.71. P. f.: 178-180 °C.

4.2.2. Síntesis del ligante salfen, 2



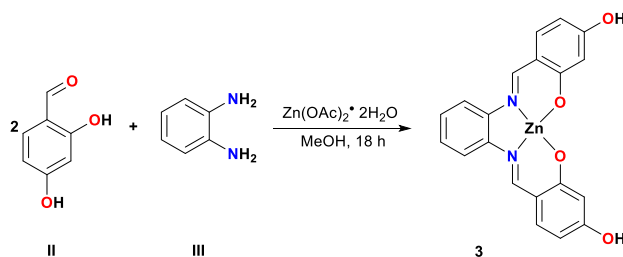
Esquema 3. Síntesis del ligante salfen, 2.

El ligante **2** fue sintetizado haciendo modificaciones al procedimiento descrito en la literatura.⁵⁵

Una disolución de *o*-fenilendiamina (63 mg, 0.57 mmol) y 2,4-dihidroxibenzaldehído (159 mg, 1.15 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 amarillo obtenido se lavó con metanol frío. Se obtuvieron 125 mg (63 %).

4.3. Síntesis de los complejos

4.3.1. Síntesis del complejo Zn-salfen, 3



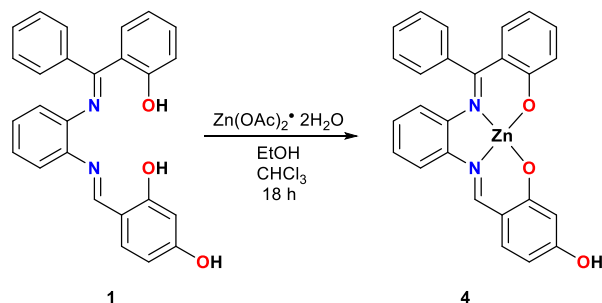
Esquema 4. Síntesis del complejo Zn-salfen, 3.

El complejo **3** fue sintetizado haciendo pequeñas modificaciones al procedimiento descrito en la literatura.⁵⁶

Una disolución de 2,4-dihidroxibenzaldehído (168 mg, 1.21 mmol), *o*-fenilendiamina (66 mg, 0.60 mmol) y acetato de zinc dihidratado (133 mg, 0.60 mmol) en 10 mL de metanol, la mezcla de reacción se

mantuvo en agitación por 18 horas. Se evaporó el disolvente y el sólido amarillo se lavó con metanol frío. Se obtuvieron 205 mg (82 %).

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



Esquema 5. Síntesis del complejo Zn-salfen, **4**.

Una disolución del ligante **1** (200 mg, 0.49 mmol) en 5 mL de cloroformo y acetato de zinc dihidratado (107 mg, 0.49 mmol) en 5 mL de etanol, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 18 horas. Se evaporó el disolvente y el sólido amarillo que se obtuvo se lavó con etanol frío. Se obtuvieron 153 mg (66 %).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ =6.01 (d, $J_{\text{HH}}=1.7$ Hz, 1H; CH_{ar}), 6.04 (d, $J_{\text{HH}}=2.24$ Hz, 1H; CH_{ar}), 6.26 (ddd, $J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, $J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.4$ Hz, 1H; CH_{ar}), 6.44 (dd, $J_{\text{HH}}=8.4$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, 1H; CH_{ar}), 6.74 (d, $J_{\text{HH}}=8.4$ Hz, 2H; CH_{ar}), 6.85 (dd, $J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.8$ Hz, 1H; CH_{ar}), 7.04 (t, $J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 1H; CH_{ar}), 7.17 (m, 4H; CH_{ar}), 7.39 (m, 3H; CH_{ar}), 7.48 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 1H; CH_{ar}), 8.67 (s, 1H; CH_{imina}), 9.76 (br, 1H; OH). (IR, ATR)/ cm^{-1} 3197.47 (ν_{OHst}), 3056.62 ($\nu_{\text{C-Harom}}$), 1614.12 ($\nu_{\text{C=Nst}}$), 1565.91 ($\nu_{\text{C=Nst}}$). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 469.94 m/z ($[\text{M}^+]$). Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{Zn} \cdot \text{CH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 57.50, H 4.65, N 4.79; obtenido: C 57.70, H 3.16, N 4.70.

4.4. Estudios en disolución ^1H RMN

Se colocaron 5 mg del ligante **1** y **2** en 0.7 mL de los disolventes deuterados correspondientes (CDCl_3 , DMSO-D_6 y Acetona-D_6) y se obtuvo el espectro de ^1H RMN.

4.5. Estudios por microscopía óptica en la microescala

Las muestras se prepararon por la técnica de drop-casting, que consiste en depositar 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.

4.6. Estudios por microscopía electrónica de transmisión en la nanoescala

Las muestras se prepararon por la técnica de drop-casting, que consiste en depositar 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.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis de los ligantes y complejos salfen

5.1.1. Síntesis del ligante salfen, **1**

La síntesis del ligante **1** fue realizada mediante la metodología descrita en la sección experimental (4.2.1.).

El ligante **1**, se obtuvo como un sólido de color amarillo, el rendimiento de la reacción fue alto (75%). El compuesto tiene un punto de fusión de 178-180 °C, lo cual confirma su pureza.

El espectro de ¹H RMN del ligante **1** se muestra dos señales anchas a 14.22 y 13.46 ppm que integran para un protón cada una de ellas, correspondientes del grupo funcional O-H, su desplazamiento a campo bajo se debe a que el grupo funcional imina es un grupo electroattractor y esto hace que la acidez de los alcoholes sea mayor. En 8.29 ppm se observa un singulete que integra para un protón correspondiente al grupo funcional aldimina, lo cual indica que se ha obtenido la imina correspondiente. Se observan señales en el intervalo de 6.37 a 7.33 ppm que nos indican la presencia de dieciséis protones aromáticos los cuales coinciden con los propios del ligante **1**.

El espectro de IR confirma la presencia de los grupos funcionales imina en la estructura del compuesto, observándose las bandas características correspondientes a las vibraciones C=N en 1604.48 y 1565.95 cm⁻¹, además se aprecia una banda en 3276.46 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del grupo funcional O-H.

En espectrometría de masas utilizando como método MALDI-TOF, se obtuvo un ion molecular m/z= 389.91, que es congruente con lo esperado que corresponde a [M-H₂O]⁺ y es equivalente a la masa del ion molecular menos la masa de una molécula de agua.

El análisis elemental concuerda con el esperado, completando la caracterización del compuesto con una fórmula mínima de $C_{26}H_{20}N_2O_3$.

5.1.2. Síntesis del ligante salfen, 2

La metodología seguida para llevar a cabo esta reacción está basada en la descrita previamente en la literatura. Se realizaron las modificaciones que se describen en la sección experimental (4.2.2).

El espectro de 1H RMN se utilizó como disolvente Acetona- D_6 , el cual presenta dos señales poco definidas en 6.39 y 7.33 ppm que integran para 13.5 protones que se atribuyen a la presencia de grupos aromáticos. Se observa una señal correspondiente al grupo funcional imina con desplazamiento de 8.25 ppm. En campo bajo a 13.40 y 10.27 ppm, se observan dos señales anchas características del grupo funcional O-H, esto se confirma por la integración la cual nos da una relación 1:1 para cada señal, con lo cual se confirmó la identidad del producto obtenido comparado con lo descrito en la literatura.

5.1.3. Síntesis del complejo Zn-salfen, 3

La metodología seguida para llevar a cabo esta reacción está basada en la descrita previamente en la literatura. Se realizaron las modificaciones que se describen en la sección experimental (4.3.1).

El espectro de 1H RMN se utilizó como disolvente DMSO- D_6 , en donde se observan cuatro señales correspondientes a los protones aromáticos en el intervalo de 6.06 a 7.80 ppm los cuales integran para diez protones que corresponden a los que presenta la estructura del ligante **3**. Se observa un singulete con un desplazamiento de 8.80 ppm y una

integración igual a dos, que corresponde al grupo funcional imina. En campo bajo se observa a 9.76 ppm una señal definida que pertenecen al grupo funcional O-H, esto se confirma por la integración la cual nos da una relación 1:1 para cada señal.

5.1.4. Síntesis del complejo Zn-Salfen, 4

El complejo **4** se obtuvo a partir del ligante **1** siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental (4.2.4.). El complejo **4** se obtiene como un polvo amarillo y el rendimiento de la reacción fue alto (66%).

En el espectro de ^1H RMN se utilizó como disolvente DMSO- D_6 , el cual presenta señales en el intervalo de 6.03 a 7.48 ppm correspondientes a los protones aromáticos que integran para dieciséis. Se observa una señal extensa en forma de singulete con un desplazamiento de 8.67 ppm que corresponde a la imina del complejo **4**. En campo bajo a 9.76 ppm se observa una señal definida que corresponde al grupo funcional O-H, esto se confirma por la integración, la cual nos da una relación 1:1. Adicionalmente a las señales mencionadas se observa una señal en 1.79 ppm que al complementar con la evidencia del análisis elemental se confirma la presencia del ion acetato que se encuentra coordinado con el ligante **4**.

En el espectro de IR del compuesto se observa claramente la señal atribuida a la vibración del grupo funcional O-H en 3197.47 cm^{-1} , además se observan señales que corresponden al estiramiento de C-H aromáticos en 3056.62 cm^{-1} . Se confirma la presencia de los grupos funcionales imina en la estructura del compuesto, observándose las bandas características correspondientes a las vibraciones C=N en 1614.12 y 1565.91 cm^{-1} .

En el espectro de masas obtenido mediante MALDI-TOF se observa el ion molecular de $m/z = 469.64$, que es congruente con lo esperado a $[M]^+$ y concuerda con la masa del ion molecular calculada que es $m/z = 470.06$.

Los resultados obtenidos con la técnica de análisis elemental ajustan con lo esperado para el ligante **4**, el cual contiene tres moléculas de agua y un ion acetato coordinados al complejo con formula mínima de $C_{26}H_{18}N_2O_3Zn \cdot CH_3COO \cdot 3H_2O$.

5.2. Estudios en disolución 1H RMN

5.2.1. Estudios en disolución 1H RMN del ligante 1

En la **Figura 15** se muestran los estudios realizados en disolución 1H RMN variando la polaridad del medio. En los tres espectros se identifica la señal correspondiente al protón de la aldimina que aparece en 8.69, 8.59 y 8.29 ppm en DMSO- D_6 , Acetona- D_6 y $CDCl_3$ respectivamente.

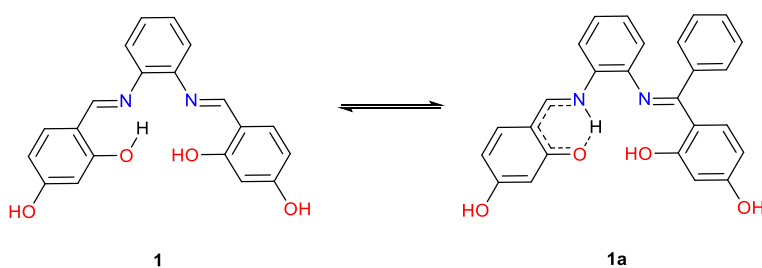
El espectro de 1H RMN utilizando como disolvente DMSO- D_6 muestra dos señales correspondientes a la especie tautoméricas en 8.74 y 8.69 ppm con una integración de 1.00 y 0.50 respectivamente; correspondiente al grupo funcional aldimina. Esto se corrobora con la presencia de señales en la zona de protones aromáticos, donde se obtiene un total de 24.23 protones los cuales corresponden con los esperados de los tautoméros que son 8 y de 16 de producto principal.

El espectro de 1H RMN utilizando como disolvente Acetona- D_6 muestra dos señales atribuidas al grupo funcional aldimina que corresponden a la especie tautoméricas con un desplazamiento de 8.59 y 8.58 ppm y una integración de 1.00 y 0.50 respectivamente. Esto se corrobora con la

presencia de señales pequeñas en la zona de protones aromáticos, donde se obtiene una integración total de aproximadamente 24 protones aromáticos de cuales corresponden con los esperados del tautómero que son 8 y de 16 de producto principal.

El espectro de ^1H RMN utilizando como disolvente CDCl_3 muestra una señal en 8.29 ppm y una integración de 1.00 que corresponde al grupo funcional aldimina lo que confirma que no existen tautómeros en este medio.

Con base en la evidencia observada es posible determinar una estructura confiable para cada tautómero. Una propuesta del equilibrio tautomérico se presenta en el **Esquema 6**.



Esquema 6. Especies tautoméricas **1** y **1a** propuestas para el ligante **1** utilizando como disolvente DMSO-D_6 y Acetona-D_6 .

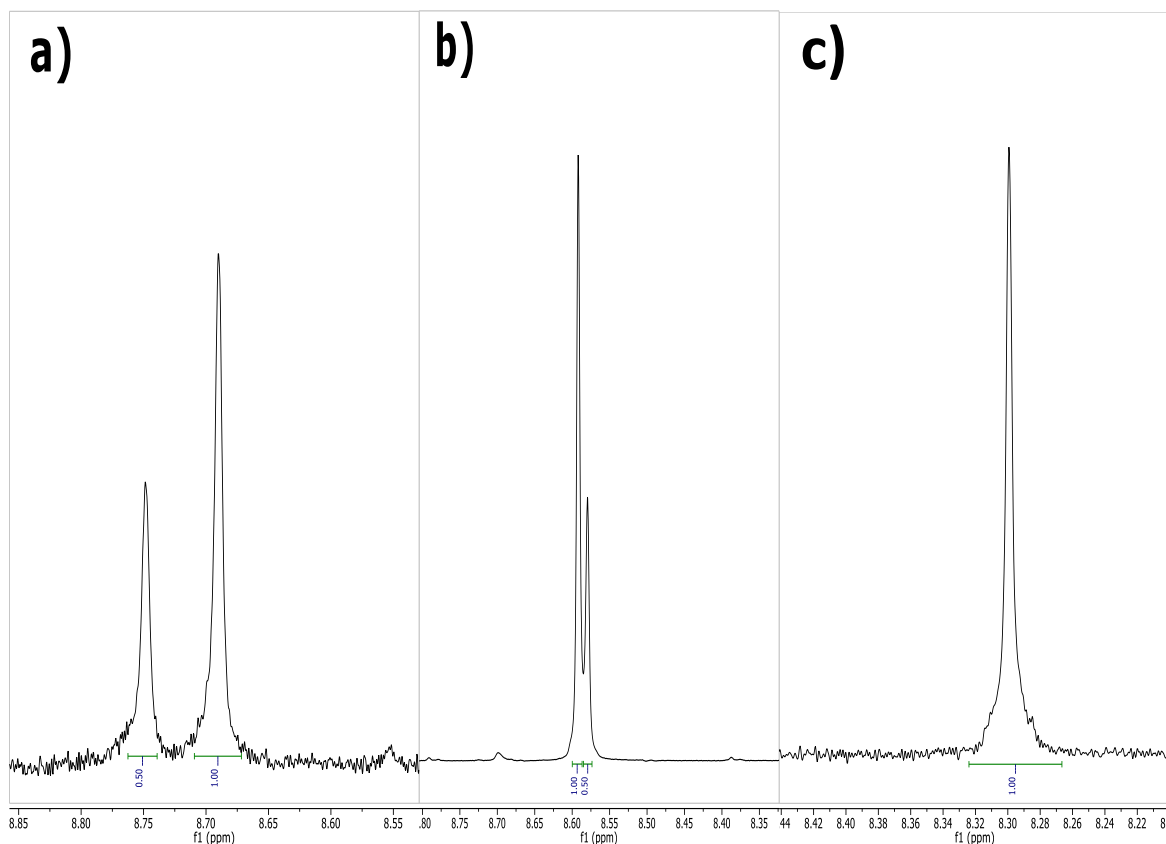


Figura 15. ^1H RMN (300 MHz) del ligante **1** en a) DMSO-D_6 b) Acetona-D_6 y c) CDCl_3 .

5.2.2. Estudios en disolución ^1H RMN del ligante **2**

Los estudios en disolución para el ligante **2**, se llevaron a cabo utilizando DMSO-D_6 y Acetona-D_6 , el CDCl_3 no fue utilizado como disolvente, debido a la baja solubilidad del ligante **2** en ese medio.

