



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**USO DE BLOQUES CONSTRUCTORES DERIVADOS DE BASES DE
SCHIFF EN AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR BAJO
ESTÍMULOS ELÉCTRICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

ELIUD HORACIO BADILLO ANGELES



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



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: Francisco Rojo Callejas
VOCAL: Profesor: Héctor García Ortega
SECRETARIO: Profesora: Martha Verónica Escárcega Bobadilla
1er. SUPLENTE: Profesor: Juan Gómez Dueñas
2° SUPLENTE: Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén

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

LABORATORIO 110, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SUSTENTANTE:

Eliud Horacio Badillo Angeles



Agradecimientos

A los proyectos CONACYT Ciencia básica, CB-2015 251533 y UNAM-DGAPA PAPIIT IA203918 por el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis.



Índice

Abreviaturas.....	4
1. Introducción.....	5
2. Antecedentes.....	6
2.1 Química supramolecular.....	6
2.2 Interacciones supramoleculares.....	7
2.2.1 Interacciones ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo.....	8
2.2.2 Enlace de hidrógeno.....	9
2.2.3 Enlace de coordinación.....	9
2.2.4 Interacciones π - π	10
2.2.5 Fuerzas de Van der Waals.....	10
2.3 Autoensamblaje.....	11
2.4 Autoensamblaje supramolecular bajo estímulos eléctricos.....	13
2.5 Técnica de deposición por "drop casting".....	15
2.6 Fenómenos en una gota en evaporación.....	15
2.7 Bases de Schiff y compuestos tipo Salfen.....	16
3. Objetivos e hipótesis.....	18
3.1 Objetivo general.....	18
3.2 Objetivos particulares.....	18
3.3 Hipótesis.....	19
4. Sección experimental.....	20
4.1 Generalidades.....	20
4.2 Síntesis de los bloques constructores.....	21
4.2.1. Síntesis del compuesto Zn-salfen, 1	21



4.2.2.	Síntesis del compuesto Cu-salfen, 2	22
4.2.3.	Síntesis del compuesto Ni-salfen, 3	23
4.3	Estudios de la aplicación de estímulos eléctricos en la deposición de autoensamblados.....	24
4.3.1.	Elaboración del sistema de estímulos eléctricos.....	24
4.3.2.	Estudios preliminares de estímulos en disolventes.....	27
4.3.3.	Aplicación de estímulos eléctricos en la deposición de autoensamblados.....	27
4.3.4.	Estudios por microscopía óptica.....	28
5.	Resultados y discusión.....	29
5.1	Generalidades.....	29
5.2	Síntesis de los bloques constructores M-salfen.....	29
5.2.1	Síntesis del compuesto Zn-salfen, 1	29
5.2.2	Síntesis del compuesto Cu-salfen, 2	30
5.2.3	Síntesis del compuesto Ni-salfen, 3	31
5.3	Sistema de estímulos eléctricos: pruebas preliminares.....	31
5.4	Estudios de autoensamblaje para el compuesto Zn-salfen, 1	33
5.4.1	Estudios para el compuesto 1 en cloroformo - DMSO.....	33
5.4.2	Estudios para el compuesto 1 en acetona - DMSO.....	35
5.4.3	Estudios para el compuesto 1 en DMSO.....	37
5.5	Estudios de autoensamblaje para el complejo Cu-salfen, 2	38
5.5.1	Estudios para el compuesto 2 en cloroformo - DMSO.....	38
5.5.2	Estudios para el compuesto 2 en acetona - DMSO.....	41
5.5.3	Estudios para el compuesto 2 en DMSO.....	43
5.6	Estudios de autoensamblaje para el complejo Ni-salfen, 3	45
5.6.1	Estudios para el compuesto 3 en cloroformo - DMSO.....	45



5.6.2	Estudios para el compuesto 3 en acetona - DMSO.....	47
5.6.3	Estudios para el compuesto 3 en DMSO.....	49
5.7	Resumen.....	50
6.	Conclusiones.....	54
7.	Bibliografía.....	55
8.	Apéndice.....	61
8.1	Espectro de RMN ^1H del compuesto 1	61
8.2	Espectro de infrarrojo del compuesto 2	62
8.3	Espectro de RMN ^1H del compuesto 3	63



Abreviaturas

$^3J_{HH}$	Constante de acoplamiento HH a 3 enlaces	IR	Infrarrojo
$^4J_{HH}$	Constante de acoplamiento HH a 4 enlaces	MO	Microscopía óptica
δ	Desplazamiento químico	ITO	Óxido de Indio y Titanio
ΔV	Diferencia de potencial	ppm	Partes por millón
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado	1H	Protón
dd	Doble de doble	ATR	Reflectancia Total Atenuada
dt	Doble de triples	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
st	Estiramiento	s	Singulete
ν_n	Frecuencia de vibración	PET	Tereftalato de polietileno
CH _{ar}	Hidrógeno aromático	t	Triple
CH _{ald}	Hidrógeno de aldimina	IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada



1. Introducción

El área de la química supramolecular ha abierto la puerta a formas nuevas de síntesis de materiales útiles por medio del control de las interacciones no covalentes. En este mismo ámbito, el autoensamblaje supramolecular es un objeto de estudio importante, ya que permite obtener agregados cuya estructura y propiedades se rigen principalmente por las características químicas de los bloques constructores que lo conforman, sin embargo generalmente se carece de control adicional sobre este proceso. Por eso el diseño de metodologías que controlen de manera externa las interacciones entre entidades es importante. Con la modulación de las características morfológicas de los agregados supramoleculares, se da un avance grande en el desarrollo de materiales aplicables en dispositivos o sistemas de dimensiones macroscópicas.

En este trabajo se desarrolló la aplicación de estímulo eléctrico de tipo diferencia de potencial al proceso de autoensamblaje supramolecular llevado a cabo por tres bloques constructores tipo M-salfen ($[M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}]$) en tres diferentes medios, los cuales fueron: dos mezclas de disolventes con proporción 1:9 de cloroformo:DMSO y acetona:DMSO, así como el disolvente DMSO. Los agregados supramoleculares se obtuvieron con la técnica de deposición por “*drop casting*” y fueron analizados por microscopía óptica para evaluar de acuerdo a los cambios en su morfología, la capacidad de cada bloque constructor para llevar a cabo interacciones supramoleculares que son sensibles al estímulo aplicado en los medios utilizados.



2. Antecedentes

2.1 Química supramolecular

La química supramolecular es la rama de la química que estudia y desarrolla sistemas agregados complejos conformados por componentes discretos (iones y/o moléculas) asociados mediante interacciones no covalentes.¹⁻⁴

El fenómeno de estudio del enlace no covalente se remonta formalmente a finales de la década de los sesentas con el trabajo pionero de Jean-Marie Lehn, debido a lo cual él es considerado el padre de la química supramolecular.⁵ Lehn recibió el premio Nobel de Química en 1987 por sus síntesis de criptandos.² Dicho galardón lo compartió con Charles Pedersen quien aportó la síntesis de éteres corona y con Donald Cram quien trabajó con esferandos.⁶ En general a estos tres personajes se les premió por el desarrollo y uso de moléculas con interacciones específicas de estructura de alta selectividad.⁷ Es importante mencionar que Lehn continúa siendo un representante fuerte de su área.⁶

Actualmente, la química supramolecular se desarrolla en las fronteras de la química, la física y la biología de manera multidisciplinaria.² Basándose en la comprensión de las interacciones entre las moléculas, se han alcanzado posibilidades creativas para la obtención de materiales funcionales, el desarrollo de sensores y aplicaciones en catálisis.⁸

Esta área surgió como una estrategia novedosa, pues mientras que en la química covalente se estudia cómo las moléculas están compuestas por átomos unidos al compartir electrones entre núcleos, en la química supramolecular se analiza cómo las estructuras de interés están constituidas por moléculas que conservan su individualidad aun cuando



Interacción supramolecular	Energía de enlace (kJmol ⁻¹)	Direccionalidad
Ion - Ion	100 - 350	No direccional
Enlaces de coordinación	100 - 300	Direccional
Ion - dipolo	50 - 200	Ligeramente direccional
Enlace de halógeno	10 - 50	Direccional
Dipolo - Dipolo	5 - 50	Ligeramente direccional
Enlace de hidrógeno	4 - 120	Direccional
Apilamiento $\pi - \pi$	2 - 50	Direccional
Van der Waals	<5	No direccional

Tabla 1. Principales interacciones supramoleculares.⁶

2.2.1 Interacciones ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo

Las interacciones ion-ion surgen debido a fuerzas electrostáticas entre cargas permanentes y tienen una fuerza comparable con el enlace covalente (energía de enlace = 100-350 kJ mol⁻¹).⁶ Los ejemplos de materiales con estas interacciones son los cristales de sales inorgánicas. Sin embargo, en especies moleculares, la carga total puede alcanzar control direccional según la estructura de las especies.¹²

Las interacciones de tipo ion-dipolo y dipolo-dipolo resultan de la interacción de un ion y una molécula neutra con momento dipolar o dos moléculas con dipolos, respectivamente. Estas interacciones son de fuerza intermedia y aunque ambas están dictadas de manera predominante por interacciones electrostáticas, existe un grado de direccionalidad inherente a la naturaleza de las moléculas polares. Un ejemplo de interacción ion-dipolo es la solvatación de un catión metálico como el sodio en agua, mientras que la interacción entre moléculas polares como la existente entre las moléculas de acetona es un ejemplo de interacción dipolo-dipolo.¹³



2.2.2 Enlace de hidrógeno

Según la IUPAC, es una interacción atractiva por medio de un átomo de hidrógeno en un fragmento molecular X-H (en el cual X es un átomo altamente electronegativo) con un átomo o grupo de átomos en la misma o en otra molécula.¹⁴

Es formado cuando la diferencia de electronegatividad entre el átomo de hidrógeno y el átomo al que está unido covalentemente, es tan significativa que el hidrógeno se desprotege de electrones adquiriendo una carga parcial positiva, que interactúa con un par de electrones libres, con una carga parcial negativa o con electrones π polarizables.³ De este modo el enlace de hidrógeno es un caso particular de interacción dipolo-dipolo. Es considerado un enlace crucial para las interacciones anisotrópicas debido a su naturaleza altamente direccional, por ser relativamente fuerte y además selectivo.^{6,13,15} Adicionalmente, la fuerza de este enlace depende del disolvente, del número de interacciones presentes y de las secuencias de enlaces existentes entre donadores e hidrógenos aceptores.¹⁶