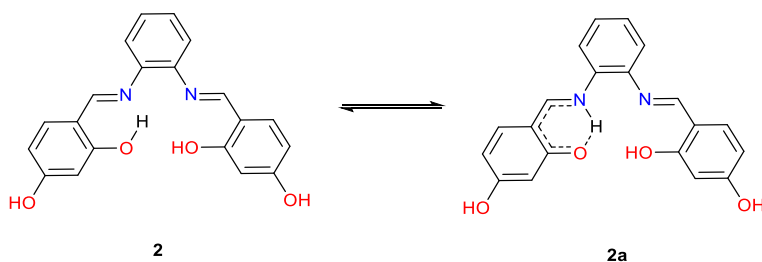
En la **Figura 16** se muestran los estudios realizados en disolución ^1H RMN variando el disolvente los cuales confirman la presencia de las dos especies tautoméricas.

El espectro de ^1H RMN utilizando como disolvente DMSO-D_6 muestra dos señales en forma de singulete que corresponden al grupo funcional aldimina lo que indica la presencia de tautómeros en 8.75 y 8.65 ppm con una integración de 1.00 y 0.50 respectivamente. Esto se corrobora

con la presencia de señales en la zona de protones aromáticos, donde se obtiene un total de 15.0 protones los cuales corresponden con los esperados de los tautoméros que son 5 y de 10 de producto principal.

El espectro de ^1H RMN utilizando como disolvente Acetona- D_6 muestra dos señales atribuidas al grupo funcional aldimina que corresponden a las especies tautoméricas con un desplazamiento de 8.72 y 8.67 ppm y una integración de 1.00 y 0.50 respectivamente. Esto se corrobora con la presencia de señales pequeñas en la zona de protones aromáticos, donde se obtiene una integración total de 15.00 protones de cuales corresponden con los esperados de los tautoméros que son 5 y de 10 de producto principal.

Con base en la evidencia observada es posible determinar una estructura confiable para el compuesto, proponiendo la existencia de una unidad tautomérica precursora del ligante **2**. Una propuesta del equilibrio tautomérico se presenta en el **Esquema 7**.



Esquema 3. Especies tautoméricas **2** y **2a** propuestas para el ligante **2**, utilizando como disolvente $\text{DMSO-}\text{D}_6$ y Acetona- D_6 .

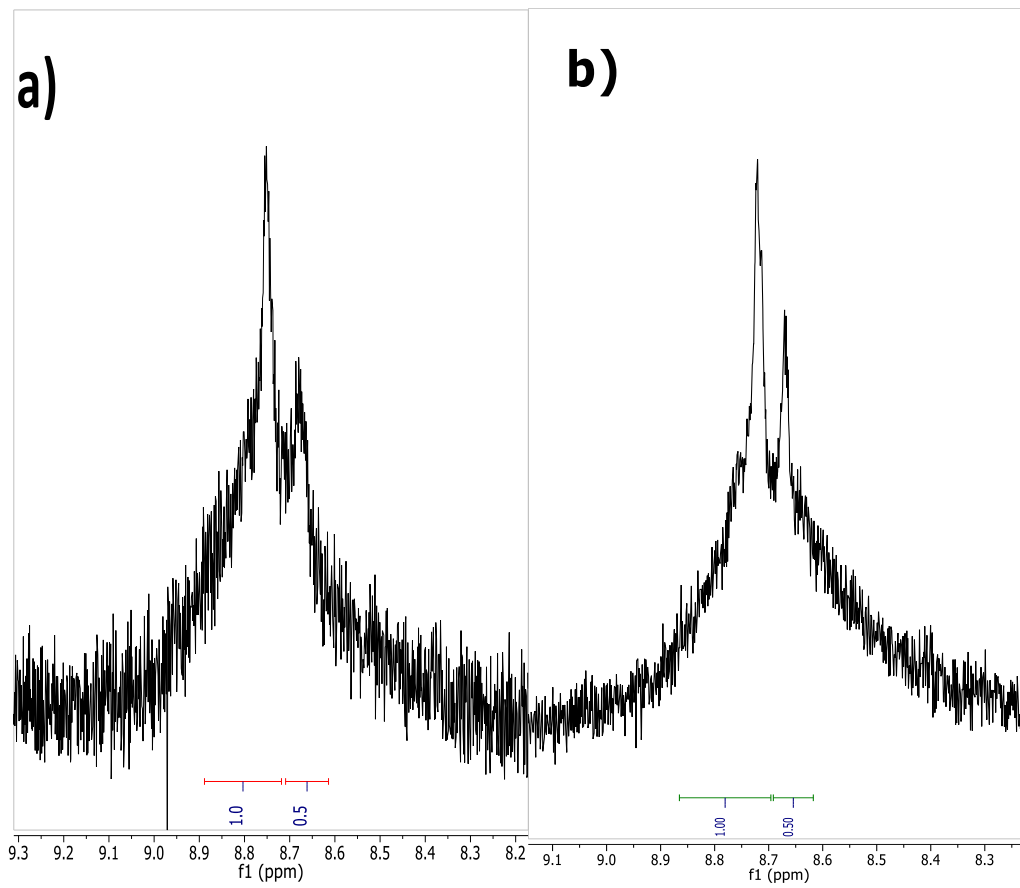


Figura 16. ^1H RMN (300 MHz) del ligante **2** en **a)** DMSO- D_6 **b)** Acetona- D_6 .

5.3. Estudios de autoensamblaje en la nanoescala y microescala para los ligantes 1 y 2, y para los complejos 3 y 4.

5.3.1. Estudios de autoensamblaje para el ligante 1

5.3.1.1. Análisis de autoensamblaje para el ligante 1 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.

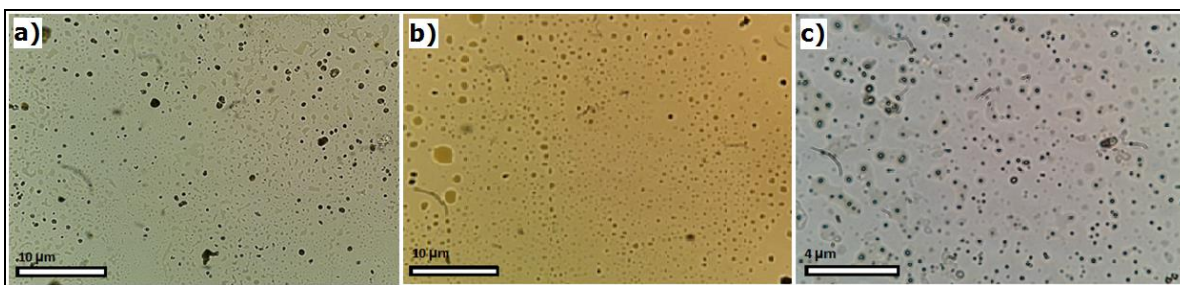


Figura 17. Imágenes de microscopía óptica del ligante **1**, preparados a partir de una solución de DMSO.

Para el ligante **1** en DMSO (**Figura 17**), observamos que la alta polaridad del medio beneficia en la microescala la formación de autoensamblados de tamaño relativamente reducido (menor a $1\ \mu\text{m}$ de diámetro). En el panel **a** se observan partículas dispersas aparentemente esféricas que presentan un tamaño aproximado de $0.6\ \mu\text{m}$, las cuales se pueden asociar a su vez entre sí para dar lugar a agregados mayores con integrantes individuales de tamaño aproximado de hasta a $1\ \mu\text{m}$, pero con baja frecuencia de aparición.

En otro campo de la muestra, en el panel **b**, los autoensamblados preservan la forma aparentemente esférica originalmente observada. No obstante, la coloración y estructura de las partículas observadas permanecen homogéneas. Interesantemente, se observan asociaciones de cadenas colineales de hasta 11 miembros de partículas autoensambladas que tienen un tamaño aproximado de $1\ \mu\text{m}$. Las partículas más grandes tienen un tamaño aproximado de $2.4\ \mu\text{m}$.

A mayores ampliaciones, en el panel **c** se observa que el comportamiento anterior se conserva. Se sigue observando alta

densidad de materia autoensamblada adherida entre sí, con autoensamblados que tienen un tamaño aproximado de 0.05 hasta 0.1 μm .

5.3.1.2. Análisis de autoensamblaje para el ligante **1** en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.

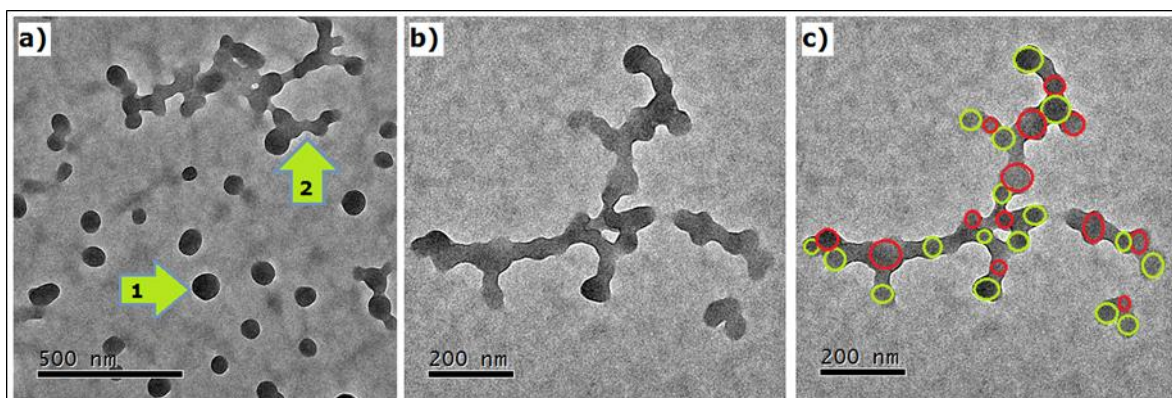


Figura 18. Imágenes de TEM del ligante **1**, preparados a partir de una solución de DMSO.

El DMSO como disolvente permite aumentar la polaridad del medio de manera significativa con respecto a la acetona y cloroformo, ya que su constante dieléctrica es de 49.7, que es el doble que el de la acetona que es de 20.7 y mucho mayor que la del cloroformo, el cual tiene un valor de 4.8 en constante dieléctrica. En la imagen **a** de la **Figura 18** se aprecian dos tipos de autoensamblaje supramolecular, el primero corresponde a autoensamblados que sigue un patrón aparentemente esférico con alta densidad de materia y una intensidad de tonalidad bastante homogénea (ver flecha **1**), dichos autoensamblados presentan una distribución uniforme con un tamaño promedio de 80 nm y una desviación estándar de 14 nm, esto nos confirma la homogeneidad en cuanto al tamaño de los autoensamblados. El segundo tipo de autoensamblaje corresponde a la zona de unión presente entre los autoensamblados esféricos, la cual presenta menor densidad de materia

(ver flecha **2**). La interacción entre estos dos tipos de autoensamblaje da lugar a agregados de mayor tamaño.

Haciendo un acercamiento a mayores aumentos, en la imagen **b** se observa que se sigue conservando el mismo comportamiento. También se aprecia que la geometría de agregación múltiple adoptada por la unión de los autoensamblados en la nanoescala no es posible de ser observada en los estudios en la microescala (**Apartado 5.3.1.1**), ya que en este caso, los autoensamblados esféricos de 80 nm forman agregados de mayor tamaño de hasta 23 miembros unidos entre sí, como se aprecia en la imagen **c**.

Es importante destacar que en cuanto al disolvente utilizado, el DMSO inhibe la formación de autoensambaldos de mayor tamaño mediante la formación de puentes de hidrógeno del compuesto con el disolvente. El DMSO es un disolvente aprótico y es de esperar que por medio de interacciones solvofílicas, la parte polar del ligante **1** se encuentra mayoritariamente orientada hacia el exterior de los autoensamblados, mientras que la parte solvofóbica del mismo se encuentre ocluida al interior de las partículas autoensambladas.

5.3.1.3. Análisis de autoensamblaje para el ligante **1** en la microescala, utilizando como disolvente acetona.

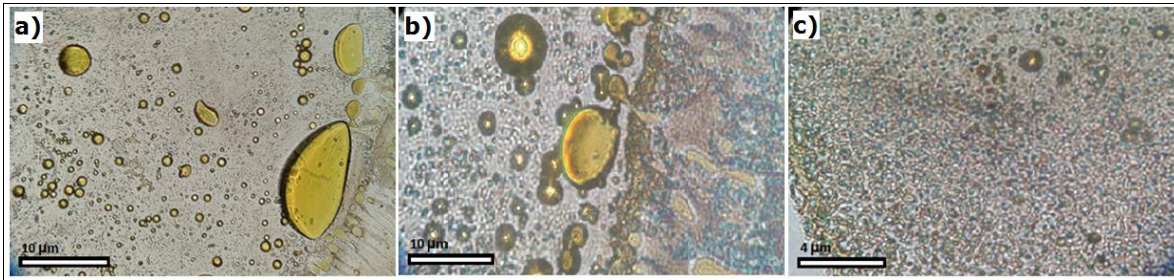


Figura 19. Imágenes de microscopía óptica del ligante **1**, preparados a partir de una solución de acetona.

En el panel **a** de la **Figura 19** se observa autoensamblados con forma aparentemente ovoidal y bordes bien definidos de diferentes tamaños e intensidad de color con homogeneidad en tonalidad, los autoensamblados más pequeños presentan un diámetro aproximado de $1.2 \mu\text{m}$ y los de mayor tamaño llegan a tener un diámetro de 6 hasta $15 \mu\text{m}$.

En otro campo de la muestra, en el panel **b** se puede comprobar la presencia de agregados de menor tamaño con cierto grado de adhesión mutua. Dichos autoensamblados presentan diámetros similares a lo que se encuentran en el panel **a**.

Un campo distinto de la muestra analizado a mayores aumentos permite destacar (panel **c**) que es posible observar una preservación en el patrón de autoensamblaje de las partículas pequeñas anteriormente discutidas, cubriendo éstas a su vez, áreas superiores a $2,400 \mu\text{m}^2$ ($40 \times 60 \mu\text{m}$).

5.3.1.4. Análisis de autoensamblaje para el ligante **1** en la nanoescala, utilizando como disolvente acetona.

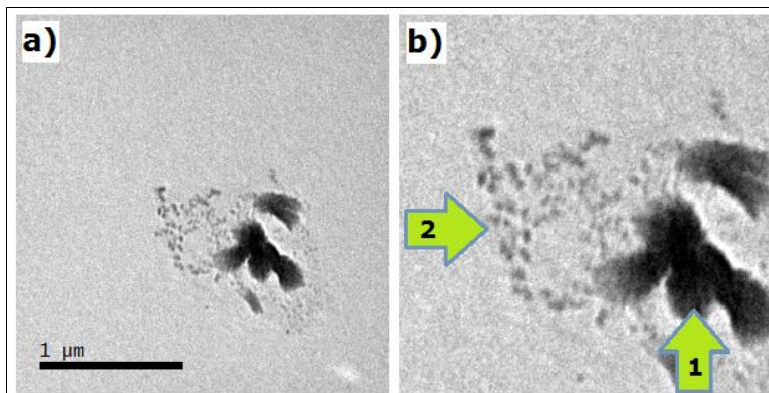


Figura 20. Imágenes de TEM del ligante **1**, preparados a partir de una solución de acetona.

El estudio en acetona permite disminuir la polaridad del medio en comparación con los casos analizados en DMSO. En la imagen **a** (**Figura 20**) se muestra los estudios realizados en la nanoescala, en donde se observan dos niveles de autoensamblaje por parte del ligante **1** en acetona. Por un lado, se observan autoensamblados discretos y adheridos entre sí con un tamaño individual aproximado de 200 nm (ver flecha **1**), al hacer una magnificación, el recuadro **b** nos permite apreciar el segundo nivel de autoensamblaje que está conformado por partículas de tamaño aproximado a 20 nm (ver flecha **2**).

La acetona es un disolvente menos polar que el DMSO y más polar que el cloroformo, lo que hace posible que los autoensamblados sean de mayor tamaño probablemente debido a que este medio favorecería la formación de puentes de hidrogeno intermoleculares al interior de los autoensamblados. En el caso anterior, dada la polaridad de los mismos, los grupos OH del ligante **1** probablemente se encontrarían dirigidos principalmente hacia el exterior de los autoensamblados, mientras que la parte no polar de la molécula se debería encontrar mayoritariamente orientada hacia el interior de los autoensamblados.

5.3.1.5. Análisis de autoensamblaje para el ligante **1** en la microescala, utilizando como disolvente cloroformo.

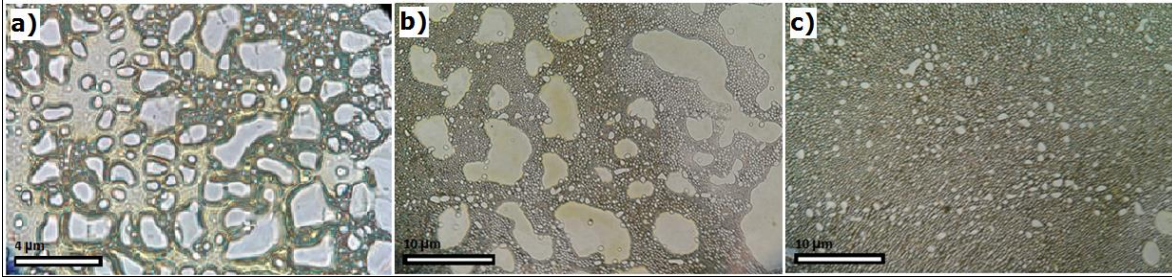


Figura 21. Imágenes de TEM del ligante **1**, preparados a partir de una solución de cloroformo.

Para el ligante **1** en cloroformo, al disminuir la polaridad del medio favorece en la microescala zonas de vacío con aparente forma ovoidal las cuales presentan un diámetro de 0.4 hasta 2.5 μm , también se aprecia gran densidad de materia autoensamblada como se observa en el panel **a** de la **Figura 21**.

Analizando el sistema a menores magnificaciones, en el panel **b** se aprecia que el comportamiento anterior se conserva al observarse zonas con forma de vesículas ovaladas originadas mediante un probable mecanismo de nucleación de vacío durante el proceso evaporativo, pero en este caso las vesículas alcanzan tamaños aproximados de hasta 5 μm .

En otro campo de la muestra, en el panel **c** se observan autoensamblados aparentemente esféricos y adheridos entre sí por medio de un empaquetamiento denso, pero observándose el mismo comportamiento de zonas no cubiertas en forma de vesículas con diámetro aproximado de 1 μm .

5.2.1.6. Análisis de autoensamblaje para el ligante **1** en la nanoescala, utilizando como disolvente cloroformo.

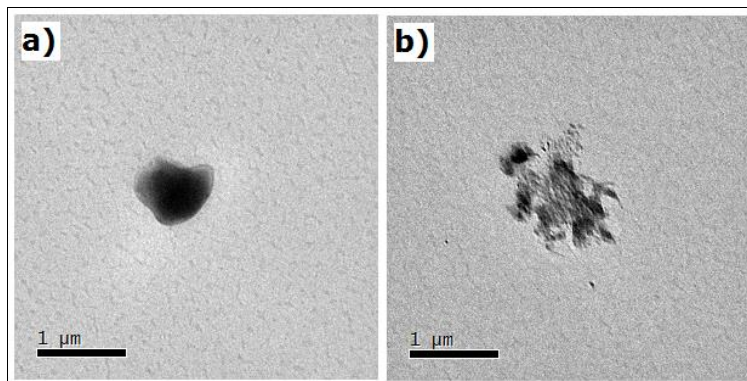


Figura 22. Imágenes de TEM del ligante **1**, preparados a partir de una solución de cloroformo.

Al disminuir 100 veces la concentración del ligante **1** y estudiar el sistema en TEM, se observa dos tipos de agregados supramoleculares, en la imagen **a** de la **Figura 22** se presenta un agregado con forma amorfa de tipo núcleo-corteza con bordes bien definidos. Por otra parte, en la imagen **b** se observa aparentemente nanocristales con tamaños que rondan $0.05 \mu\text{m}$, hasta dimensiones mayores de incluso $0.2 \mu\text{m}$.

Al tratarse de cloroformo, el cual es un disolvente no polar, es bastante probable que la parte solvofílica del ligante **1** sea aquella con menor polaridad en la estructura misma, y ésta se encuentre mayoritariamente hacia el exterior de los agregados, mientras que la parte solvofóbica (la porción molecular más polar) se encuentre hacia el interior de los autoensamblados.

5.3.2. Estudios de autoensamblaje para el ligante 2

5.3.2.1. Análisis de autoensamblaje para el ligante 2 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.

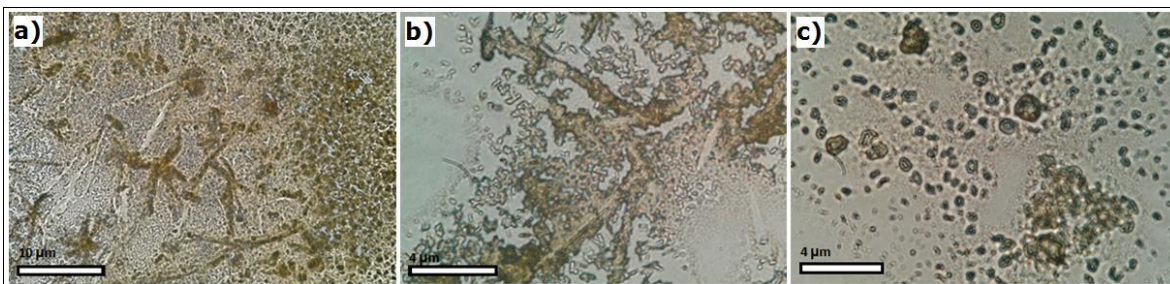


Figura 23. Imágenes de microscopía óptica del ligante **2**, preparados a partir de una solución de DMSO.

El uso de DMSO como disolvente, permite aumentar la polaridad del medio a valores relativamente altos, lo cual origina en la microescala la formación de aglomeraciones con forma de fibras, en cuyo caso el tamaño de las mismas oscila entre 8 y 15 μm con un ancho aproximado de 1.2 μm (ver panel **a** de **Figura 23**). Asimismo, en el mismo campo analizado, es posible observar autoensamblados en forma de vesícula con diámetros de aproximadamente 1 μm empaquetados aleatoriamente entre sí.

Magnificaciones mayores permiten observar en el panel **b** el mismo comportamiento descrito anteriormente, en el cual los aglomerados presentan forma de fibra. Es interesante destacar que en dichas fibras se muestra un comportamiento aparentemente tipo fractal. Lo anterior se puede apreciar al observar que tales formas no geoméricamente definidas están compuestas por autoensamblados con carácter de vesículas agregadas entre sí, de manera que a partir de cada cuerpo mayor, surgen aglomerados de menor tamaño, y de éstos últimos, agregados aun menores, y así consecutivamente, cumpliendo con una tendencia repetitiva a distintas escalas.

En otro campo de la muestra, en el panel **c**, se observan autoensamblados que presentan formas homogéneas y de diferentes tamaños, las más grandes con un diámetro aproximado $0.5 \mu\text{m}$ y las más pequeñas con un diámetro de $0.2 \mu\text{m}$; dichas vesículas presentan bordes bien definidos con un ancho de aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$.

5.3.2.2. Análisis de autoensamblaje para el ligante **2** en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.

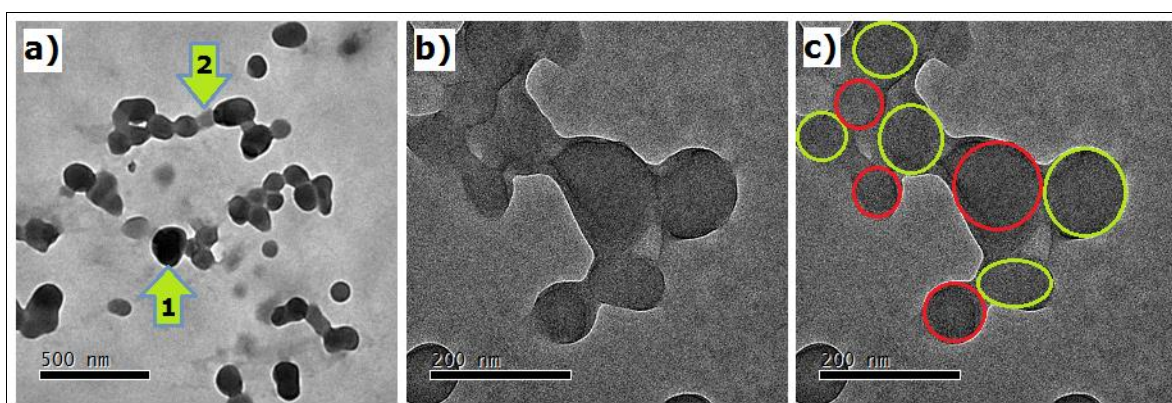


Figura 24. Imágenes de TEM del ligante **2**, preparados a partir de una solución de DMSO.

En comparación con el ligante **1**, el comportamiento de los agregados obtenidos a partir del ligante **2** en DMSO, es relativamente similar, en los cuales se presentan dos sistemas de autoensamblados (**Figura 24**).

Utilizando DMSO como disolvente, en el panel **a** se aprecian dos tipos de autoensamblaje supramolecular, el primero corresponde a autoensamblados que sigue un patrón marcadamente esférico con alta densidad de materia y una intensidad de tonalidad bastante homogénea (ver flecha **1**), muy probablemente formados gracias a la inhibición de puentes de hidrógeno por parte del medio usado. Dichos autoensamblados presentan un diámetro que va desde 70 nm hasta 250 nm , lo que indica que no hay homogeneidad en cuanto al tamaño de los autoensamblados.

El segundo tipo de autoensamblaje observado corresponde a la zona de unión presente entre los autoensamblados esféricos anteriores, la cual presenta una relativa menor densidad de materia (ver flecha **2**). Dicho tipo de autoensamblaje facilita la creación de sistemas de autoensamblaje de orden superior que permite la generación de agregados de dos o más partículas esféricas (panel **b**). Tal y como lo descrito anteriormente, en el panel **c** se muestra que dichos autoensamblados pueden formar agregados de hasta 9 segmentos. De acuerdo con la alta polaridad del medio usado y a la estructura molecular de **2**, es probable que los grupos OH del ligante empleado se encuentren dirigidos hacia el exterior del cuerpo de los autoensamblados, mientras que la parte no polar podría encontrarse hacia el interior de los mismos.

5.3.2.3. Estudios por microscopía óptica del ligante **2**, utilizando como disolvente acetona.

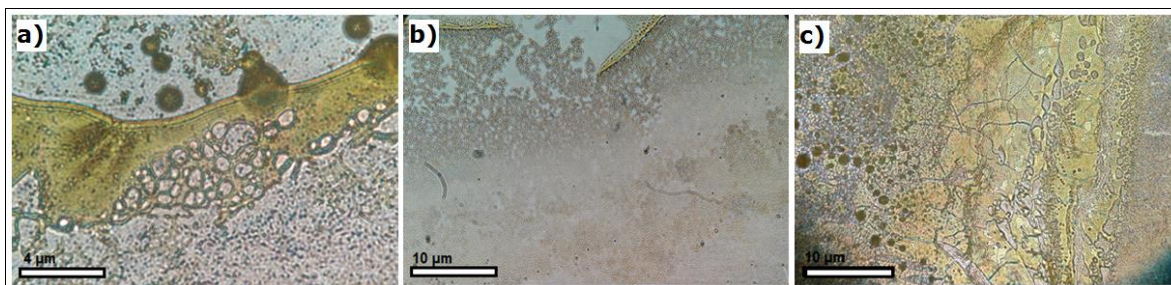


Figura 25. Imágenes de microscopía óptica del ligante **2**, preparados a partir de una solución de acetona.

El ligante **2** se encuentra en este caso disuelto en un medio menos polar que el DMSO. No obstante en este caso, es posible observar la formación de autoensamblados con una alta densidad de materia autoensamblada, evidenciada por la gran intensidad de color en los mismos (**Figura 25**). En el panel **a** se aprecian partículas de menor tamaño con diámetros que oscilan entre 0.8 a 2.2 μm, mientras que existen zonas de vacío con aparente forma ovoidal formando redes de

diámetro aproximado a $0.6 \mu\text{m}$ que probablemente hayan surgido de películas delgadas formadas sobre el soporte de vidrio, cuyo grosor resultaría bastante homogéneo, de acuerdo con la homogénea intensidad de color observada.

En el panel **b** se observan autoensamblados de aproximadamente $0.6 \mu\text{m}$ de diámetro, los cuales están cubiertos de materia autoensamblada sin patrón geométrico definido que provienen de la unión de partículas individuales de tal forma que cuando se unen forman una película delgada homogénea. Dicha película probablemente se ve favorecida a la existencia de los grupos OH libres en la estructura del ligante **2** que interactuarían favorablemente con el sustrato empleado. Se sabe que el vidrio utilizado como soporte es un material hidrofílico, por lo que existe una alta probabilidad de que en dicha película delgada, las moléculas de **2** se encuentren interactuando con el sustrato mediante los grupos funcionales hidroxilo vía puentes de H.

En el panel **c** se observa la formación de grietas a lo largo de películas delgadas homogéneas consistentes con lo discutido para el panel **b**. Esto último podría ser debido al proceso de evaporación del disolvente. No obstante, también se observan agregados de forma esférica que se forman a partir de autoensamblados menores, los cuales tienen un diámetro aproximado de $1 \mu\text{m}$.

5.3.2.4. Análisis de autoensamblaje para el ligante **2** en la nanoescala, utilizando como disolvente acetona.

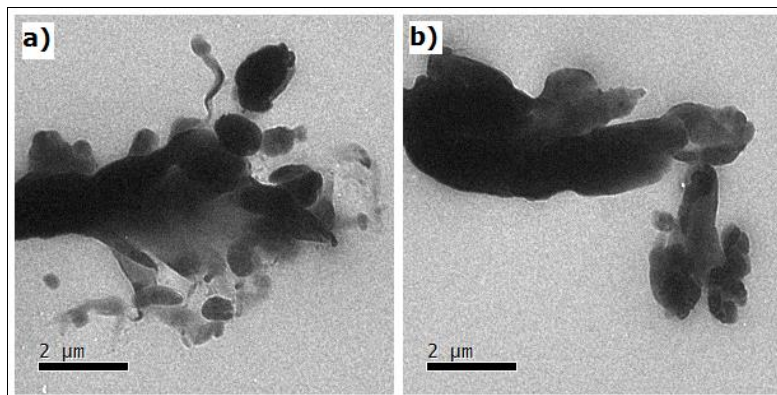


Figura 26. Imágenes de TEM del ligante **2**, preparados a partir de una solución de acetona.

Para el ligante **2** en acetona, al disminuir la polaridad del medio se ocasiona un cambio drástico de morfología en los autoensamblados con respecto a las contrapartes analizadas a partir de disoluciones de DMSO. Tal y como se observa en la micrografía **a** (**Figura 26**), los autoensamblados obtenidos poseen forma ovoidal con una alta densidad de materia al interior, los cuales se agregan sin un patrón definido. Es importante destacar que no se observa ningún tipo de distribución homogénea en cuanto a tamaño y forma, ya que los tamaños varían desde $0.5 \mu\text{m}$ hasta $1.5 \mu\text{m}$, aunque también se observan partículas individuales de tamaños que oscilan desde $0.2 \mu\text{m}$ hasta $1.3 \mu\text{m}$.

En la micrografía **b** se puede observar el mismo comportamiento aleatorio anteriormente discutido, ya que no se observa ninguna tendencia de agregación definida, ya sea de tipo cristalina, vesícula o núcleo-corteza, por lo que el patrón de autoensamblaje es aparentemente estocástico.

El ligante **2** se encuentra en este caso disuelto en un medio menos polar que el DMSO, aunque con un grado de polaridad considerable en comparación con las contrapartes preparadas en cloroformo, por lo que existe la posibilidad de que en los autoensamblados observados, los

grupos OH libres (la parte polar de las moléculas) se encuentren mayoritariamente orientadas hacia el exterior de los aglomerados. Ello implicaría que la parte menos polar de la molécula **2**, se encuentre orientada mayoritariamente hacia el interior de los autoensamblados, dando lugar a que los bordes estén bien definidos. Tomando asimismo en cuenta que el proceso de evaporación de la acetona es muy rápido en comparación con el DMSO, se podría explicar la irregularidad en la forma de los agregados, al primar el factor cinético de autoensamblaje sobre el factor termodinámico.

5.3.3. Estudios de autoensamblaje para el complejo **3**

5.3.3.1. Análisis de autoensamblaje para el complejo **3** en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.

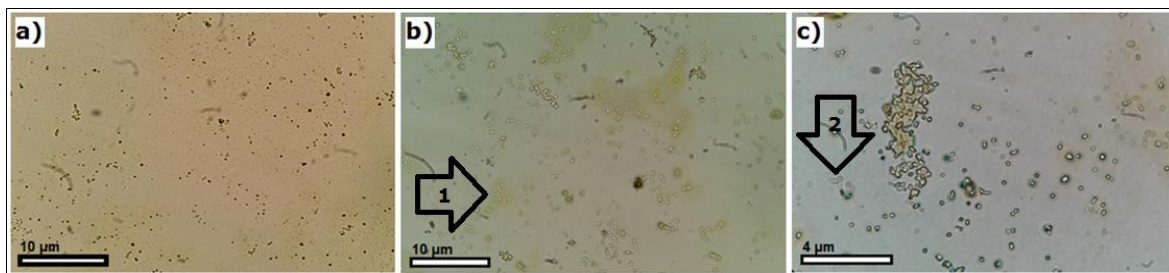


Figura 27. Imágenes de microscopía óptica del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO.