2.2.3 Enlace de coordinación

Se trata de la interacción entre un metal con una base de Lewis, siendo este tipo de enlace de fuerza intermedia y de carácter reversible.¹⁷ Puede mostrar cooperatividad de acuerdo a factores como número de coordinación o capacidad de quelación.^{13,18}



2.2.4 Interacciones $\pi-\pi$

Son interacciones que ocurren entre anillos aromáticos debido a la disponibilidad de electrones que se encuentran en orbitales ubicados en la estructura de átomos de carbono y a la polarización de la densidad electrónica de los átomos en la periferia.^{1,11} Ocurre entre una región relativamente rica en electrones y otra relativamente pobre en electrones, de esta forma la interacción entre los anillos aromáticos adopta principalmente orientaciones de geometrías cara-cara y borde-cara en distintos casos (**Figura 2**).¹⁸

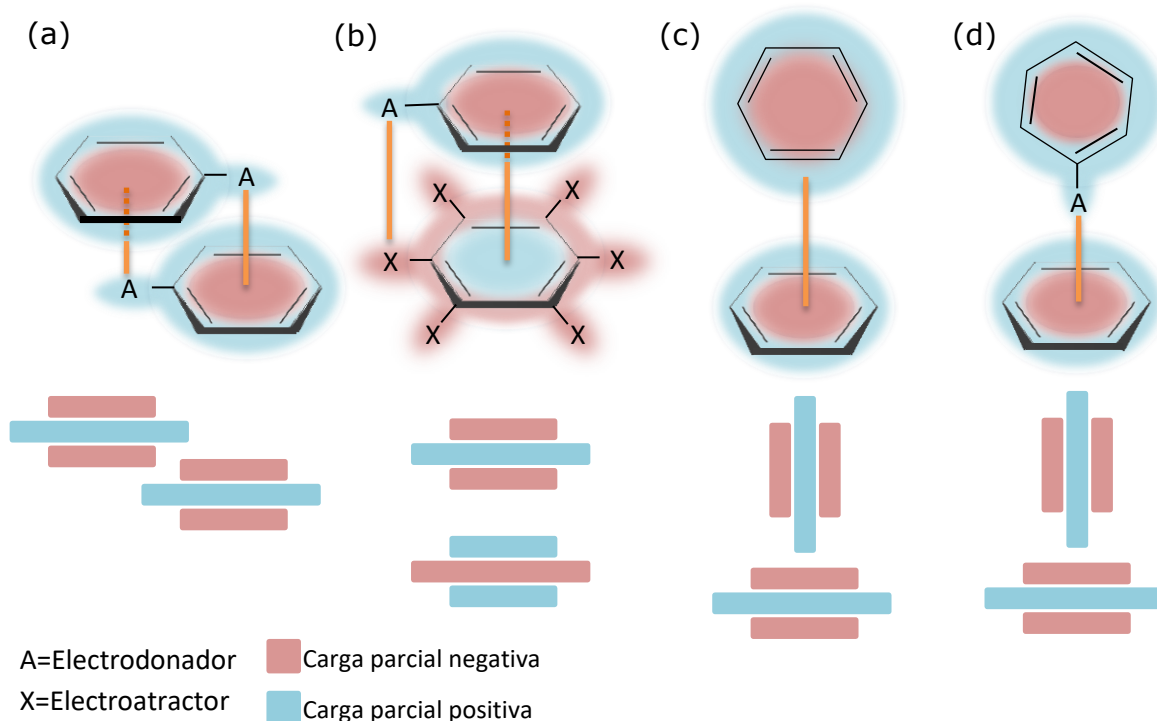


Figura 2. Interacciones atractivas $\pi-\pi$ tipo (a) cara a cara no centrado (b) cara a cara centrado, (c) borde a cara "Y" y (d) borde a cara "T".

2.2.5 Fuerzas de Van der Waals

Las interacciones de Van der Waals surgen de la polarización de la nube de electrones de una molécula debido a su proximidad con una carga



parcial momentánea de otra molécula. Se exhiben de manera más característica en las moléculas consideradas "suaves" y debido a su baja direccionalidad es difícil incorporarlas como interacciones supramoleculares funcionales.^{6,13}

2.3 Autoensamblaje

Es el proceso espontáneo y reversible de obtención de agregados moleculares estables, conformados por componentes discretos llamados bloques constructores, los cuales interactúan de manera no covalente formando arquitecturas definidas.^{3,12,13,20,21}

El autoensamblaje supramolecular pretende alcanzar a través de diversos estímulos, el control sobre el reconocimiento predecible entre las entidades moleculares para obtener un agregado en el estado mínimo energético con propiedades globales derivadas de aquellas que poseen sus componentes (**Figura 3**).^{8,10,12,20,22}

Los principios fundamentales del autoensamblaje son:^{13,23,24}

- Control de asociación entre diferentes interacciones.
- Autocorrección de errores durante el proceso de síntesis.
- Eficiencia en el ensamblaje de unidades.

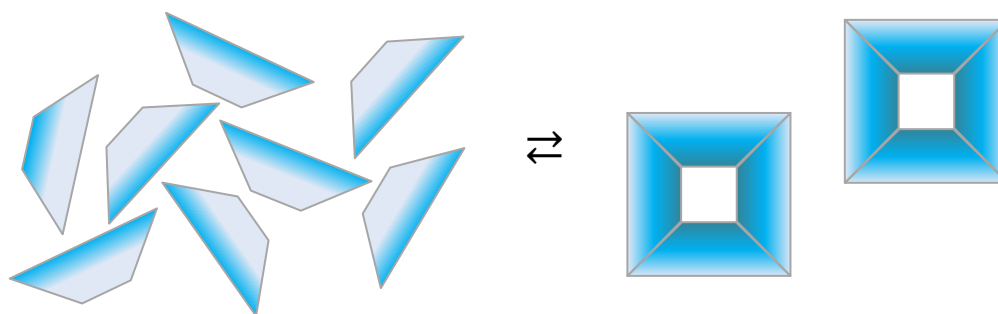


Figura 3. Ilustración esquemática del proceso de autoensamblaje.

En función de la cinética del proceso, existen dos tipos de autoensamblaje: el estático y el dinámico (**Figura 4**).²⁰ El primero involucra sistemas que están en equilibrio global o local y que no disipan energía. Por ejemplo, el arreglo que sucede en los cristales de sales inorgánicas. En el autoensamblaje dinámico, las interacciones entre componentes responsables de la formación de estructuras son de carácter reversible y el sistema disipa energía. Algunos ejemplos son supramoléculas como las micelas o las membranas celulares. En estas, la reversibilidad de las asociaciones permite cambios en su composición por rearrreglo interno o por intercambio, así como inclusión o exclusión de componentes.^{20,25}

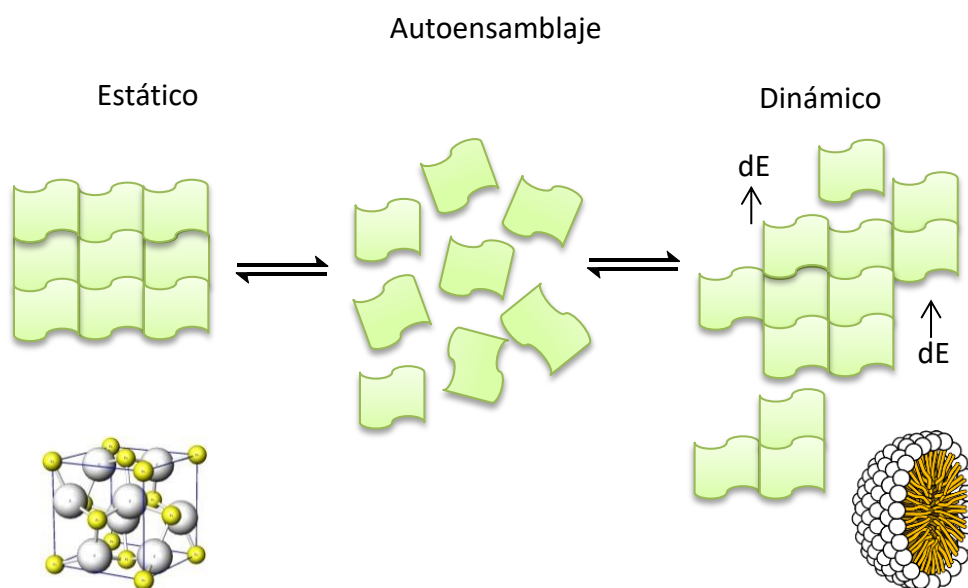


Figura 4. Ilustración esquemática de los tipos de autoensamblaje en función de la cinética.

Un ejemplo importante que sirve como inspiración para la síntesis supramolecular es el ADN. En esta supramolécula las bases nitrogenadas en cada una de las dos hebras de la hélice funcionan como bloques constructores que ejercen la unión de las dos piezas al



interactuar por enlaces de hidrógeno. Además, los nucleótidos son capaces de asociarse con otros agregados (enzimas como las helicasas y las topoisomerasas) que rompen la interacción entre las hebras de manera reversible, siendo capaces de hacer modificaciones en la estructura y después volver a alinearse.²⁶

El autoensamblaje es utilizado como una herramienta para producir materiales funcionales a través de métodos sintéticos conocidos como de tipo “*bottom up*” o constructivistas. En ellos se parte de componentes moleculares para llegar a estructuras de dimensión que va desde la nanoescala hasta la microescala por medio de herramientas químicas.²⁷⁻³⁰

2.3 Autoensamblaje supramolecular bajo estímulos eléctricos

En el autoensamblaje sucede que antes de llegar al producto predominante, se forman agregados más pequeños que actúan como piezas del autoensamblado final. Estas piezas se encuentran en equilibrio de formación y disociación hasta que el producto más estable predomina y se ha jerarquizado.^{1,12} La manera en cómo se influye en dichos equilibrios es por medio de estímulos impuestos por el entorno que modulan los factores termodinámicos directores del proceso. De esta forma es posible generar de manera espontánea patrones distintos a los obtenidos comúnmente.³¹ Los estímulos pueden ser de tipo eléctrico, magnético, térmico, pH, fuerza iónica, constante dieléctrica o una combinación de los anteriores.^{10,32}

Si bien la programación en las características de los bloques constructores es la principal forma de manipular y controlar el proceso de autoensamblaje, la influencia de estímulos externos es un factor de estudio que promete brindar métodos diversos para obtener estructuras



funcionales y novedosas que permitirán el desarrollo de materiales nuevos.^{32,33}