Para el compuesto **3**, se observa que el efecto de la coordinación del centro metálico da como resultado morfologías distintas a las observadas en la contraparte en ausencia de metal, el ligante **2** (**Figura 27**).

Al emplear DMSO como disolvente y analizar mediante microscopía óptica las disoluciones del compuesto **3**, se observa que en la micrografía **a** se encuentran partículas inmersas en una capa delgada de intensidad de color homogéneo, en donde dichas partículas presentan tamaños e intensidad de color también homogéneos.

En otra sección de la muestra, en la micrografía **b**, se observan vesículas que presentan un tamaño de aproximadamente $0.25\ \mu\text{m}$, las cuales tienden a autoensamblarse entre sí formando cadenas de hasta cinco miembros (Ver flecha **1**), en donde se puede apreciar que la dispersión entre las partículas es aceptable y no se hallan aglomeraciones concentradas en áreas específicas.

A mayores magnificaciones y en un campo distinto de la muestra, es posible confirmar lo discutido anteriormente (panel **c**). La película delgada obtenida permanece homogénea en cuanto a intensidad de color y tonalidad, lo que indicaría que existe cierto grado de afinidad entre el complejo **3** y la superficie hidrofílica del vidrio empleado como soporte de la muestra, bajo las condiciones preparativas de este caso de estudio. Dicha afinidad está regida por interacciones favorables entre la superficie del soporte de vidrio y el grupo OH libre aun presente en la molécula **3**. También es posible encontrar partículas ocasionalmente autoensambladas formando cadenas colineales de hasta cinco miembros (ver flecha **2**), en donde dichas partículas tienen un diámetro aproximado de $0.2\ \mu\text{m}$. También se observa que las partículas se adhieren entre sí para formar aglomerados de gran tamaño sin forma ni tamaño definidos.

5.3.3.2. Análisis de autoensamblaje para el complejo 3 en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.

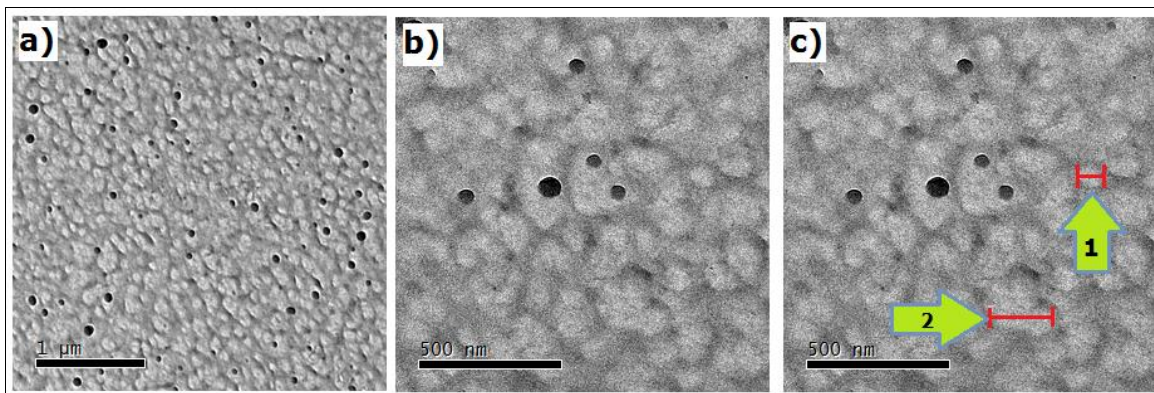


Figura 28. Imágenes de TEM del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO.

El uso de DMSO como disolvente en las disoluciones del compuesto **3** permite la obtención de autoensamblados de dos tipos, por una parte partículas discretas con forma ovoidal y tamaños definidos, mientras que por otro lado, se puede observar una red difusa amorfa de material autoensamblado tal y como se observa en la micrografía **a** de la **Figura 28**. Esto es perfectamente compatible con los resultados observados en la microescala, donde también es posible observar el perfil de películas delgadas que consisten en redes de material autoensamblado.

Magnificaciones superiores permiten apreciar en la imagen **b** que las partículas discretas contienen una alta densidad de materia autoensamblada y presentan una forma ovoidal con un tamaño medio de 30 nm y una desviación estándar de 12 nm. En el **gráfico 1** se muestra un histograma realizado tomando en cuenta los valores del diámetro de las partículas detectadas, en donde se observa que se presenta una distribución aparentemente Gaussiana de tipo heterocedástica, lo que nos indica que el tamaño de las partículas se encuentra mayoritariamente sesgado hacia a las de un diámetro cercano a la media.

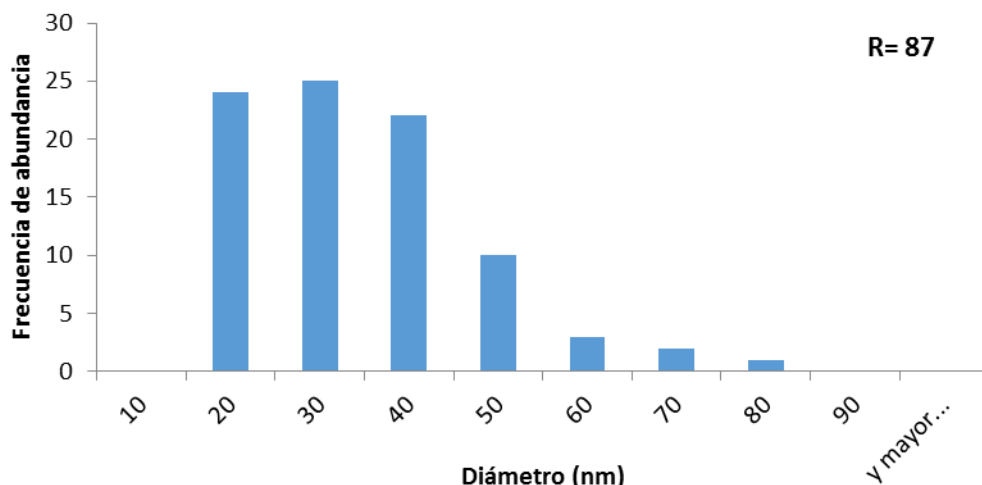


Gráfico 1. Diagrama de distribución correspondiente a los diámetros de las partículas observadas en TEM para el complejo **3** en DMSO.

Por otro lado, resulta interesante que las redes de material autoensamblado observadas en las micrografías presentan áreas de vacío que corresponden a distancias que rondan los 70 nm, mientras que las más grandes llegan a tener dimensiones del orden de hasta 200 nm (ver flechas **1** y **2** en la micrografía **c**)

La naturaleza del DMSO hace que se favorezca la ruptura de los enlaces tipo puentes de hidrogeno intermoleculares, con lo que se limita el tamaño de las partículas, favoreciendo a su vez la formación de material autoensamblado en forma de película de tal manera que las interacciones que posiblemente estén favoreciendo la formación de la red sean de otro tipo.

5.3.3.3. Análisis de autoensamblaje para el complejo **3** en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1

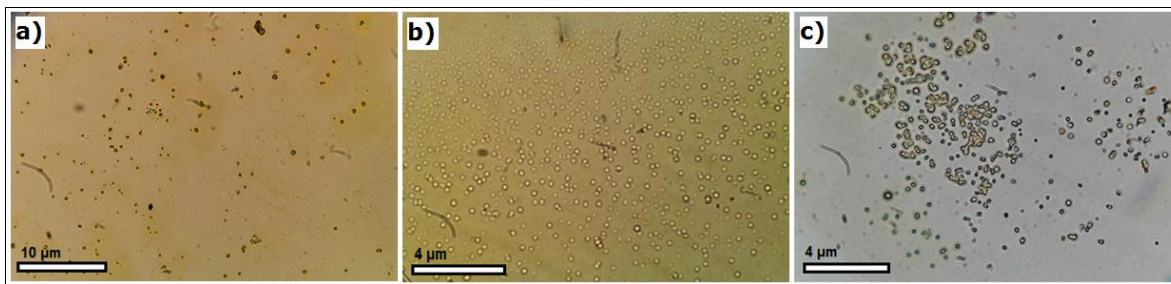


Figura 29. Imágenes de microscopía óptica del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO/acetona 9:1.

Al emplear la mezcla de disolventes acetona/DMSO y analizar mediante microscopía óptica las muestras preparadas del complejo **3**, se puede observar en la **Figura 29** (panel **a**), que existen partículas inmersas en una capa delgada homogénea con alta intensidad de color. Cabe destacar que las partículas esféricas observadas no presentan ningún tipo de aglomeración de orden superior, por lo que prevalecen los agregados discretos.

A mayores magnificaciones, en el panel **b** se puede apreciar que el comportamiento se preserva. Se observa una película delgada con una intensidad de color homogénea, en donde la homogeneidad en la película formada sobre la superficie del portaobjetos es un indicativo de la afinidad entre el compuesto **3** y el vidrio hidrofílico utilizado. Dicha afinidad es muy probable que se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del complejo y la superficie del silicato del portaobjetos, tal y como se ha discutido para casos anteriores. Sin embargo, en el mismo panel se observan también autoensamblados con un diámetro aproximado de $0.15 \mu\text{m}$, en donde dichos autoensamblados se conglomeran para formar cadenas colineales de hasta 6 miembros.

En otro campo de la muestra, en el panel **c** se observan partículas aparentemente esféricas de un tamaño aproximado de $0.15 \mu\text{m}$, dichas

partículas ocasionalmente se adhieren entre sí, para dar lugar a aglomerados amorfos de mayor tamaño.

El complejo **3** se encuentra disuelto en una mezcla de disolventes de forma que el medio será menos polar que el DMSO puro, por lo que es muy probable que la parte solvofóbica de la molécula se encuentre estabilizando el interior de los autoensamblados observados, a pesar de que el DMSO posee propiedades inhibitorias de puentes de hidrógeno. De esta forma, se podría explicar las irregularidades en cuanto a la forma de los agregados, como se observa en el panel **c**.

5.3.3.4. Análisis de autoensamblaje para el complejo **3** en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1

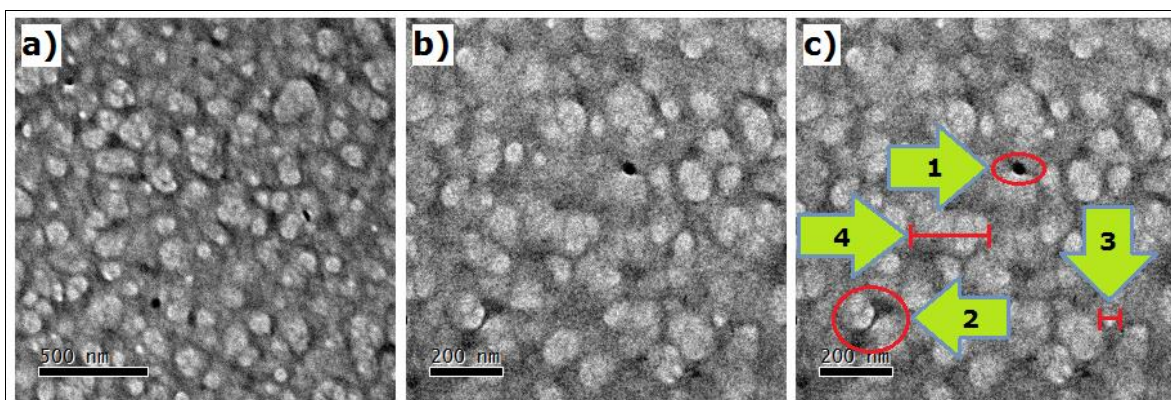


Figura 30. Imágenes de TEM del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO/acetona 9:1.

El uso de la mezcla de disolventes DMSO/Acetona del complejo **3** permite la obtención de dos tipos de autoensamblados. En la imagen **a** de la **Figura 30** se observa por una parte, autoensamblados aparentemente ovoidales de tonalidad intensa (alta densidad de material), mientras que por otra parte, se observan también autoensamblados en forma de fibras nanométricas las cuales se adhieren entre sí hasta formar redes difusas.

Haciendo un aumento en otra región de la muestra, en la micrografía **b** se puede observar que el comportamiento anteriormente discutido se conserva. Se siguen preservando los dos tipos de autoasociación descritos, en donde los autoensamblados ovoidales presentan un diámetro aproximado de 40 nm (ver flecha **1**), mientras que las fibras pueden dar lugar a la formación de redes de mayor orden, las cuales son aparentemente muy estables en las condiciones de observación (ver flecha **2**). Las redes de material autoensamblado presentan espacios de vacío de diferentes tamaños que corresponden a distancias que van desde 70 nm hasta 200 nm (ver flechas **3** y **4**).

Resulta importante destacar que al igual que en microscopía óptica, se preserva la existencia de autoensamblados con alta intensidad de tonalidad, aunque con una recurrencia reducida. Sin embargo también es posible observar que el perfil de películas delgadas obtenidas en la microescala correspondería muy probablemente a las redes de material autoensamblado observados en TEM. El comportamiento anterior puede ser explicado si se toma en cuenta la naturaleza del disolvente DMSO, que favorece el rompimiento de los enlaces tipo puentes de hidrógeno, lo que limita el tamaño de las partículas, favoreciendo la formación de material autoensamblado en forma de redes nanométricas de tal manera que las escasas interacciones tipo puente de hidrógeno estarían contribuyendo escasamente en la formación de dicha red.

5.3.3.5. Análisis de autoensamblaje para el complejo **3** en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1

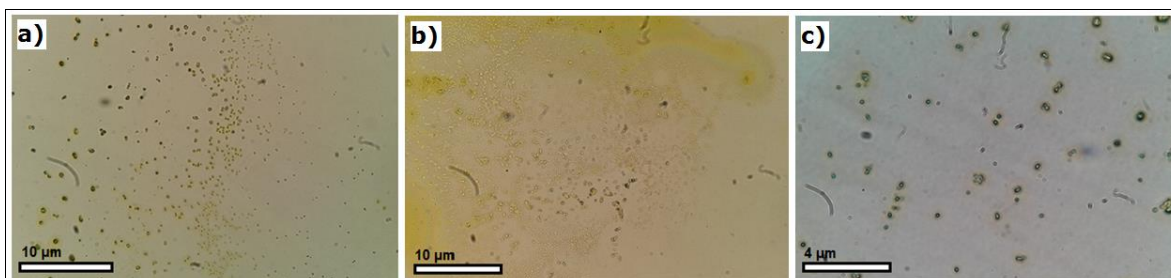


Figura 31. Imágenes de microscopía óptica del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO/cloroformo 9:1.

Para el complejo **3** al disminuir la polaridad del medio se inhibe la solubilidad del mismo, con respecto a su ligante de partida (ligante **2**), por lo que tras pruebas distintas, se puede observar que las condiciones apropiadas para una solubilización apropiada corresponden al uso de una mezcla de disolventes DMSO/cloroformo en proporción 9:1. Al hacer el análisis por microscopía óptica de la **Figura 31**, en el panel **a** se observa una película delgada con intensidad de color homogéneo, en donde se aprecian autoensamblados menores unidos entre sí, los cuales presentan formas aparentemente esféricas. Dichos autoensamblados se aglomeran de manera homogénea sobre la superficie del vidrio cubriendo áreas de hasta $5 \times 5 \mu\text{m}$.

En el panel **b** se observa por otro lado una serie de autoensamblados en distintas etapas de formación que sugieren la coexistencia de regiones formadas durante momentos distintos del mecanismo de autoensamblaje de los agregados. En dicho panel se observa que el proceso de evaporación del disolvente conduce a que se favorezca la formación de los aglomerados de orden superior compuestos por partículas autoensambladas de menor tamaño, que progresivamente se fusionan entre sí conforme el disolvente disponible se ve mermado hasta sequedad total. Mientras el proceso de evaporación continúa, los

aglomerados provenientes de la fusión de autoensamblados menores continúan progresivamente fusionándose entre ellos, hasta dar lugar a la cobertura homogénea de una mayor área de sustrato, para formar de esta manera, una película homogénea y de color intenso. Lo anterior sugiere que existen fuerzas intermoleculares de adherencia entre las moléculas del complejo **3** contenidas dentro de los autoensamblados, que compiten a su vez con las fuerzas interfaciales entre los autoensamblados y la superficie del portaobjetos. De esta forma, es muy probable que tal afinidad se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo OH libre en el complejo **3** y la superficie de silicato presente en el portaobjetos.