El uso de campo eléctrico para estimular al autoensamblaje, se ha observado en cristalización de proteínas³⁴, dirección de nanotubos de carbono^{24,35}, autoensamblaje de coloides³⁶⁻⁴¹, obtención de nanopartículas⁴² uso de deposición electroforética para fabricar nanoarquitecturas tipo nano barras, cables, tubos o láminas^{43,44} y hasta ensamblaje de bacterias vivas en suspensión⁴⁵. En ellos se usan campos homogéneos, no homogéneos, de aplicación de diferencia de potencial alterna, pulsante o rotante. En general el autoensamblaje ha sido ampliamente reportado como una alternativa para producir materiales ordenados y con propiedades anisotrópicas.^{35,40}

Como efecto principal, la ubicación del campo eléctrico en el medio provoca migración de las moléculas en disolución (bloques constructores) y que se generen gradientes de concentración que afectan al autoensamblaje.^{46,47} Además, considerando que el campo eléctrico tiene la capacidad de orientar tanto a las moléculas de los bloques constructores como a las moléculas del disolvente de acuerdo al momento dipolar de cada entidad, se utiliza al estímulo de tipo campo eléctrico como promotor de la direccionalidad en las interacciones supramoleculares.^{36,46-48}

En el caso del uso de disolventes polares no próticos, se espera que en ausencia de estímulo eléctrico cada molécula bloque constructor tenga un entorno común de interacción con el medio, el cual cambia con la presencia del estímulo eléctrico al haber afluencia de moléculas del disolvente que han sido orientadas, generando un ambiente dipolar

alrededor de los bloques constructores que además promueve la jerarquía del autoensamblado.⁴⁹

2.4 Técnica de deposición por "drop casting"

Consiste en la evaporación del disolvente de una gota de disolución de bloques constructores que ha sido colocada sobre un sustrato, para obtener películas de material autoensamblado (**Figura 5**).⁵⁰ Este proceso sencillo promete dar alternativas de producción de estructuras ordenadas por medio de procesos de autoensamblaje en disolución.⁵¹

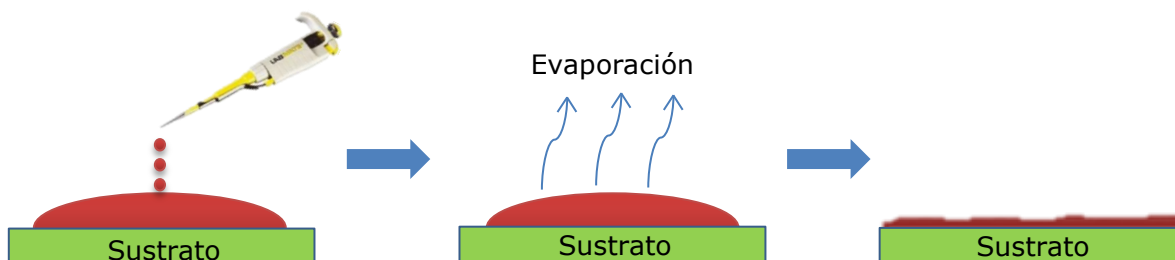


Figura 5. Técnica de deposición por "drop casting".

2.5 Fenómenos en una gota en evaporación

Durante el proceso espontáneo de secado de una gota depositada en un sustrato, los bordes inferiores de la misma quedan sujetos a la superficie plana mientras ocurre la evaporación en la interfase líquido – aire. Debido a las pequeñas diferencias de temperatura en el líquido, dirigidas por la termodinámica del proceso de evaporación, se presentan fenómenos de convección que provocan flujo desde el centro de la gota hacia el exterior para reponer los bordes evaporados, teniendo a la disolución en constante movimiento como se muestra en la **Figura 6**.¹² Con esto se favorecen interacciones entre los bloques



constructores en algunas regiones.^{52, 53} Dichos eventos son importantes para la técnica de "drop casting", ya que afectan a la distribución del material autoensamblado.^{31,54}

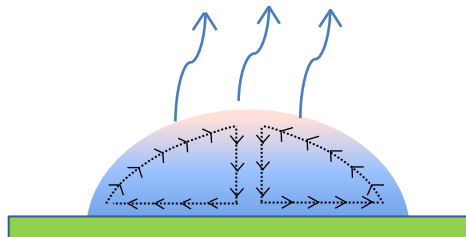
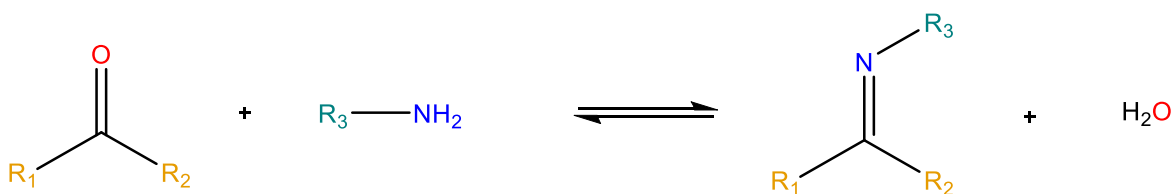


Figura 6. Convección en una gota en evaporación.

2.6 Bases de Schiff y compuestos tipo M-salfen

Nombradas en honor a su descubridor, Hugo Schiff,⁵⁵ las bases de Schiff son el resultado de la condensación de una amina primaria con una cetona o un aldehído para formar una imina, un compuesto con un enlace doble carbono-nitrógeno análogo a su precursor con grupo carbonilo (**Esquema 1**).^{56,57}



Esquema 1. Síntesis de bases de Schiff.

Estos compuestos pueden ser sintetizados fácilmente a partir de precursores que contengan una gran variedad de grupos funcionales, con lo cual es posible modular sus propiedades geométricas, estéricas, magnéticas, ópticas y eléctricas.⁵⁵



Diversos compuestos derivados de bases de Schiff son útiles debido a su estabilidad. Entre ellos se encuentran los compuestos M-salfen (**Figura 7**), los cuales contienen ligantes derivados de un equivalente de *o*-fenilendiamina y dos equivalentes de salicilaldehído (**salfen**: **sal** - salicilaldehído y **fen** - fenilendiamina).⁵⁵ La cavidad quelante de forma N_2O_2 representa el medio de unión del sistema π conjugado con el metal y cuando dicha unión sucede, el compuesto se vuelve rígido.⁵⁸

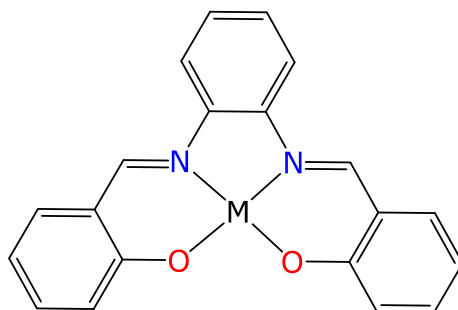


Figura 7. Estructura general M-salfen.

Estos complejos pueden ser sintetizados mediante la reacción de una sal metálica de acetato u otro compuesto utilizado como fuente del centro metálico, con los precursores del ligante en cuestión. El uso de distintos centros metálicos tiene efectos en cambios del carácter de acidez de Lewis afectando la reactividad de los compuestos y brindando variedad de aplicaciones en catálisis, uso en soportes de reconocimiento molecular y como bloques constructores en autoensamblaje.⁵⁸



3. Objetivos e hipótesis

3.1 Objetivo general

Demostrar que existe influencia de la aplicación de estímulo eléctrico sobre el autoensamblaje supramolecular llevado a cabo por tres bloques constructores M-salphen ([M = Zn, Cu, Ni]) en medios de distinta polaridad.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e identificar a los compuestos **1-3**.
- Diseñar un sistema sencillo de aplicación de estímulos eléctricos sobre el cual sea posible hacer deposiciones de los compuestos **1-3**.
- Evaluar el sistema de estímulos eléctricos para determinar el valor máximo de diferencia de potencial aplicable como estímulo.
- Obtener evidencia del autoensamblaje supramolecular bajo estímulos eléctricos en diferentes medios con del análisis microscópico de la morfología de los autoensamblados.

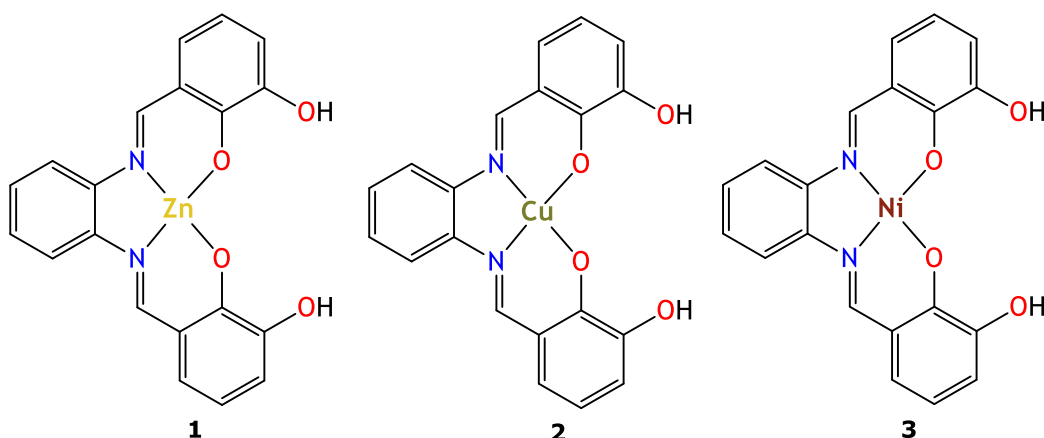


Figura 8. Compuestos **1-3**



3.3 Hipótesis

El proceso de autoensamblaje supramolecular bajo estímulo eléctrico llevado a cabo por los bloques constructores **1-3** genera morfologías particulares dependientes de la polaridad del medio.



4. Sección experimental

4.1 Generalidades

Los análisis para la identificación 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.

Los experimentos de RMN ^1H se llevaron a cabo en un espectrómetro Varian VNMRS 400 MHz, los desplazamientos químicos fueron referidos al disolvente deuterado.

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

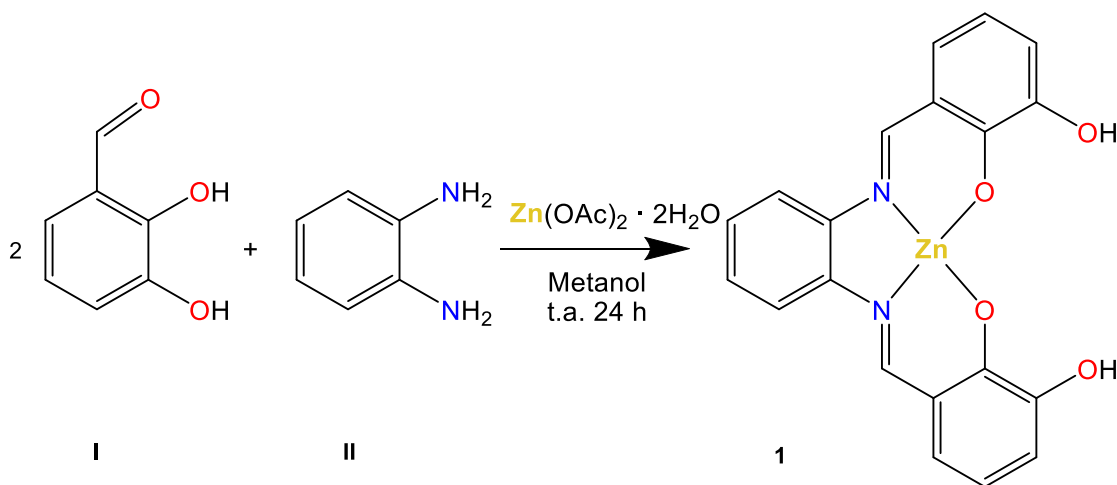
Las celdas de estímulos eléctricos fueron construidas con láminas de PET recubiertas con ITO de la marca Sigma Aldrich con una resistencia superficial de $60 \Omega/\text{sq}$. Las conexiones para estos sistemas se elaboraron con cables de cobre de la marca CONDUMEX calibre 18 AWG resistentes para hasta 600 V. Las resinas epóxicas utilizadas para unir los cables a la placa ITO/PET fueron dos, una de función conductora marca Chemtronics modelo CW2400 y una no conductora de la marca Devcon modelo 5-28. La aplicación de estímulos eléctricos (corriente directa) se llevó a cabo con una fuente de poder marca TENMA modelo 72-7295, a la par de que se registraron valores de diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica con dos multímetros digitales marca TENMA modelo 72-7770.

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



4.2 Síntesis de los bloques constructores

4.2.1. Síntesis del compuesto Zn-salfen, **1**



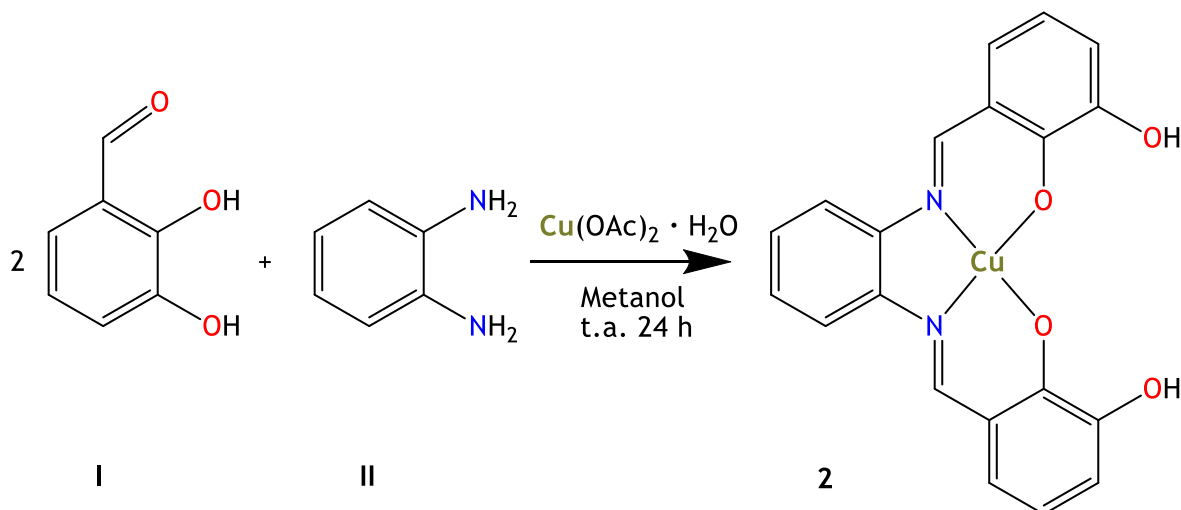
Esquema 2. Síntesis del compuesto Zn-salfen, **1**.

A una disolución de 2,3-dihidroxibenzaldehído (142 mg, 1.02 mmol) y *o*-fenilendiamina (55 mg, 0.51 mmol) en 3 mL de metanol colocada en agitación magnética, se le añadió lentamente una disolución de Zn(OAc)₂·2H₂O (110 mg, 0.50 mmol) sonificado en 6 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido amarillo obtenido fue lavado con metanol frío. Se obtuvieron 182 mg de producto **1**, (91%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.41 (t, ³J_{HH}=7.7 Hz, 2H; CH_{ar}), 6.80 (dd, ³J_{HH}=7.3 Hz, ⁴J_{HH}=1.6 Hz, 2H; CH_{ar}), 6.94 (dd, ³J_{HH}=8.2 Hz, ⁴J_{HH}=1.6 Hz, 2H; CH_{ar}), 7.40 (td, ³J_{HH}=6.16 Hz, ⁴J_{HH}=3.63 Hz, 2H; CH_{ar}), 7.94 (dd, ³J_{HH}= 6.2 Hz, ⁴J_{HH}=3.5 Hz, 2H; CH_{ar}), 8.06 (s, 2H; OH), 9.06 (s, 2H; CH_{ald}).



4.2.2. Síntesis del compuesto Cu-salfen, **2**



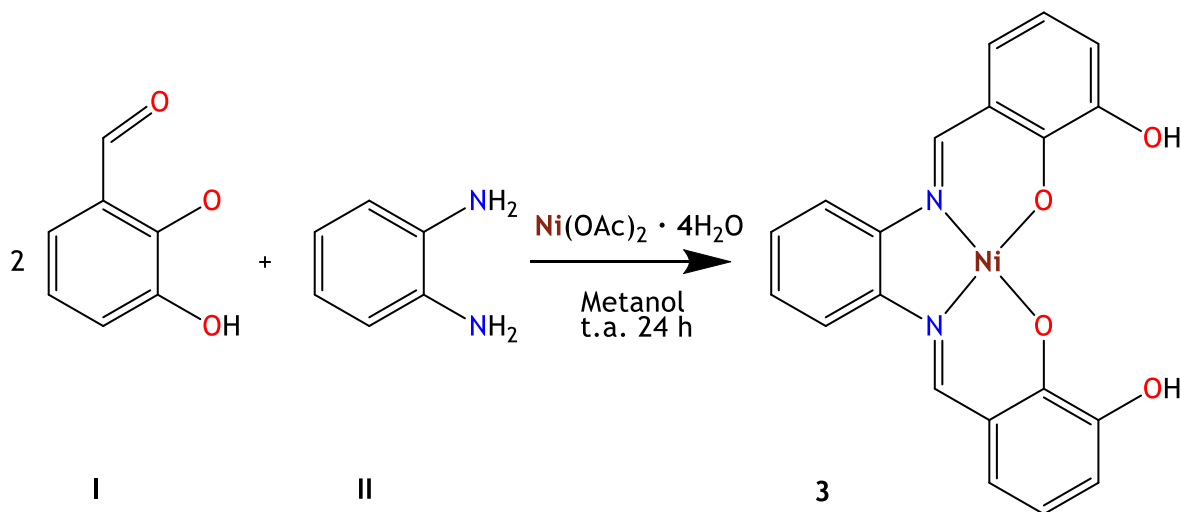
Esquema 3. Síntesis del compuesto Cu-salfen, **2**.

A una disolución de 2,3-dihidroxibenzaldehído (136 mg, 0.98 mmol) y *o*-fenilendiamina (53 mg, 0.49 mmol) en 3 mL de metanol colocada en agitación magnética, se le añadió lentamente una disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99 mg, 0.49 mmol) sonificado en 9 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido color naranja sintetizado fue lavado con metanol. Se obtuvieron 182 mg de producto **2**, (91%).

$\nu_{\text{máx}}(\text{IR, ATR})/\text{cm}^{-1}$ 3365.46 ($\nu_{\text{O-H st}}$), 3056.31 ($\nu_{\text{Carom-H st}}$), 1613.56 ($\nu_{\text{C=N st}}$), 1600.59 ($\nu_{\text{C=C st}}$), 1325.39 ($\nu_{\text{Carom-N st}}$), 1210.08 ($\nu_{\text{C-O st}}$), 1192.53 ($\nu_{\text{C-O st}}$).⁵⁹⁻⁶¹



4.2.3. Síntesis del compuesto Ni-salfen, **3**



Esquema 4. Síntesis del compuesto Ni-salfen, **3**.

A una disolución de 2,3-dihidroxi-benzaldehído (143 mg, 1.03 mmol) y o-fenilendiamina (59 mg, 0.54 mmol) en 3 mL de metanol colocada en agitación magnética, se le añadió lentamente una disolución de $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (125 mg, 0.50 mmol) sonicado en 10 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido rojo sintetizado fue lavado con metanol frío. Se obtuvieron 191 mg de producto **3**, (94%).

RMN ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) δ =6.54 (t, $^3J_{\text{HH}}$ =7.7 Hz, 2H; CH_{ar}), 6.80 (td, $^3J_{\text{HH}}$ =8.2 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ =1.3 Hz, 2H; CH_{ar}), 7.11 ($^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ =1.3 Hz, 2H; CH_{ar}), 7.36 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ =6.2 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ =3.2 Hz, 2H; CH_{ar}), 8.17 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ =6.2 Hz, 3.3 Hz, 2H; CH_{ar}), 8.51 (s, 2H; OH), 9.12 (s, 2H; CH_{ald}).



4.3 Estudios de la aplicación de estímulos eléctricos en la deposición de autoensamblados

4.3.1. Elaboración del sistema de estímulos eléctricos

Se elaboró un sistema de dos electrodos en una misma placa ITO/PET (**Figura 9**), con el objetivo de obtener un sustrato soporte de campo eléctrico en un plano.

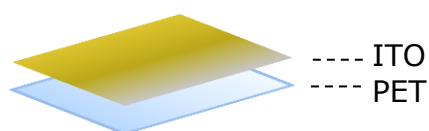


Figura 9. Estructura del material ITO/PET.

De tal modo, dos tiras de óxidos de indio y estaño se encuentran separadas por una tira de PET como se muestra en la **Figura 10**.

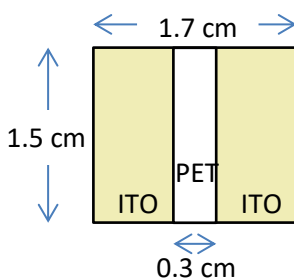


Figura 10. Dimensiones de la celda de estímulos eléctricos.