Por otro lado, en el panel **c**, a un mayor aumento, al igual que las micrografías **a** y **b**, se continúa observando autoensamblados discretos unidos entre ellos, los cuales presentan formas aparentemente esféricas con diámetros de aproximadamente 0.1 μm .

5.3.3.6. Análisis de autoensamblaje para el complejo **3** en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1

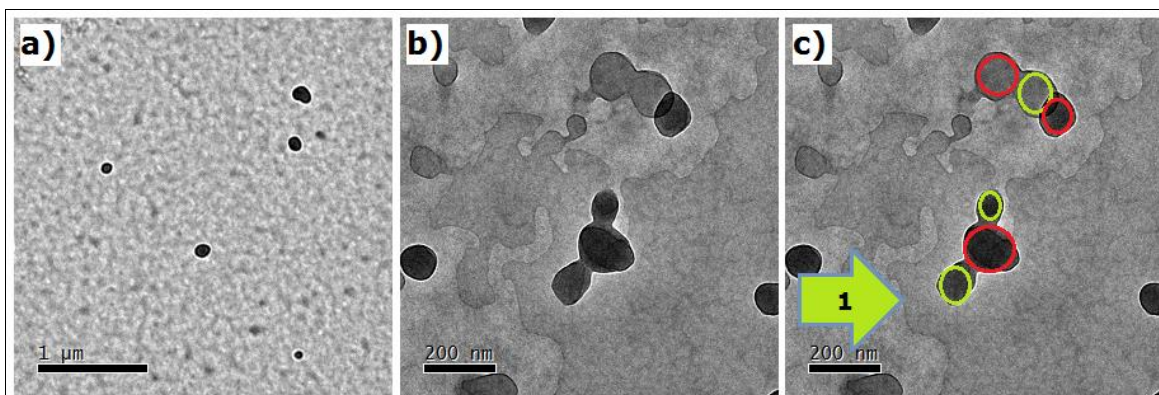


Figura 32. Imágenes de TEM del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO/cloroformo 9:1.

En línea con lo observado en microscopía óptica, en la imagen **a** de la **Figura 32** es posible observar materia homogéneamente distribuida que corresponde a núcleos levemente densificados y distribuidos de manera equitativa en la superficie, los cuales dan lugar a formación de agregados con alta intensidad de materia.

A un mayor aumento, en la imagen **b**, se observan zonas donde se encuentra autoensamblados de mayor densidad de materia, los cuales forman asociaciones de partículas de hasta tres 3 segmentos, dichos agregados tienen tamaños de 50 hasta 150 nm. Al igual que en la imagen **a** se puede observar materia distribuida de manera homogénea que da lugar a estos autoensamblados aparentemente ovoidales (ver flecha **1** en imagen **c**).

Debido a la naturaleza de los disolventes empleados en esta Tesis, al disminuir la polaridad del medio con respecto al DMSO, es de esperar que se disminuyan las interacciones regidas por éste último y el compuesto. Por tal motivo, existiría una mayor probabilidad de que la parte con menor polaridad del ligante **3** (la porción aromática) tenga mayor afinidad hacia el medio, cuya polaridad ha disminuido, y por

consecuencia, que la parte de la molécula con mayor polaridad (la parte del hidroxilo) tenga una menor afinidad hacia la mezcla de disolventes. De esta manera, se favorecería un comportamiento solvofóbico al interior de los autoensamblados, mientras que el exterior de los mismos presentaría tendencias solvofílicas, de manera que al exterior de las partículas se encuentre una predominancia de las porciones menos polares de las moléculas autoensambladas. Asimismo, tomando en cuenta que la mezcla de disolventes contiene principalmente DMSO, el cual tiene la propiedad de inhibir los puentes de hidrógeno, se podría sugerir que tanto al exterior como al interior de las partículas exista una competencia dinámica entre los procesos de formación-destrucción de los agregados, con lo cual se podría explicar la irregularidad en la forma de los mismos para dar lugar a la formación de autoensamblados con menor densidad de materia tal y como se observa en la flecha **1** del panel **c**.

5.3.4. Estudios de autoensamblaje para el complejo 4

5.3.4.1. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la microescala, utilizando como disolvente DMSO.

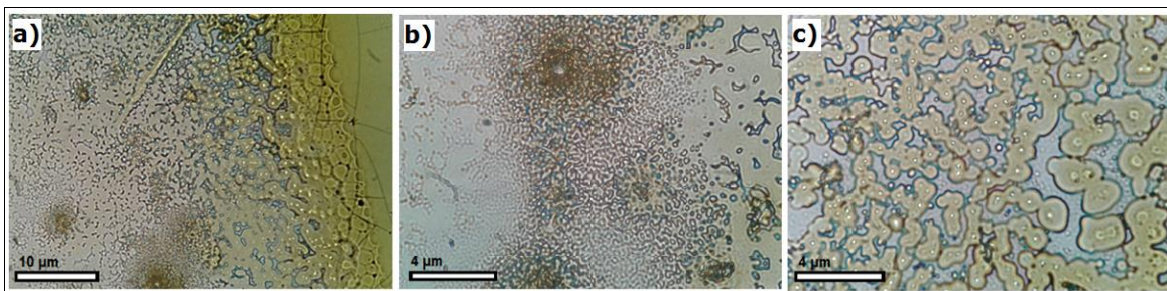


Figura 33. Imágenes de microscopía óptica del complejo **4**, preparados a partir de una solución de DMSO.

Para el complejo **4** en DMSO, se observa que el efecto de la coordinación del centro metálico sobre el ligante **1**, da como resultado morfologías distintas a las analizadas en microscopía óptica para la contraparte en ausencia de metal (**Figura 33**). En el panel **a** se observa en una parte del campo visual una película delgada de coloración homogénea y con grietas ocasionales que probablemente fueron formadas durante el proceso de evaporación del disolvente. No obstante, existe también material autoensamblado que forma aglomeraciones con formas aparentemente esféricas en otras regiones del campo analizado, los cuales poseen núcleos claramente definidos con intensidad de color alta. Dichos autoensamblados presentan una tendencia de fusión progresiva mutua hasta dar lugar a la película delgada discutida con anterioridad. Ambos comportamientos presentan una tendencia consistente en espacios de 10 μm consecutivos o más, por lo cual se puede inferir que existe una gran estabilidad en las interacciones que rigen la formación de los autoensamblados. Por tal motivo, se propone que existen interacciones intermoleculares entre las moléculas del complejo **4** que estabilizan el sistema, que a su vez mantendrían un equilibrio con las interacciones molécula-sustrato para dar lugar a las morfologías observadas. Si se toma en cuenta que el

DMSO inhibe la formación de puentes de hidrógeno, las interacciones intermoleculares que darían lugar a los agregados tendrían que ser de tipo solvofóbico, por lo que existe una gran probabilidad de que la estabilidad del sistema sea regida por las interacciones entre los anillos aromáticos de distintas moléculas, por medio de interacciones tipo apilamiento $\pi-\pi$.

A mayores magnificaciones, en el panel **b** se aprecia que el comportamiento anteriormente discutido se conserva. Resulta interesante que es posible observar una alta densidad de materia autoensamblada que da lugar a partículas discretas adheridas entre sí formando aglomerados de orden superior a partir de los autoensamblados originalmente formados.

En otro campo de la muestra, en el panel **c** se observa la unión de distintos autoensamblados aparentemente esféricos, lo que da lugar a zonas descubiertas de mayor tamaño. Esta tendencia confirma lo observado en el panel **a**, en donde cada partícula autoensamblada posee un núcleo definido de alta intensidad de color y el diámetro de los autoensamblados es del orden de aproximadamente 1 μm .

5.3.4.2. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la nanoescala, utilizando como disolvente DMSO.

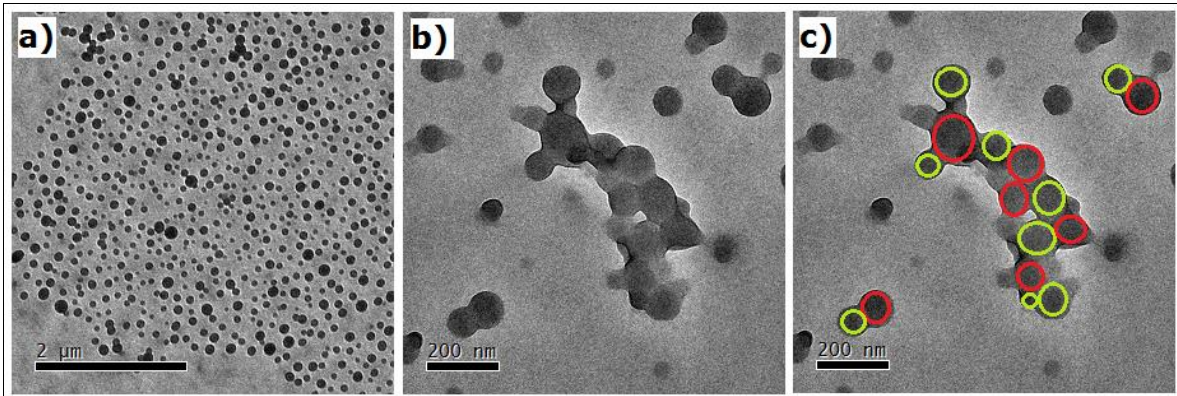


Figura 34. Imágenes de TEM del complejo 4, preparados a partir de una solución de DMSO.

Utilizando DMSO como disolvente, en la imagen **a** de la **Figura 34** se observa la presencia de partículas con alta densidad de materia autoensamblada entre sí, las cuales se encuentran dispersas de manera bastante homogénea en el campo analizado y presentan diámetros comprendidos entre 75 nm y 204 nm. Resulta importante destacar que el tamaño de los autoensamblados presenta una distribución de tipo Gaussiana (**Gráfico 2**), con una media de 129 nm y una desviación estándar de 25 nm, lo que indica que los valores de los diámetros individuales están muy cercanos al promedio.

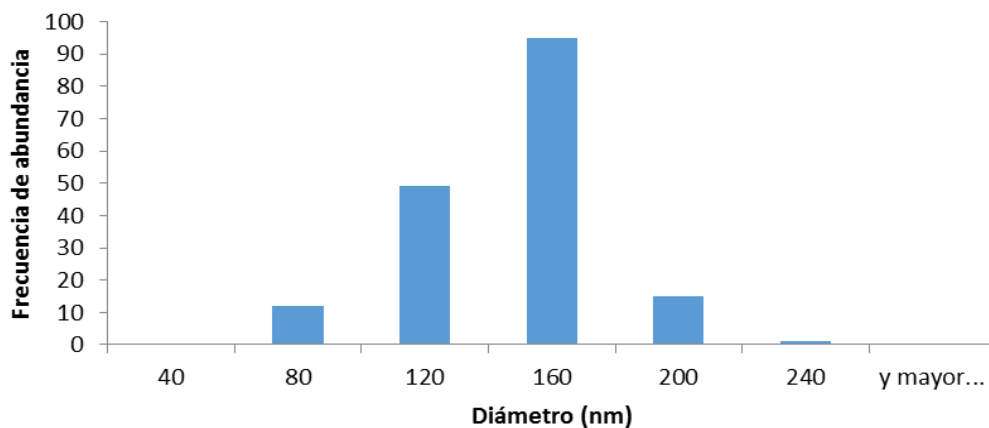


Gráfico 2. Diagrama de distribución correspondiente a los diámetros de las partículas observadas en TEM para el complejo 4 en DMSO.

Analizando a mayores magnificaciones otro campo de la muestra, en las imágenes **b** y **c**, se pueden observar autoensamblados discretos que se adhieren entre sí hasta formar aglomerados de dos miembros e incluso crear agrupaciones de mayor orden, alcanzando hasta doce miembros.

Dado que en DMSO, el medio presenta mayor polaridad relativa, lo más probable es que en los agregados observados el grupo OH del complejo **4** se encuentre en mayor grado orientado hacia el exterior de los autoensamblados, en tanto que la parte menos polar de la molécula se encuentre mayoritariamente orientada hacia el interior de los mismos. Lo anterior implicaría que la mayor presencia de grupos OH al exterior de las partículas regiría la adhesión ocasional entre los autoensamblados por medio de interacciones de tipo polar. Sin embargo, ya que el DMSO inhibe la formación de puentes de hidrógeno, la probabilidad de ocurrencia de agregados de orden superior como los observados en las imágenes **b** y **c** se vería disminuida con respecto a la presencia de partículas discretas como en la imagen **a**, lo cual puede comprobarse con base en la evidencia descrita.

5.3.4.3. Análisis de autoensamblaje para el complejo 4 en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1.

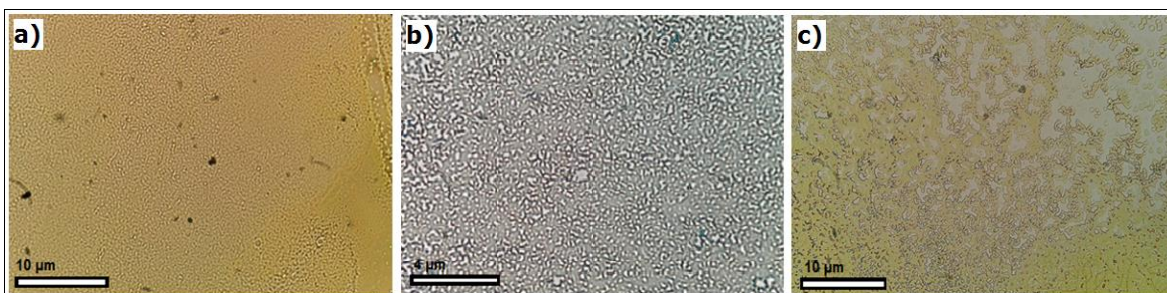


Figura 35. Imágenes de microscopía óptica del complejo **4**, preparados a partir de una solución de DMSO/acetona 9:1.

Dada la menor polaridad de la mezcla DMSO/acetona con respecto a DMSO, se permite la obtención de dos tipos de autoensamblados, por una parte en el panel **a** de la **Figura 35** se observa una película delgada con intensidad de color homogénea, mientras que por otra parte, se puede apreciar autoensamblados adheridos entre sí, los cuales presentan formas aparentemente esféricas. Dichos autoensamblados se aglomeran de manera homogénea sobre la superficie del vidrio cubriendo áreas de hasta 45x30 µm.

En el panel **b**, a un mayor aumento, se aprecia que el comportamiento anteriormente descrito se sigue conservando, ya que los autoensamblados se encuentran distribuidos homogéneamente dando lugar a zonas vacías cuyo diámetro oscila de 0.1 a 0.5 µm.

En el panel **c** se observan tendencias que permiten sugerir que el mecanismo de formación de los autoensamblados proviene del proceso de evaporación del disolvente. Se observa que es favorable la formación de aglomeraciones de múltiples partículas autoensambladas, mismas que se unen entre sí hasta formar cadenas durante el proceso de evaporación del disolvente, de forma que progresivamente se cubran áreas mayores hasta formar una película delgada homogénea de color intenso. La película formada en la superficie del portaobjetos indica que

existe cierto grado de afinidad entre el complejo **4** y el vidrio del soporte usado, cuyas características son predominantemente hidrofílicas. Tal afinidad es muy probable que se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo OH de la molécula del complejo **4** y la superficie de silicato presente en el portaobjetos.

5.2.4.4. Análisis de autoensamblaje para el complejo **4** en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/acetona 9:1.

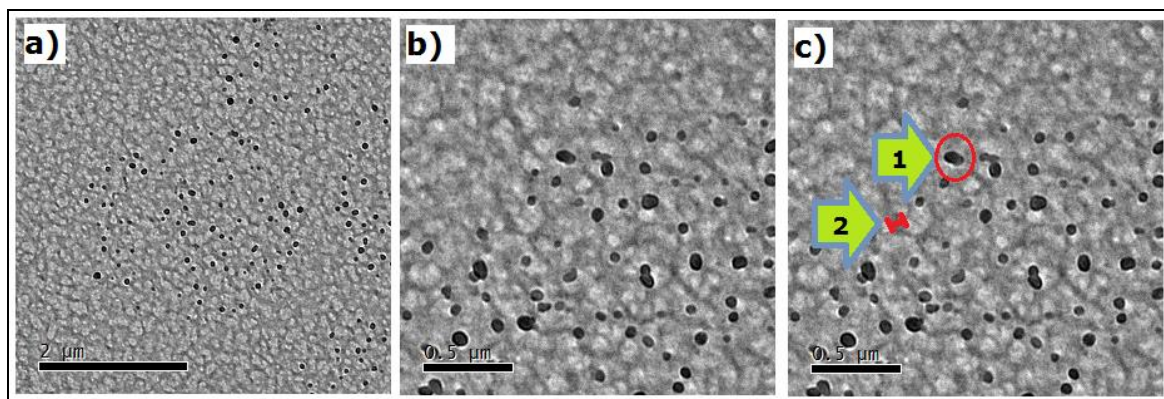


Figura 36. Imágenes de TEM del complejo **4**, preparados a partir de una solución de DMSO/acetona 9:1.

Al disminuir 100 veces la concentración del complejo **4** en la mezcla de disolventes DMSO/acetona, se observa en la nanoescala la presencia de dos tipos de autoensamblaje (**Figura 36**). En primer lugar se tienen autoensamblados compactos que presentan forma aparentemente ovoidal, mientras que en segundo lugar se observan autoensamblados con forma de fibra que se adhieren entre si hasta formar una red amorfa como se observa en la imagen **a**. Esto se puede comparar con los resultados en la microescala donde también es posible observar el perfil de películas delgadas que consisten en redes de material autoensamblado.

En la imagen **b** se puede apreciar a mayores aumentos que los autoensamblados ovoidales contienen alta densidad de materia y

presentan una forma ovoidal llegando a presentar tamaños que van desde 20 nm hasta 100 nm (ver flecha **1**).

Al parecer el mecanismo de formación de las redes es controlada por el proceso de evaporación del disolvente. Debido a que el DMSO inhibe la formación de puentes de hidrógeno, se podría explicar la irregularidad en la forma de los agregados que dan lugar a las fibras que conforman la red.

5.3.4.5. Análisis de autoensamblaje para el complejo **4** en la microescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1.

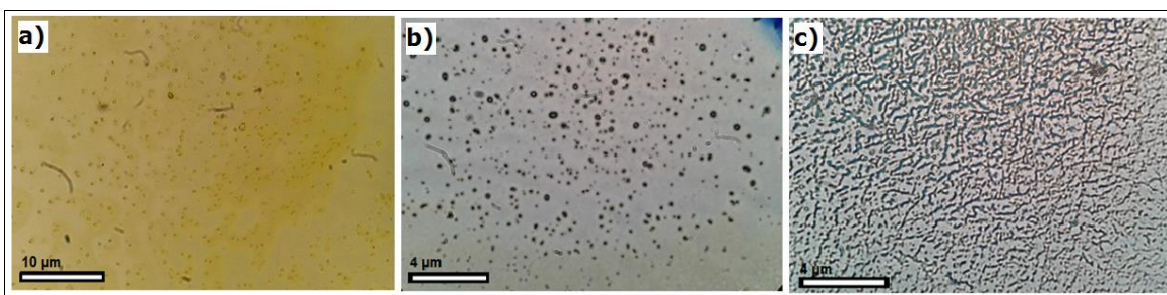


Figura 37. Imágenes de TEM del complejo **4**, preparados a partir de una solución de DMSO/cloroformo 9:1.

Se observa que la disminución en la polaridad del medio ocasiona una morfología diferente que las observadas a una mayor polaridad del disolvente. En el panel **a** de la **Figura 37** se observa una película delgada con autoensamblados en forma de vesículas que presentan núcleos de color poco intenso, las cuales se aglomeran para formar cadenas colineales de hasta seis miembros.

Mayores aumentos permiten observar en el panel **b** que existen partículas aparentemente esféricas bastantes homogéneas en tamaño y forma, con diámetros que oscilan entre 0.2 μm y 0.4 μm. Asimismo, también es posible encontrar partículas ocasionalmente

autoensambladas entre sí formando cadenas colineales de hasta seis miembros.

Interesantemente en otro campo de la muestra, en el panel **c**, se observan autoensamblados en forma de fibras que se asocian entre sí, formando redes que cubren áreas de hasta $20 \times 10 \mu\text{m}$, estas fibras tienen un grosor de aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$. Dichas redes de material autoensamblado presentan espacios de vacío de diferentes tamaños que corresponden a distancias que van desde 70 nm , mientras que las más zonas vacías más grandes llegan a tener una longitud de hasta 200 nm .

5.3.4.6. Análisis de autoensamblaje para el complejo **4** en la nanoescala, utilizando mezcla de disolventes DMSO/cloroformo 9:1.

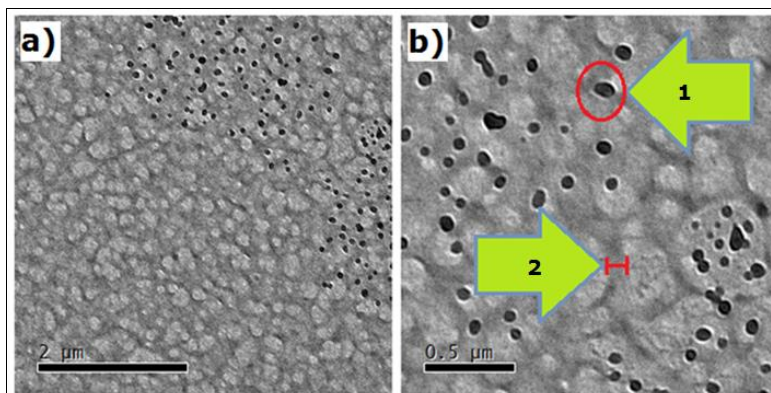


Figura 38. Imágenes de TEM del complejo **3**, preparados a partir de una solución de DMSO/cloroformo 9:1.

El uso de la mezcla de disolventes DMSO/cloroformo con el complejo **3** permite la obtención de dos tipos de autoensamblados. En la micrografía **a** (**Figura 38**) se observan autoensamblados aparentemente ovoidales de alta densidad de materia, mientras que en la misma imagen también se observan autoensamblados con forma de fibra las cuales se adhieren hasta formar redes difusas.

A un mayor aumento, en otra zona de la muestra (micrografía **b**), se puede observar que el comportamiento anteriormente mencionado se conserva, ya que se preserva la existencia de dos tipos de autoensamblaje, en donde los autoensamblados ovoidales presentan tamaños que oscilan entre 30 nm y 100 nm (ver flecha **1**). Las redes de material autoensamblado presentan grosores de diferentes tamaños que corresponden a distancias que van desde 50 nm, mientras que las regiones más gruesas llegan a tener dimensiones de hasta 300 nm (ver flecha **2**).

Al igual que en microscopía óptica se preserva una tendencia de autoensamblaje en la cual el perfil de las películas delgadas en la microescala correspondería a las redes de material autoensamblado observados en TEM. En este sentido, es muy probable que el mecanismo de formación de dichas redes sea controlado mediante la interrupción de puentes de hidrógeno por parte del DMSO, lo cual explicaría la limitación del tamaño de las partículas discretas, favoreciendo la formación de material autoensamblado en forma de fibra de tal manera que las pocas interacciones puente de hidrógeno están beneficiando la formación de la red.

6. Conclusiones

- Se sintetizaron los ligantes **1** y **2** tipo salfen y sus respectivos complejos **2** y **4** derivados del 2,4-dihidroxibenzaldehído. Todos estos compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos y alta pureza.
- Se caracterizaron los compuestos nuevos **1** y **4** mediante técnicas espectrométricas (Análisis elemental y espectrometría de masas) y espectroscópicas (IR, ^1H RMN y ^{13}C RMN).
- Se verificó la identidad de los compuestos **2** y **3** mediante la comparación de su espectro de ^1H RMN con los datos descritos en la literatura.
- En los estudios en disolución del ligante **1** al evaluar el efecto de la polaridad, se observó que utilizando DMSO- D_6 y Acetona- D_6 como disolvente, se obtiene dos equilibrios tautoméricos con una proporción de 1:0.5 para ambos disolventes. No obstante, al hacer los estudios en CDCl_3 no se obtuvo ningún tipo de equilibrio tautomérico.
- En los estudios en disolución del ligante **2** al evaluar el efecto de la polaridad, se observó que utilizando DMSO- D_6 y en Acetona- D_6 como disolvente se obtiene la presencia de equilibrios tautoméricos con una proporción de 1:0.5 para ambos casos. En los estudios para el ligante **2**, el CDCl_3 no fue utilizado como disolvente, debido a la baja solubilidad en ese medio.
- En los estudios de autoensamblaje para los ligantes, se observa que el tamaño de los autoensamblados disminuyen al disminuir la polaridad del medio, estos compuestos contienen grupos funcionales de tipo aromáticos y OH, estos últimos nos permiten obtener enlaces tipo puente de hidrógeno y potencialmente interacciones de tipo $\pi-\pi$, lo que favorece la formación de autoensamblados.

- Al coordinar con Zn^{2+} , se disminuyen los sitios para que se lleve a cabo la interacción tipo puente de hidrogeno, favoreciendo las interacciones supramoleculares de tipo $\pi-\pi$, permitiendo que el material autoensamblado forme estructuras en forma de películas delgadas.

7. Bibliografía

- [1] P. Atkins, J. de Paula. Elements of physical chemistry. Editorial Oxford university press, sexta edición (2013).
- [2] J.M Lehn. Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives. Editorial VCH, primera edición (1995).
- [3] J.M. Lehn. (1987). [Artículo]. *Supramolecular chemistry - Scope and perspectives molecules – Supermolecules*. [Fecha de consulta: 30 de junio de 2016] Disponible en http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/lehn-lecture.pdf
- [4] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. Editorial John Wiley & Sons (2007).
- [5] J. W. Steed, J. L. Atwood. Supramolecular Chemistry. Editorial Wiley, segunda edición (2009).
- [6] Takeshi Ueki, Ryo Yoshida. *Recent aspects of self-oscillating polymeric materials: designing self-oscillating polymers coupled with supramolecular chemistry and ionic liquid science*. Phys. Chem. Chem. Phys. (2014), 16(22), 10388-10397.
- [7] J. M. Lehn. *Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA (2002), 99, 8, 4763–4768
- [8] J. W. Steed, P. A. Gale. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. Editorial Wiley (2012).
- [9] S. I. Stupp, L. C. Palmer. *Supramolecular Chemistry and Self – Assembly in Organic Materials Design*. Chem. Mater. (2014), 26 (1), 507–518.

- [10] M. V. Escárcega Bobadilla, A. W. Kleij. *Artificial chirogenesis: a gateway to new opportunities in material science and catalysis*. Chem. Sci., (2012), 3, 2421.
- [11] D. B. Varshey, J. R. G. Sander, T. Friscic, L.R. MacGillivray. *Supramolecular Interactions*. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, John Wiley & Sons, (2012).
- [12] R. Chang. Química. Editorial McGraw-Hill, décima edición (2010).
- [13] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, C. J. Murphy. Química la ciencia central. Editorial Pearson Educación, décimo primera edición (2009).
- [14] W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone. *Attractive intramolecular edge-to-face aromatic interactions in flexible organic molecules* Acc. Chem. Res. (2001), 34, 885.
- [15] C. D. Sherrill. Computations of Noncovalent π Interactions. Editorial John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [16] G. Ercolani. *Physical Basis of Self-Assembly Macrocyclizations*. J. Phys. Chem. B. (1998), 102, 5699–5703.
- [17] M. B. Coppock, M. E. Williams. *Nucleic Acid Mimetics*. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, John Wiley & Sons, (2012).
- [18] G. M. Whitesides, B. Grzybowski. *Self-Assembly at All Scales*. Science, (2002), 295, 2418-2421.
- [19] B.R. Otto, R. Sijbrandi, J. Luirink, B. Oudega, J.G. Heddle, K. Mizutani, S. Y. Park, J.R.H. Tame. (2015). [Imagen]. *Crystal structure of Heme Binding protein, an autotransporter hemoglobine protease from pathogenic Escherichia coli*. [Fecha de consulta: 15 de mayo de 2016].

Disponible en

<http://www.rcsb.org/pdb/explore/explore.do?structureId=1WXR>

[20] M. S. Davies Wykes, J. Palacci, T. Adachi, L. Ristroph, X. Zhong, M. D. Ward, J. Zhangade, M. J. Shelleya. *Dynamic self-assembly of microscale rotors and swimmers*. *Soft Matter*, (2016), 2, 4584-4589.

[21] B. Lew, B. Roukema. *A test of the Poincaré dodecahedral space topology hypothesis with the WMAP CMB data*. *Astron. Astrophys*, (2008), 482, 747-753.

[22] Hiro-Sato Niwa. *Self-organizing Dynamic Model of Fish Schooling*. *J. Theor. Biol.*, (1994), 171 (2), 123-136.

[23] W. Clavin. (2015). [Foto]. *Living on the Edge: Stars Found Far from Galaxy Center*. [Fecha de consulta: 22 de mayo 2016] Disponible en <http://www.nasa.gov/jpl/living-on-the-edge-stars-found-far-from-galaxy-center>

[24] D. Doubilet. (2015). [Foto]. *León marino hambriento*. [Fecha de consulta: 15 de mayo de 2016] Disponible en <http://nationalgeographic.es/animales/peces/bancosdepeces/imagen/leon-marino-hambriento>

[25] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp. *Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers*. *Science* (2001), 294, 684– 688.

[26] M. Fialkowski, K. J. M. Bishop, R. Klajn, S. K. Smoukov, C. J. Campbell, B. A. Grzybowski. *Principles and Implementations of Dissipative (Dynamic) Self-Assembly*. *J. Phys. Chem. B* (2006), 110, 2482-2496.

- [27] Sabine H. L. Klapp. *Collective dynamics of dipolar and multipolar colloids: From passive to active systems*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. (2016), 21, 76-85.
- [28] M. V. Escárcega-Bobadilla, G. A. Zelada-Guillén, S. V. Pyrlin, M. Wegrzyn, M. D. Ramos, E. Giménez, A. Stewart, G. Maier, A. W. Kleij. *Nanorings and rods interconnected by self-assembly mimicking an artificial network of neurons*. Nat. Commun. (2012) 4, 2648.
- [29] A. Mohammad-Reza, H Azin, B. Abdol-Khalegh. *Study of Interaction of Native DNA with Iron(III)-(2,4-Dihydroxysalophen)chloride*. J. Kor. Chem. Sci. (2010), 54 (5).
- [30] S. Matsunaga, M. Shibasaki. *Recent advances in cooperative bimetallic asymmetric catalysis: dinuclear Schiff base complexes*. Chem. Commun. (2014), 50(9), 1044-1057.
- [31] J. D. Patel. *Synthesis, characterization and antibacterial activity of novel schiff base derived from 2-((3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-methylene)hydrazinecarboxamide and its transition metal complexes*. Int. J. Pharm. Biol. Sci. (2013), 2(2), 318-322.
- [32] P.G. Cozzi. *Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects*. Chem. Soc. Rev. (2004), 33(10), 410-421.
- [33] Neng Jiang, Su-Yi Li, Sai-Sai Xie, Zhong-Rui Li, Kelvin D.G. Wang, Xiao-Bing Wang, Ling-Yi Kong. *Design, synthesis and evaluation of multifunctional salphen derivatives for the treatment of Alzheimer's disease*. Eur. J. Med. Chem. (2014), 87, 540-551.
- [34] A. K. Asatkar, S. P. Senanayak, A. Bedi, S. Panda, K. S. Narayan, S. S. Zade. *Zn(II) and Cu(II) complexes of a new thiophene-based salphen-type ligand: solution-processable high-performance field-effect transistor material*. Chem. Commun. (2014), 50, 7036-7039.

- [35] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, J. N. H. Reek. *ZnII-Salphen Complexes as Versatile Building Blocks for the Construction of Supramolecular Box Assemblies*. Chem. Eur. J. (2005), 11, 4743–4750.
- [36] G. J. Leggett. *Nanolithography*. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, John Wiley & Sons, (2012).
- [37] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommondaux. Block Copolymers in Nanoscience. Editorial Wiley-VCH (2006).
- [38] R. Shabani, H. J. Cho. *Nanomaterials in actuators*. Rev. Nanosci. Nanotechnol 8 (2012), 1(2), 85-102.
- [39] A. Stein, R.C. Schrodin. *Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. (2001), 5, 553–564.
- [40] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia. *Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications*. Chem. Rev. (2011), 111, 3669–3712.
- [41] J. Fang, S. Du, S. Lebedkin, Z. Li, R. Kruk, M. Kappes, H. Hahn. *Gold mesostructures with tailored surface topography and their self-assembly arrays for surface-enhanced Raman spectroscopy*. Nano Lett. (2010), 10, 5006–5013.
- [42] S. Behrens. *Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions*. Nanoscale, (2011), 3, 877–892.
- [43] I.J. Kramer, E.H. Sargent. *Colloidal quantum dot photovoltaics: a path forward*. ACS Nano, (2011), 5, 8506–8514.