Se cortó una lámina de ITO/PET de 1.7 cm por 1.5 cm a la cual se le removió de ITO una franja de 0.3 cm de ancho con 1.5 cm de largo ubicada en el centro (**Figura 10**) con un método de grabado por corrosión ácida descrito en la literatura.⁶² Para ello, se cubrió con cinta adhesiva a las dos regiones laterales en las cuales se conservó el material ITO. Hecho esto, se colocó la lámina dentro de la tapa de una



caja Petri con el haz expuesto como se muestra en la fotografía de la **Figura 11a**.

Dentro del contenedor de la misma caja Petri se colocaron tres vasos de precipitados de 10 mL para asegurar que la caja no cerrara completamente. Posteriormente, se depositaron 10 mL de una mezcla de ácidos concentrados $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 v/v en el contenedor y se colocó la tapa con las láminas a grabar como se observa en la **Figura 11b**. De este modo, el cloruro de hidrógeno evaporado espontáneamente, a temperatura ambiente entró en contacto con el material a grabar.

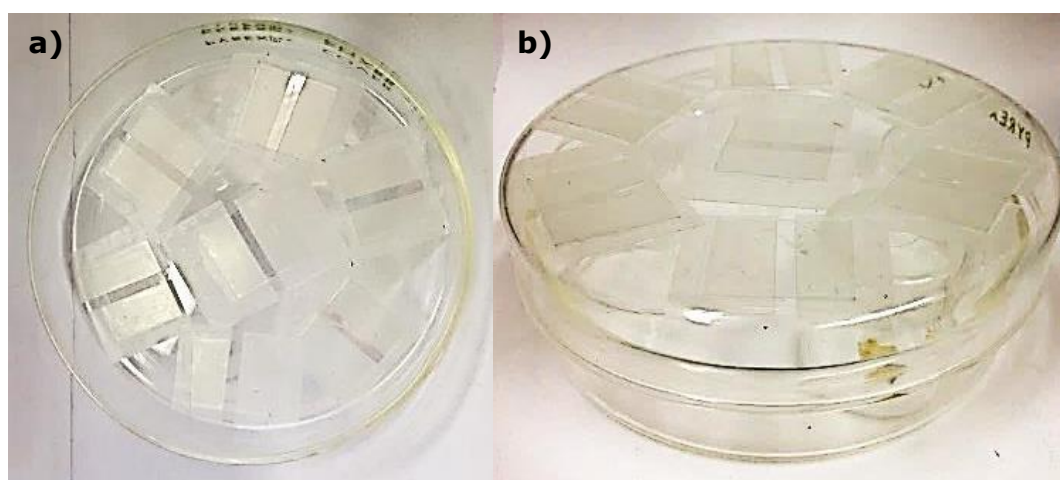


Figura 11. Láminas ITO/PET a grabar.

El tiempo de exposición para el desgaste fue de 10 minutos. Tras esto, se descubrió la caja Petri, se retiraron las láminas y se les quitó la cinta adhesiva. Se enjuagaron las placas con agua destilada y luego con etanol. Con esto, el sustrato PET quedó expuesto en la zona que no se cubrió con cinta tras eliminar la película de óxidos de indio y estaño como se ilustra en la **Figura 12**.

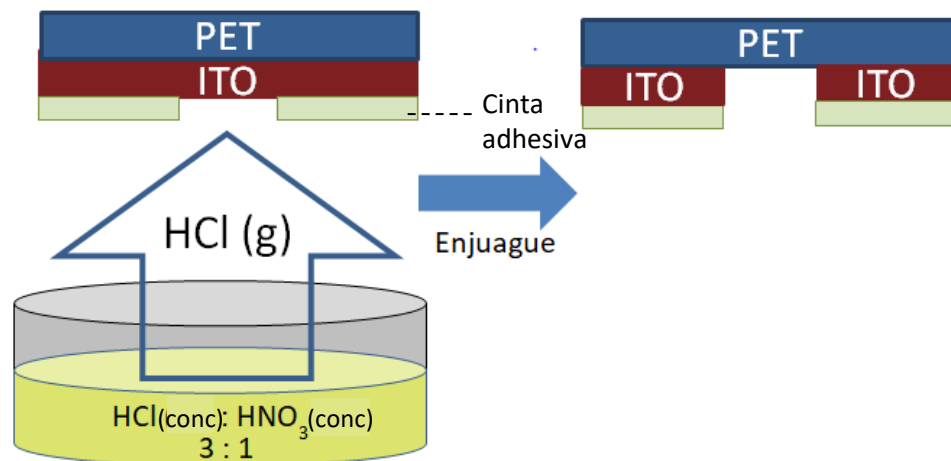


Figura 12. Procedimiento de grabado del ITO/PET por desgaste con HCl (g).

Se soldó con resina epóxica conductora un cable de cobre de 6 cm a cada una de las regiones con ITO en la celda. Al final, las conexiones hechas se cubrieron con resina epóxica no conductora a modo de brindarles estabilidad mecánica y protección contra los disolventes (**Figura 13**).

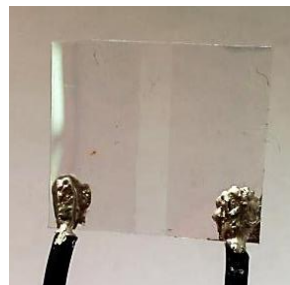


Figura 13. Lámina ITO/PET grabada con vapor de HCl y soldada a cables de cobre con resina epóxica conductora.

Para completar el sistema de estímulos eléctricos, una zona con ITO en la celda se conectó a la terminal negativa y la otra zona a la terminal positiva de la fuente de poder por medio de cables caimán. Además, los dos multímetros se conectaron, uno en serie para medir intensidad de corriente eléctrica y otro en paralelo para medir diferencia de potencial.



4.3.2. Estudios preliminares de estímulos en disolventes

Conectada la celda con cables caimán y sumergida en 5 mL de disolvente contenido en una caja Petri, se aplicó diferencia de potencial con la fuente de poder en incrementos de 0.10 V, desde 0.0 V hasta 8.0 V. Tras cada cambio en la magnitud del estímulo, el sistema se mantuvo en el mismo valor de diferencia de potencial por tiempo variable para observar la ocurrencia de cambios en la superficie de la lámina ITO/PET y de las conexiones. Se registraron los valores de intensidad de corriente eléctrica en función de la diferencia de potencial, a un tiempo constante de treinta segundos.

4.3.3. Aplicación de estímulos eléctricos en la deposición de autoensamblados

Teniendo la celda de estímulos eléctricos, la lámina de ITO/PET se fijó por el envés con cinta adhesiva dentro de una caja Petri, se depositaron 35 μ L de disolución de bloque constructor **1**, **2** ó **3** (5×10^{-3} M) sobre el centro de la celda y se aplicó un estímulo eléctrico de 6 V durante 3 minutos. Tras aplicar el estímulo eléctrico, las celdas se desconectaron y se dejaron secando a temperatura ambiente (**Figura 14**).

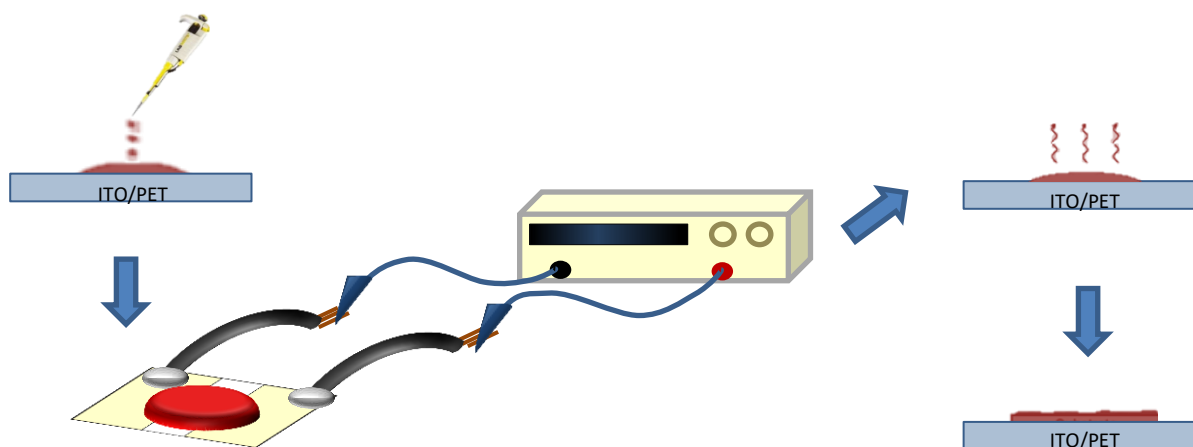


Figura 14. Proceso de deposición y aplicación de estímulos eléctricos



Para elaborar las disoluciones de bloque constructor se utilizó DMSO como disolvente, una mezcla de DMSO con acetona en proporción 9:1 ó una mezcla de DMSO con cloroformo en proporción 9:1 según el caso. El uso de mezclas en los dos últimos casos se debe a la baja solubilidad que algunos de los compuestos presentan en acetona y cloroformo. De esta manera, teniendo tres medios para cada compuesto, se prepararon un total de nueve disoluciones.

A modo de comparar el proceso de autoensamblaje ante estímulos eléctricos (**Figura 15**) con el proceso de autoensamblaje sin estímulos eléctricos, se realizó el mismo proceso de deposición para los tres bloques constructores en celdas de ITO/PET grabadas, sin conexiones y en ausencia de un campo eléctrico.



Figura 15. Deposición en celda ITO/PET.

4.3.4. Estudios por microscopía óptica

Las deposiciones secas fueron observadas al microscopio directamente en el sustrato ITO/PET sin necesidad de preparación o tinción adicional a los aumentos 4x y 40x.



5. Resultados y discusión

5.1 Generalidades

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la síntesis e identificación descrita en el apartado **4.2** para los compuestos **1**, **2** y **3**. Las tres síntesis se llevaron a cabo a partir de un equivalente de *o*-fenilendiamina con dos equivalentes de 2,3-dihidroxibenzaldehído y un equivalente de la sal metálica de acetato conteniendo al metal de interés en cada caso según procedimientos reportados en la literatura^{63,64}. Los espectros utilizados para comprobar la identidad de los compuestos pueden consultarse en el apéndice de este documento (**sección 8**).

Por otro lado, se analiza el desarrollo y la evaluación previa del sistema de estímulos eléctricos descrito en la sección **4.3.1**, terminando con la discusión de los resultados de microscopía óptica de las deposiciones de disoluciones de bloques constructores elaboradas conforme a lo descrito en las secciones **4.3.2** y **4.3.3**. En cada sección se comparan los resultados del autoensamblaje en ausencia y en presencia del campo eléctrico. Los resultados de las deposiciones se muestran en orden ascendente de polaridad de los medios utilizados (cloroformo:DMSO, acetona:DMSO y DMSO).