- [44] Z. Y. Zhou, N. Tian, J. T. Li, I. Broadwell, S. G. Sun. *Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage*. Chem. Soc. Rev. (2011), 40, 4167–4185.
- [45] S. Y. Zhang, K. W. Shah, M. Y. Han. *Methods and Structures for Self-assembly of Anisotropic 1D Nanocrystals*. Anisotropic Nanomaterials Preparation, Properties, and Applications. Editorial Springer (2015).
- [46] A. Nouailhat. An introduction to nanoscience and nanotechnology. Editorial John Wiley & Sons, Inc. Primera edición (2008).
- [47] S. Calvalli, H. Robson Marsden, F. Albericio, A. Kros. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, (2012).
- [48] S. Bo, S. Holger. *Atomic Force Microscopy Measurements of Supramolecular Interactions*. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, (2012).
- [49] A. C. Toma, T. Pfohl. *Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) and Wide-Angle X-ray cattering (WAXS) of Supramolecular Assemblies*. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, (2012).
- [50] G. E. Jai Poiner. *Laboratory Course in Nanoscience and Nanotechnology*. Editorial Taylor & Francis Group (2015).
- [51] G. H. Seward. *Optical desing of microscopes*. Editorial SPIE (2010).
- [52] G. Vázquez Nin, O. Echeverría. *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. Editorial Fondo de Cultura Económica (2000).
- [53] R. M. Haak, A. Decortes, E. C. Escudero-Adán, M. Martínez Belmonte, E. Martin, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij. *Shape-Persistent*

Octanuclear Zinc Salen Clusters: Synthesis, Characterization, and Catalysis. Inorg. Chem. (2011), 50, 7934-7936.

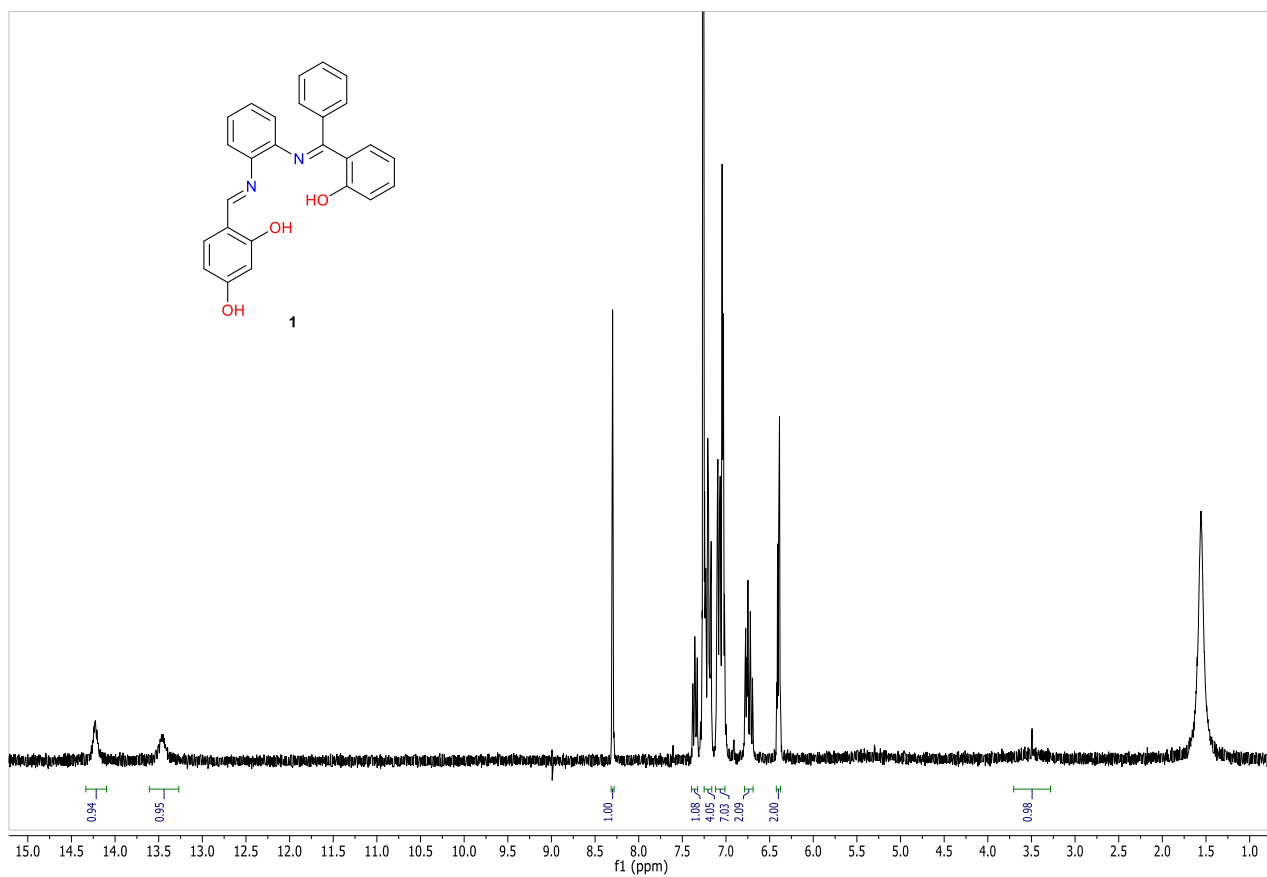
[54] A. Kämpfe, E. Kroke, J. Wagler. *Hypercoordinate Silicon Complexes of (O,N,N' vs. O,N,O') Schiff Base Type N-(2-Carbamidophenyl)imines: Examples of Exclusively O-Silylated Carbamides*. Eur. J. Inorg. Chem. (2009), 1027-1035.

[55] B. M. Muñoz-Flores, R. Santillan, N. Farfán, V. Álvarez-Venicio, V. M. Jiménez-Pérez, M. Rodríguez, O. G. Morales-Saavedra, P. G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani. *Synthesis, X-ray diffraction analysis and nonlinear optical properties of hexacoordinated organotin compounds derived from Schiff bases*. J. Organomet. Chem, (2014), 769, 64-71.

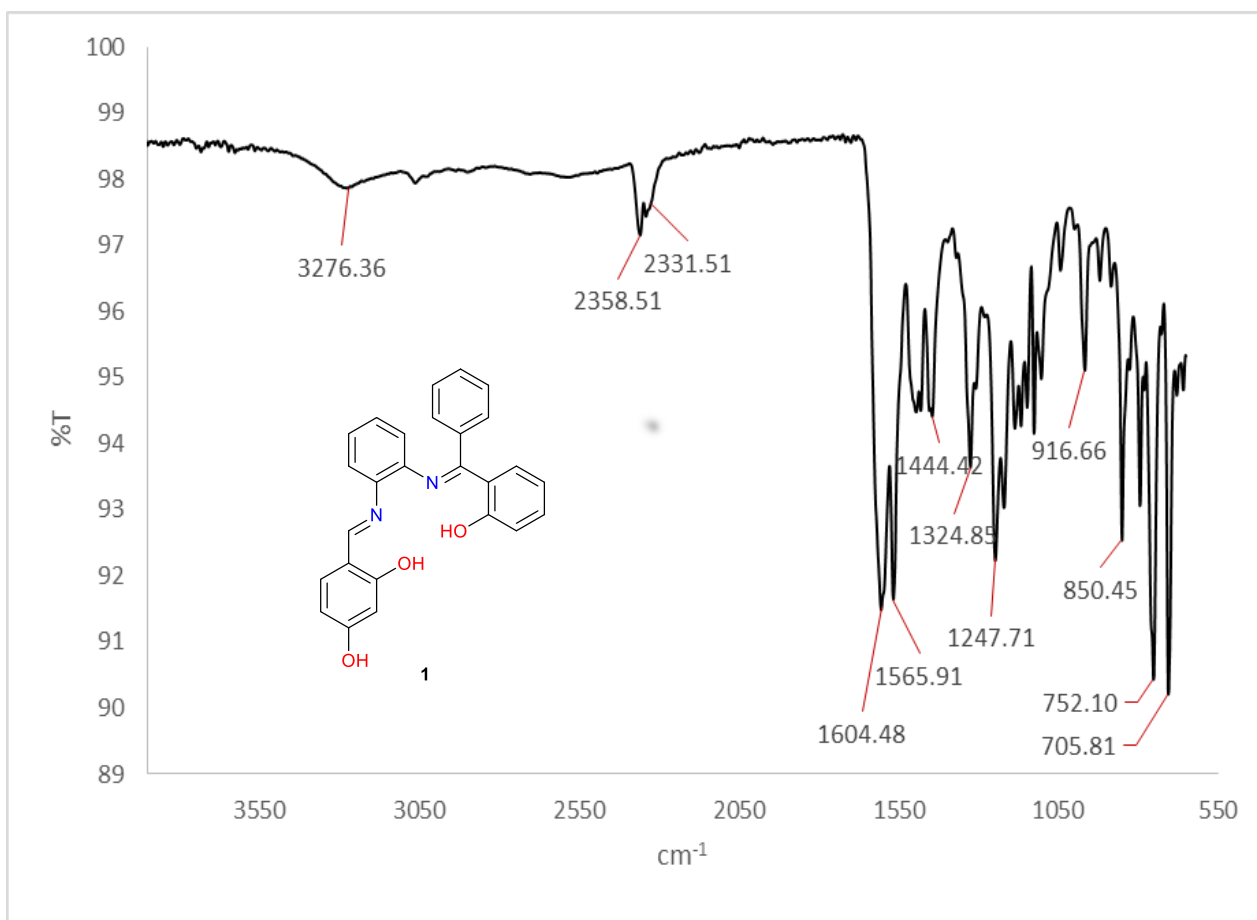
[56] A. Arola-Arnal, J. Benet-Buchholz, S. Neidle, R. Vila. *Effects of Metal Coordination Geometry on Stabilization of Human Telomeric Quadruplex DNA by Square-Planar and Square-Pyramidal Metal Complexes*. Inorg. Chem. (2008), 47(24), 11910-11919.

8. Apéndice

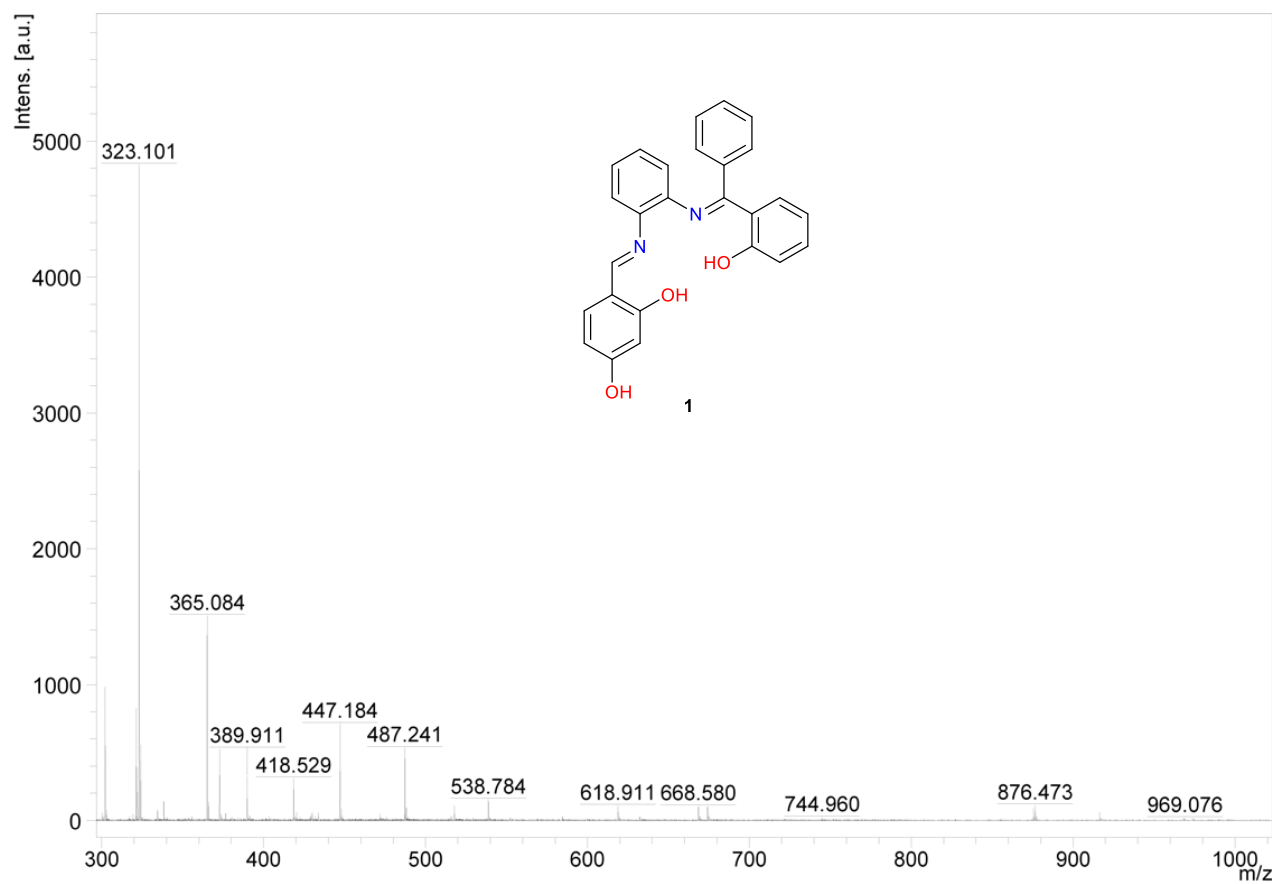
Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) del ligante **1**



Espectro de IR del ligante **1**



Espectro de masas del ligante **1**



Análisis Elemental del ligante 1

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAI)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPIAC
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56233899 ext 84000, 84041