5.2 Síntesis de los bloques constructores

5.2.1 Síntesis del compuesto Zn-salfen, **1**

Según se detalla en la sección **4.2.1**, un equivalente de acetato de zinc dihidratado se añadió lentamente a los dos precursores del ligante salfen (*o*-fenilendiamina y 2,3-dihidroxibenzaldehído) mezclados previamente en la misma disolución con metanol. Tras estar en agitación a temperatura ambiente por 24 horas, lavar, decantar y secar, el rendimiento obtenido fue alto (91%).



El espectro de RMN ^1H para el compuesto **1** en DMSO- d_6 muestra siete señales que corresponden a los catorce hidrógenos esperados para la molécula simétrica. En este sentido, son evidentes las siguientes señales comparadas con lo reportado en la literatura⁶³: dos singuletes, uno en 9.06 ppm que corresponde al hidrógeno de la aldimina y otro en 8.06 ppm que se asigna al protón del grupo hidroxilo. Además, cinco señales en la zona de protones unidos a carbonos aromáticos que se asocian a los hidrógenos provenientes de las secciones respectivas de los precursores del ligante. Estas últimas se ubican en (7.94, 7.40, 6.94, 6.80 y 6.41) ppm.

5.2.2 Síntesis del compuesto Cu-salfen, **2**

Como se describe en el apartado **4.2.2**, un equivalente de acetato de cobre monohidratado fue añadido lentamente a los dos precursores del ligante salfen (*o*-fenilendiamina y 2,3-dihidroxibenzaldehído) mezclados previamente en una disolución con metanol. Después de la agitación a temperatura ambiente por 24 horas, los lavados sucesivos, decantar y secar, el rendimiento para el proceso de obtención del compuesto **2** fue alto, con valor de 91%.

El espectro de IR-ATR para el complejo Cu-salfen muestra bandas que se asignan de la siguiente forma al estiramiento de los enlaces en los grupos funcionales característicos: enlace oxígeno - hidrógeno del grupo hidroxilo en 3365.46 cm^{-1} , enlace hidrógeno - carbono aromático de las secciones aromáticas provenientes de los precursores en 3056.31 cm^{-1} , doble enlace carbono - nitrógeno del grupo aldimina en 1613.56 cm^{-1} , doble enlace carbono - carbono de las secciones aromáticas en 1600.59 cm^{-1} , enlace nitrógeno - carbono aromático de la sección que proviene de la *o*-fenilendiamina en 1325.39 cm^{-1} y



estiramientos oxígeno – carbono procedentes de los hidroxilos del 2,3-dihidroxibenzaldehído en 1210.08 cm^{-1} y 1192.53 cm^{-1} .⁵⁹⁻⁶¹

5.2.3 Síntesis del compuesto Ni-salfen, **3**

Conforme a lo se descrito en la sección **4.2.3**, se añadió lentamente un equivalente de acetato de níquel tetrahidratado a los dos precursores del ligante salfen (*o*-fenilendiamina y 2,3-dihidroxibenzaldehído) mezclados previamente en la misma disolución con metanol. Tras estar en agitación a temperatura ambiente por 24 horas, lavar, decantar y secar, el rendimiento obtenido fue el más alto de las tres síntesis realizadas, siendo de 94%.

El espectro de RMN ^1H para el compuesto **3** en DMSO- d_6 muestra siete señales principales que corresponden a los catorce hidrógenos esperados para la molécula simétrica. De manera análoga al análisis de RMN ^1H del compuesto **1**, se asignan las señales de la siguiente forma: dos singuletes, uno en 9.12 ppm que corresponde al hidrógeno de la aldimina y otro en 8.51 ppm que se asigna al protón del grupo hidroxilo. Además, cinco señales en la zona de protones unidos a carbonos aromáticos que se asocian a los hidrógenos provenientes de las secciones respectivas de los precursores del ligante. Estas últimas se encuentran en (8.17, 7.36, 7.11, 6.80 y 6.54) ppm.

5.3 Sistema de estímulos eléctricos: pruebas preliminares

Se llevó a cabo la evaluación del sistema de estímulos eléctricos en cada uno de los medios a utilizar como se describe en la sección **4.3.2**. El objetivo de desarrollar este estudio preliminar es encontrar el valor máximo de diferencia de potencial aplicable al sistema sin provocar daños al sustrato o a las conexiones. Pues teniendo como objetivo el obtener evidencia de la influencia del estímulo eléctrico en el

autoensamblaje, el uso del campo eléctrico de mayor intensidad dentro de los límites de estabilidad del sistema, permite que los fenómenos de convección presentes en el proceso de evaporación de la gota sean factores secundarios en el proceso de autoensamblaje.³⁷

Al probar el sistema en los tres distintos disolventes, la aplicación de valores crecientes de diferencia de potencial no produjo corriente eléctrica apreciable en escala de μA . Al aumentar de 0 a 8 V, la intensidad de corriente eléctrica en el sistema se mantuvo en cero en todos los casos como se exhibe en los gráficos de la **Figura 16**.

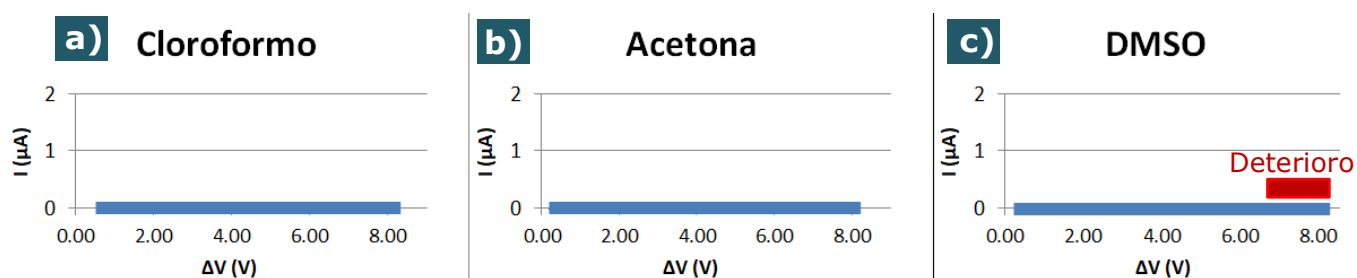


Figura 16. Resultados de estudios preliminares. Aplicación de diferencia de potencial a una celda sumergida en a) cloroformo, b) acetona y c) DMSO.

Sin embargo, cambios evidentes ocurrieron en la superficie del sistema de electrodos utilizados en la evaluación con el disolvente DMSO (**Figura 16c**). A partir de 6.8 V, la transparencia del material ITO cambió a un aspecto metálico en la superficie del cátodo de la celda, a la par de que una capa de burbujas se ubicó en la superficie del ánodo. Tal deterioro se ilustra en la **Figura 17**.

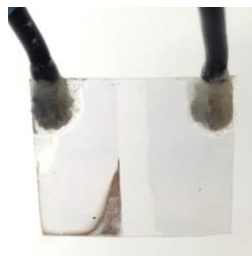
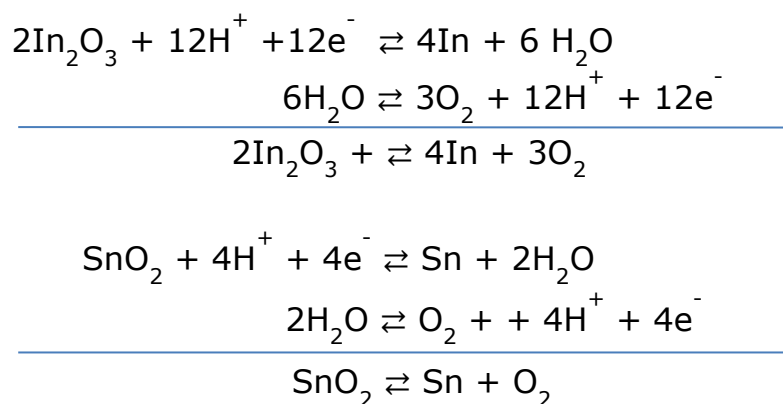


Figura 17. Deterioro de la celda ITO/PET sumergida en DMSO al aplicar una diferencia de potencia mayor a 6.8 V.



Dichos cambios son evidencia de reacciones ocurridas ante la aplicación de diferencia de potencial. En el caso del cátodo, se observa presumiblemente la reducción de los átomos de indio y de estaño como se propone en las ecuaciones del **Esquema 5**. Se observa burbujeo en el ánodo de la celda, el cual se asocia a la oxidación del agua que está presente debido a que el DMSO es un disolvente altamente higroscópico.



Esquema 5. Reacciones que se llevan a cabo en la celda ITO/PET sumergida en DMSO al aplicar una diferencia de potencia mayor a 6.8 V.

De este modo, se determina que el valor máximo de diferencia de potencial que es viable de utilizar como estímulo eléctrico es de 6 V, pues a este valor no se observan cambios en la superficie de la celda.

5.4 Estudios de autoensamblaje para el compuesto Zn-salfen, **1**

5.4.1 Estudios para el compuesto **1** en cloroformo – DMSO

Con el uso del medio de menor polaridad y en ausencia de estímulo eléctrico, se observan autoensamblados esféricos con variedad de diámetros desde 6 μm hasta 65 μm , siendo predominantes los mostrados en el campo de la **Figura 18a**, con diámetro cercano a 20 μm .

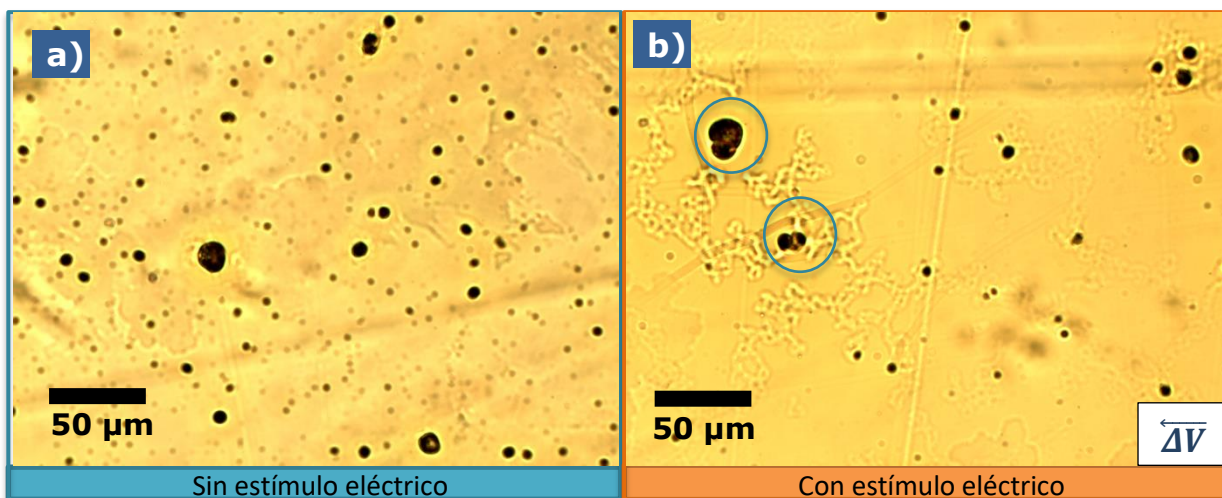


Figura 18. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **1** en la mezcla cloroformo y DMSO 1:9 a) en ausencia y b) con influencia de estímulo eléctrico.