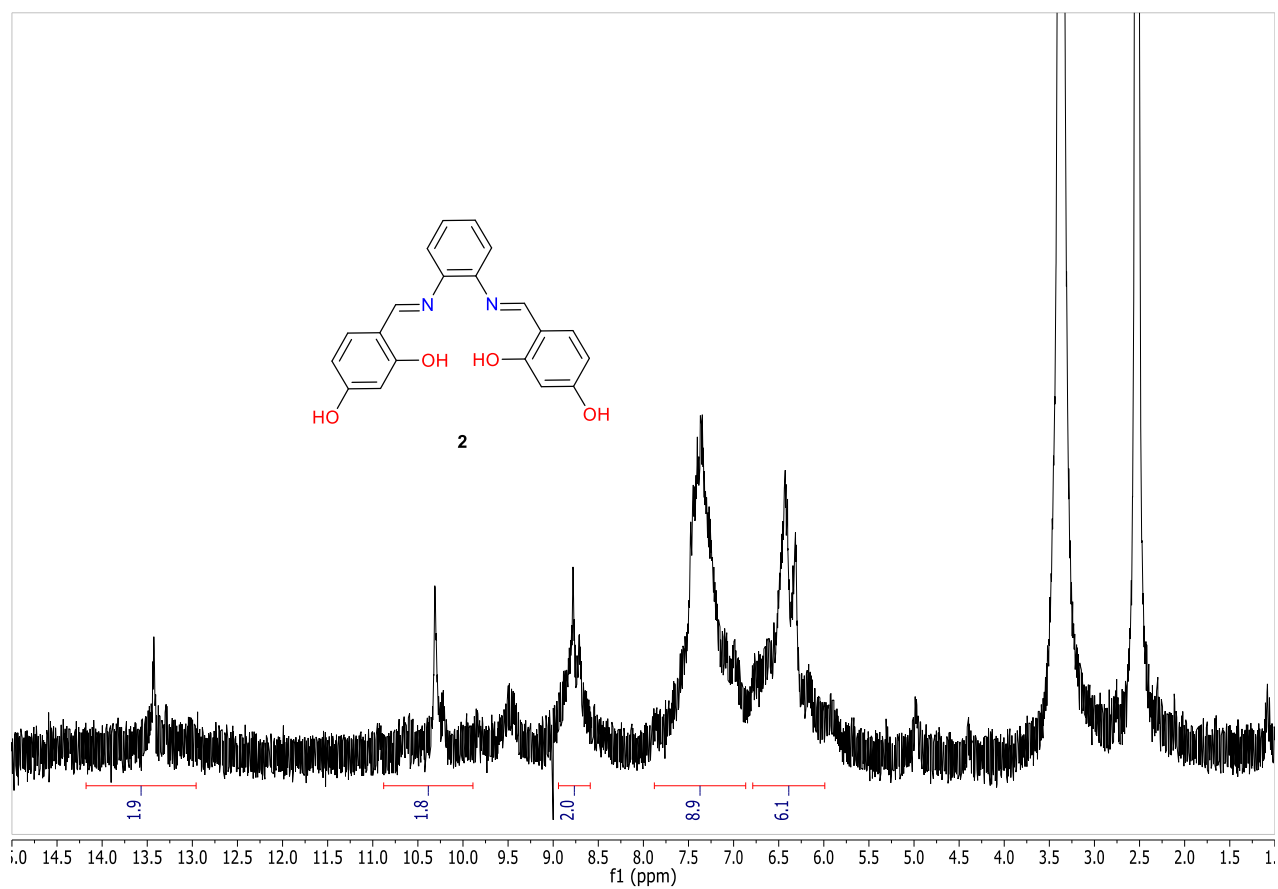
Date of report 1/29/2016 2:27:05PM

User ID M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus

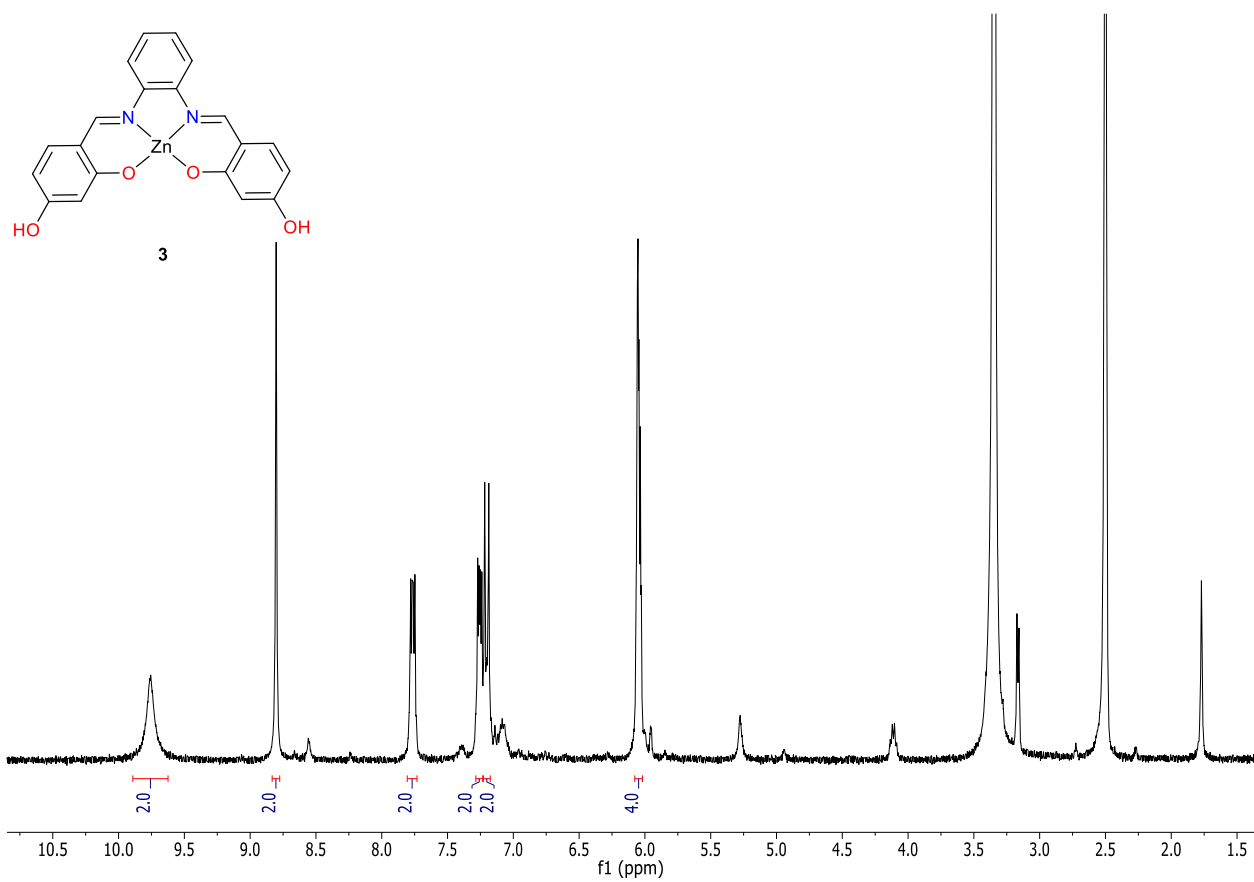
Comments Muestra: AR002 Realiza: M. en C. Nayeli L. Balbuena

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Creation
2697013724B	1.520	75.3%	4.19%	0.09%	-0.10%	1/20/2016 7:55:17 PM
2697013724A	1.453	75.10%	4.14%	0.74%	-0.21%	1/20/2016 7:46:23 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
	Average	75.240	4.165	6.715	-0.170	
	Variance	0.003	0.007	0.001	0.003	
	Standard Deviation	0.053	0.085	0.035	0.057	

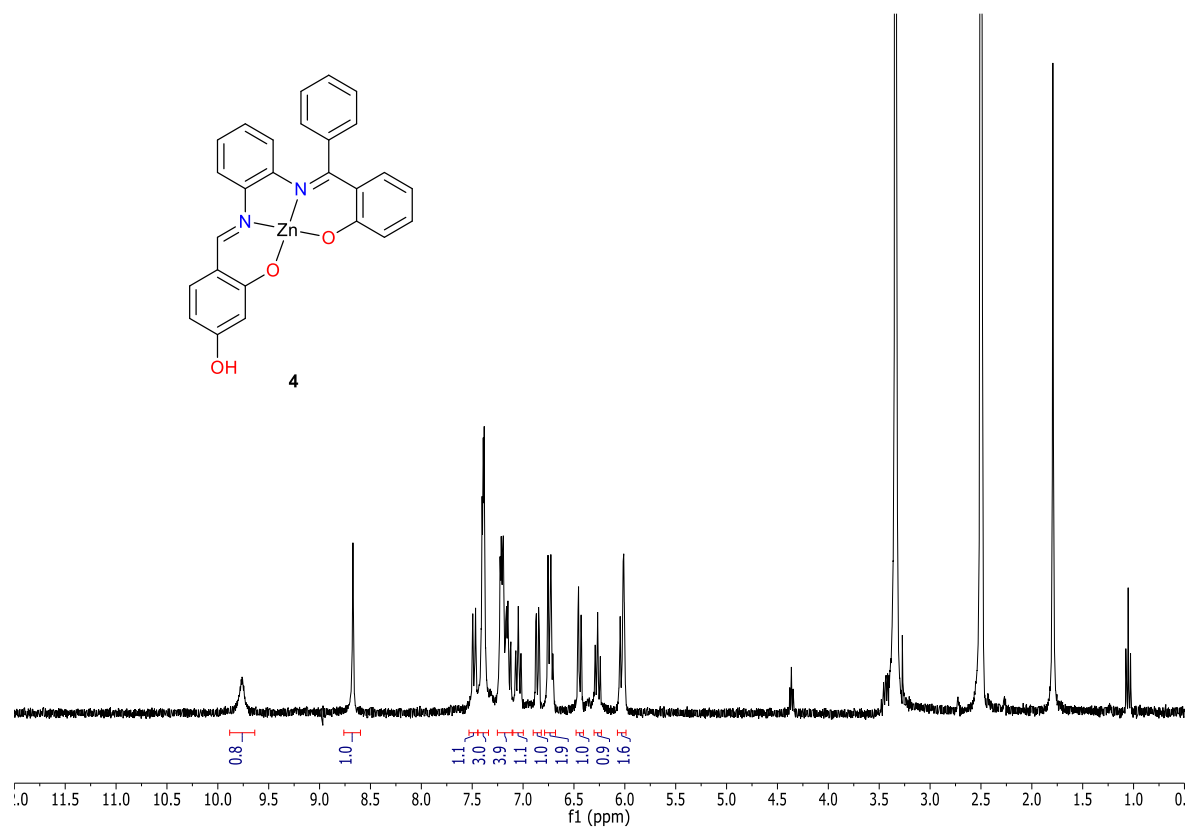
Espectro de ^1H RMN (300 MHz, Acetona- D_6) del ligante **2**



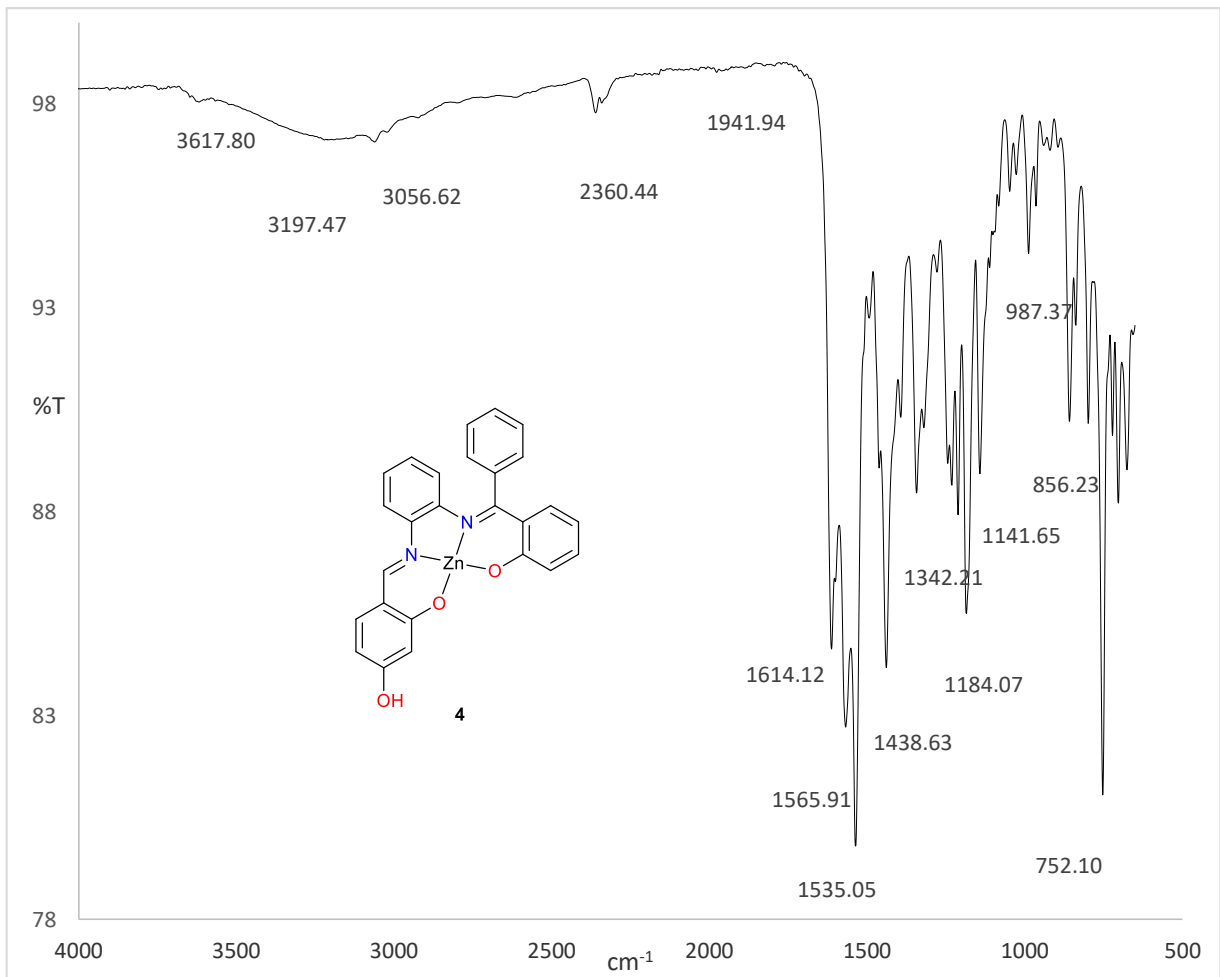
Espectro de ^1H RMN (300 MHz, DMSO-D_6) del complejo **3**



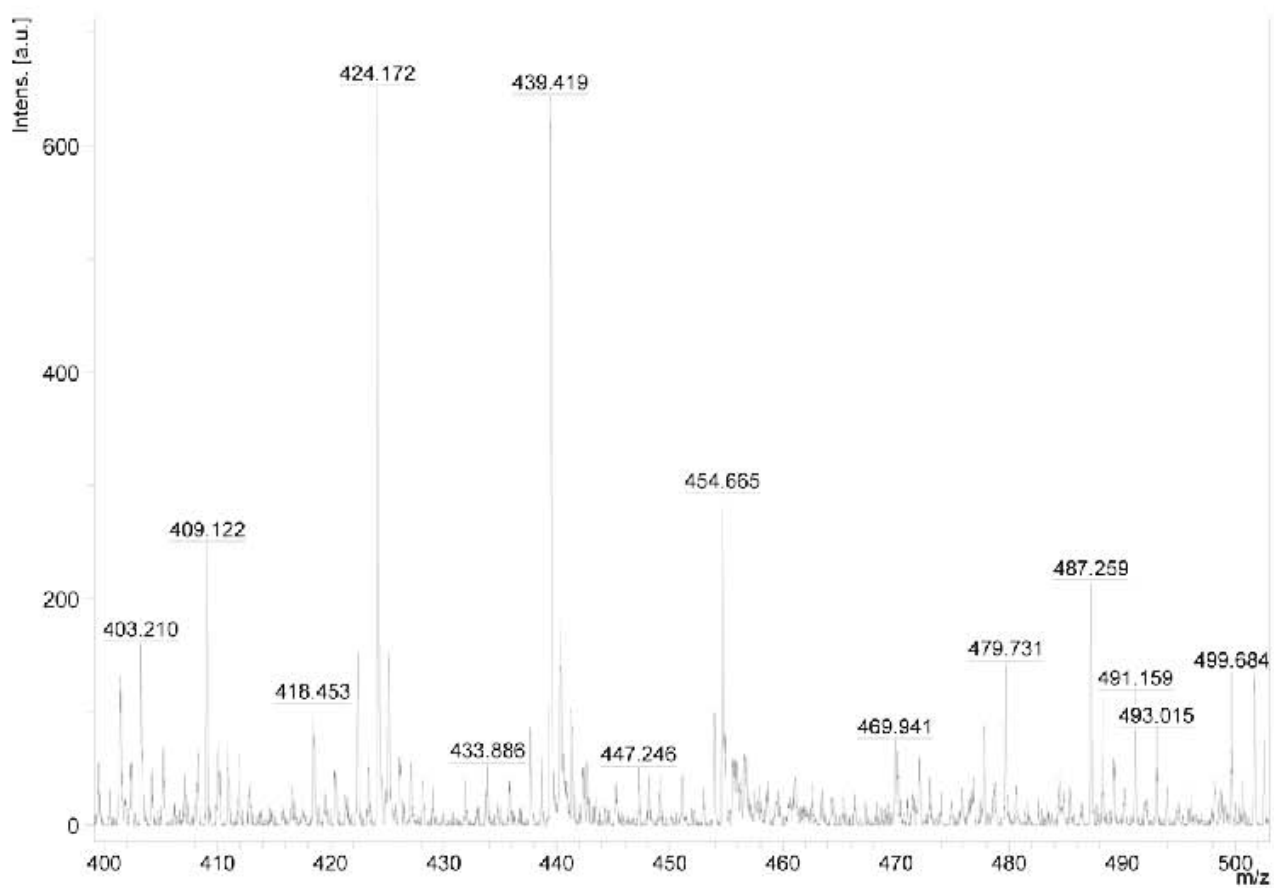
Espectro de ^1H RMN (300 MHz, DMSO- D_6) del complejo **4**



Espectro de infrarrojo del complejo **4**



Espectro de masas del complejo 4



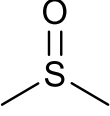
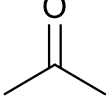
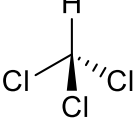
Análisis Elemental del complejo 4

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAI)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/2/2016 2:30:56PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: AR004	Realizo: victor Lemus

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
3590793308B	1.574	57.73%	3.15%	4.71%	-0.17%	1/29/2016 3:31:17 PM
3590793308A	1.514	57.68%	3.17%	4.69%	-0.1%	1/29/2016 3:24:13 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.544	57.705	3.160	4.700	-0.135	
Variance	0.002	0.001	0.000	0.000	0.002	
Standard Deviation	0.042	0.035	0.014	0.014	0.049	

Constantes dieléctricas de los disolventes utilizados

Disolvente	Estructura	ϵ
DMSO		49.0
Acetona		20.7
Cloroformo		4.8