Con la presencia del campo eléctrico, los diámetros de los autoensamblados se mantienen en el mismo intervalo de dimensión, pero es apreciable que se favorece la adhesión entre esferas, generando formas que se asemejan a las observadas en una célula que experimenta citocinesis como se resalta en la **Figura 18b**.

También se observa que en la cercanía a los autoensamblados esféricos se encuentra una red irregular de agregados que forman huecos ovalados. Se propone que estas estructuras se formen a partir de autoensamblados irregulares formados por los bloques constructores.

El carácter no polar del cloroformo es un factor importante en la obtención de los cúmulos de autoensamblados. En este sentido, se esperaría que los bloques constructores orienten mayoritariamente sus anillos aromáticos hacia el exterior de los microcristales y que al interior, se sostengan principalmente por enlaces de hidrógeno. De este modo, la orientación debida al campo eléctrico, promueve al exterior de los autoensamblados la interacción por contacto entre las regiones

aromáticas de los bloques constructores dando pauta a la adhesión entre estructuras esféricas.

5.4.2 Estudios para el compuesto **1** en acetona – DMSO

Al aumentar la polaridad del medio con el uso de la mezcla de acetona y DMSO como disolvente, se observa el mismo tipo de arquitecturas que con el uso de cloroformo, como se aprecia en la **Figura 19**, estructuras presumiblemente esféricas rodeadas por una red irregular.

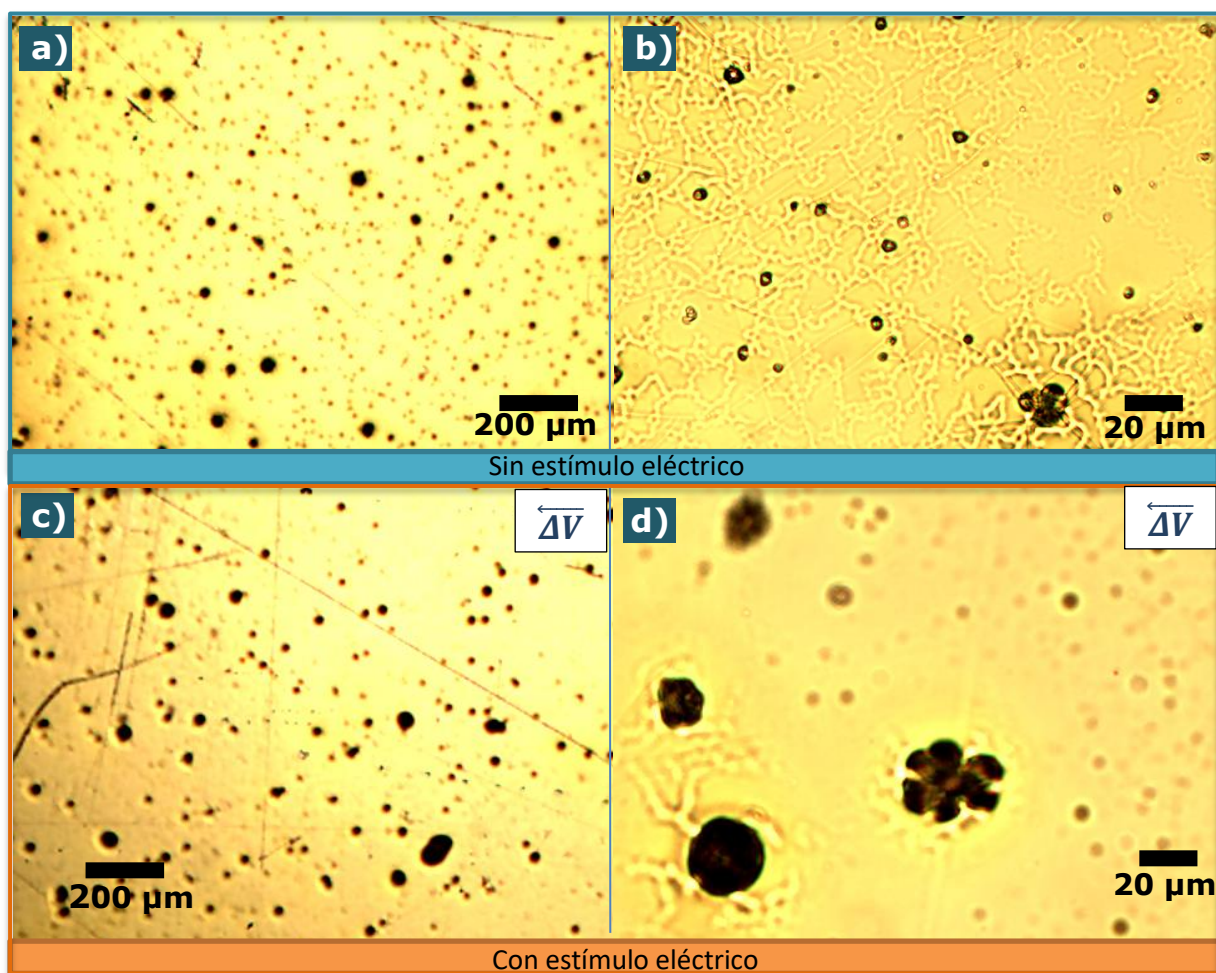


Figura 19. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **1** en la mezcla acetona y DMSO 1:9. a), b) en ausencia y c), d) con influencia de estímulo eléctrico.



En ausencia de estímulo eléctrico se obtienen autoensamblados con diámetro desde 3.5 μm hasta 60 μm que tienen una distribución poco homogénea como se observa en la **Figura 19a** y se distinguen como abundantes las estructuras con diámetro de dimensión de 3 μm a 5 μm (**Figura 19b**). Entre estas entidades, se aprecia poco común la formación de cúmulos de diámetro menor a 20 μm y en la periferia se distingue una red irregular con huecos ovalados.

Al aplicar estímulo eléctrico, se favorece la formación de autoensamblados con diámetros de hasta 80 μm , la distribución se mantiene no homogénea y se observa una mayoría de estructuras de entre 35 μm y 50 μm (**Figura 19c**). Como se aprecia en la **Figura 19d**, se obtienen agregados de esferas. Ahora la red observada alrededor de las esferas es más pequeña, pues de cubrir ampliamente la superficie de la deposición, pasa a abarcar solamente hasta 25 μm alrededor de los autoensamblados más grandes.

En este caso, la influencia del campo eléctrico en el autoensamblaje es evidente con la obtención de agregados de mayor tamaño en donde presumiblemente se promoverán interacciones de tipo enlace de hidrógeno entre bloques constructores al interior de cada estructura. Con esto, la obtención de una menor cantidad de estructuras lineales, así como la ubicación de estas mismas en la periferia de los autoensamblados, permite sugerir que los autoensamblados lineales se sostienen en mayoría por interacciones $\pi-\pi$ y apilamiento promovido por la afinidad del centro metálico de zinc hacia el oxígeno de los bloques constructores adyacentes (interacciones oxofílicas).

5.4.3 Estudios para el compuesto **1** en DMSO

Al utilizar el disolvente de mayor constante dieléctrica, el autoensamblaje llevado a cabo sin estímulo eléctrico mostró de nuevo la formación de agregados esféricos de diámetros distintos. Estos miden desde 27 μm hasta 100 μm , encontrando de manera muy clara los diámetros más pequeños en el centro de la deposición y los diámetros más grandes hacia las orillas como se aprecia en la **Figura 20a**. Adicionalmente, se observa poco común la formación de cúmulos por adhesión de estos agregados esféricos.

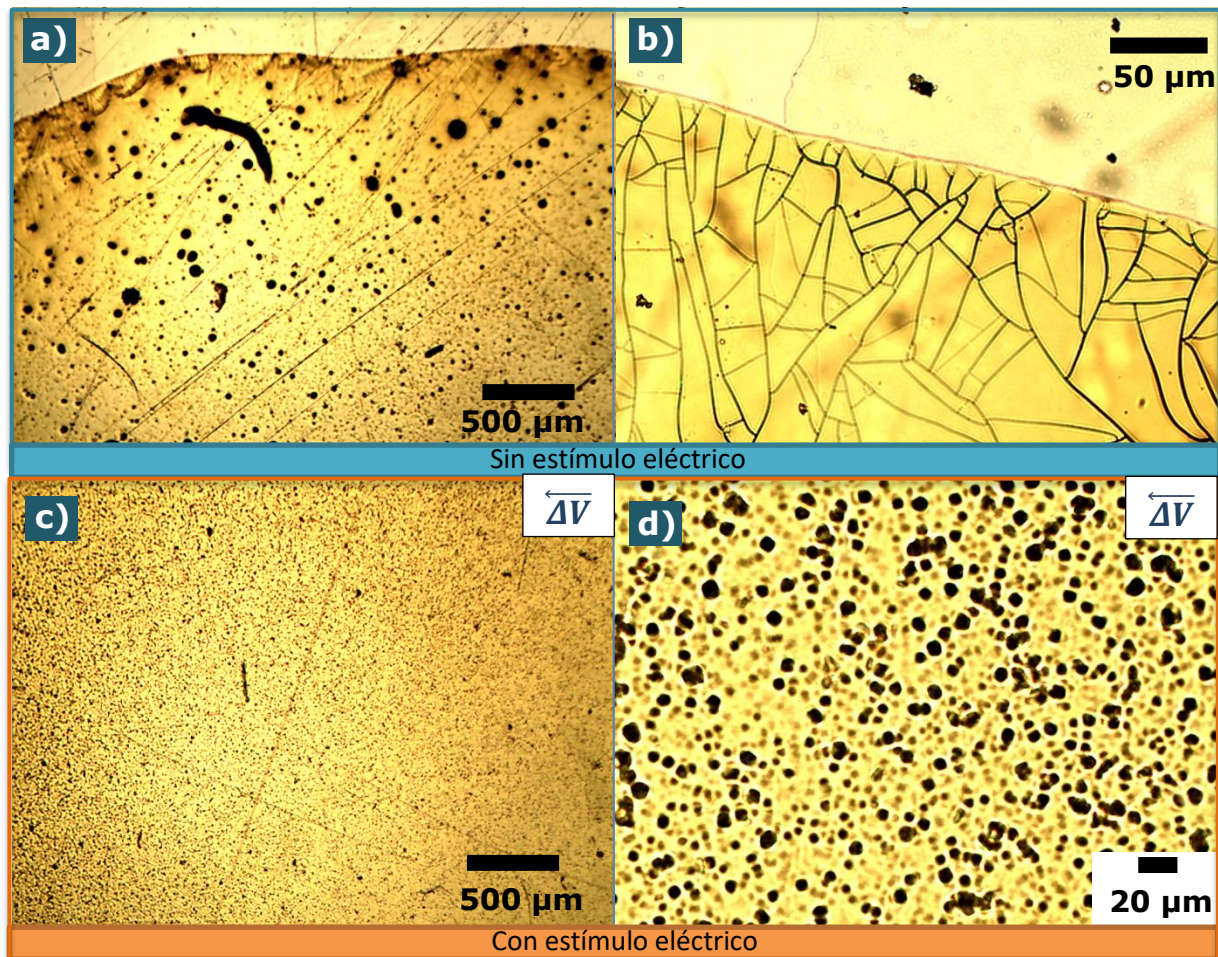


Figura 20. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **1** en DMSO. a), b) en ausencia y c), d) con influencia de estímulo eléctrico.



Dado que se conoce al DMSO como un disolvente disruptor de enlaces de hidrógeno intermoleculares, se propone que los enlaces de hidrógeno entre bloques constructores al interior de los autoensamblados sean escasos y que en tal región predominen los apilamientos por interacciones $\pi-\pi$ y los apilamientos por interacciones Zn-O (interacciones oxofílicas).

No es apreciable la formación de redes alrededor de los autoensamblados esféricos. Esto podría ser debido a que la alta polaridad del disolvente promueve que las regiones aromáticas de los bloques constructores se asocien entre ellas y den lugar a cúmulos más compactos. Esta tendencia sería contraria a lo que se espera que suceda en los disolventes de menor polaridad, en los que sería posible que las regiones aromáticas tuvieran mayor contacto con el disolvente y de esta forma se formarían apilamientos fuera de las estructuras esféricas.

Tal como se ve en la **Figura 20b**, en el borde de la deposición es clara la formación de una película homogénea formada en la deposición, con grietas recurrentes en la superficie.

Ante el efecto del estímulo eléctrico la dimensión de los agregados esféricos disminuye y su distribución en el sustrato se hace más homogénea como es evidente en la **Figura 20c**, encontrando autoensamblados en mayoría de 5 μm a 11 μm . En este sentido se esperaría que se favorece la interacción entre los bloques constructores y el disolvente por medio de interacciones dipolo - dipolo, dejando como interacciones predominantes al interior de los autoensamblados a los apilamientos entre secciones aromáticas de tipo $\pi-\pi$ y por interacciones oxofílicas, las cuales alcanzan la saturación entre unidades y limitan el crecimiento de las estructuras terminando en la disminución y la homogeneidad del tamaño de los agregados. La forma de estos



agregados es poco regular, pues se aprecian esferas, ovoides y ocasionalmente, estructuras con vértices. Se propone que esta variedad de formas sea consecuencia del aumento en la direccionalidad de las interacciones supramoleculares en los agregados y que el estímulo eléctrico brinde un carácter mayor de anisotropía en la morfología en comparación con los resultados de las secciones **5.4.1** y **5.4.2**.

5.5 Estudios de autoensamblaje para el complejo Cu-salfen, **2**

5.5.1 Estudios para el compuesto **2** en cloroformo – DMSO

En este medio y en ausencia de estímulo eléctrico se aprecia la obtención de agregados esféricos con diámetros desde 6 μm hasta 100 μm , distinguiendo arquitecturas predominantes con diámetro cercano a 30 μm y con diámetro entre 1 y 2 μm cuya adhesión se aprecia con la formación de agregados que alcanzan diámetros de hasta 9 μm como es apreciable en la **Figura 21a**. De la misma forma que en el caso anterior de uso de este disolvente con el compuesto **1**, el carácter no polar del disolvente promueve la formación de esferas sostenidas en su interior posiblemente en su mayoría por enlace de hidrógeno.

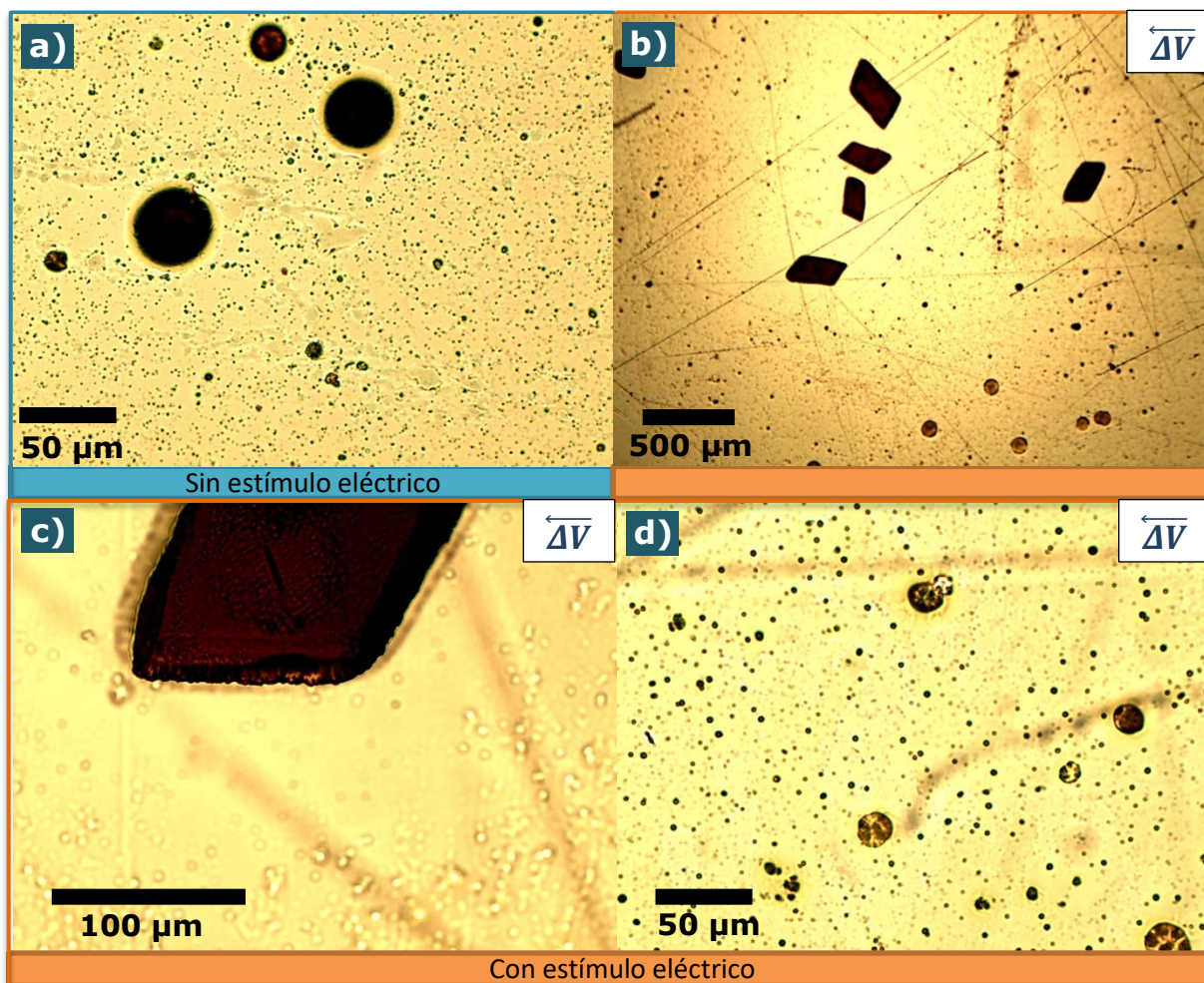


Figura 21. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **2** en la mezcla cloroformo y DMSO 1:9. a) en ausencia y b), c), d) con influencia de estímulo eléctrico.

Al llevar a cabo el autoensamblaje bajo estímulo eléctrico se observa como estructuras predominantes, microcristales con forma de paralelogramo cuya relación de largo entre ancho (**Figura 22**) es de 1.5 y con longitud de hasta 450 μm en su diagonal mayor (**Figura 21b** y **Figura 21d**).

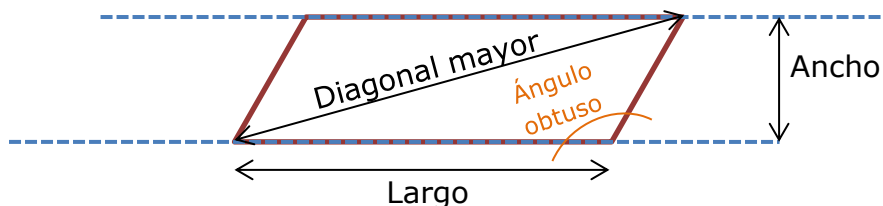


Figura 22. Parámetros de dimensión de paralelogramos.

Son apreciables también estructuras esféricas de dimensión similar a las obtenidas en ausencia de estímulo eléctrico como se observa en la **Figura 21c**. Algunas de ellas con diámetro entre $75\ \mu\text{m}$ y $100\ \mu\text{m}$ se observan como adhesión de esferas más pequeñas cuyo diámetro es cercano a $5\ \mu\text{m}$. Aquí, es evidente que el estímulo eléctrico favoreció la interacción entre estructuras, por medio de la orientación conforme a la densidad electrónica de la molécula como la descrita en la sección **5.4.1**.

5.5.2 Estudios para el compuesto **2** en acetona – DMSO

Al llevar a cabo la deposición sin estímulo eléctrico y aumentando la polaridad del medio, predominan los autoensamblados esféricos de entre 2 y $11\ \mu\text{m}$, entre los cuales se observa común la formación de agregados por adhesión. En menor cantidad, están presentes microcristales en forma de paralelogramo de hasta $390\ \mu\text{m}$ de largo en su diagonal mayor como se aprecia en la **Figura 23a**. La relación largo entre ancho de estos microcristales es de 1.7 y los bordes de estos paralelogramos se aprecian con pequeñas irregularidades.

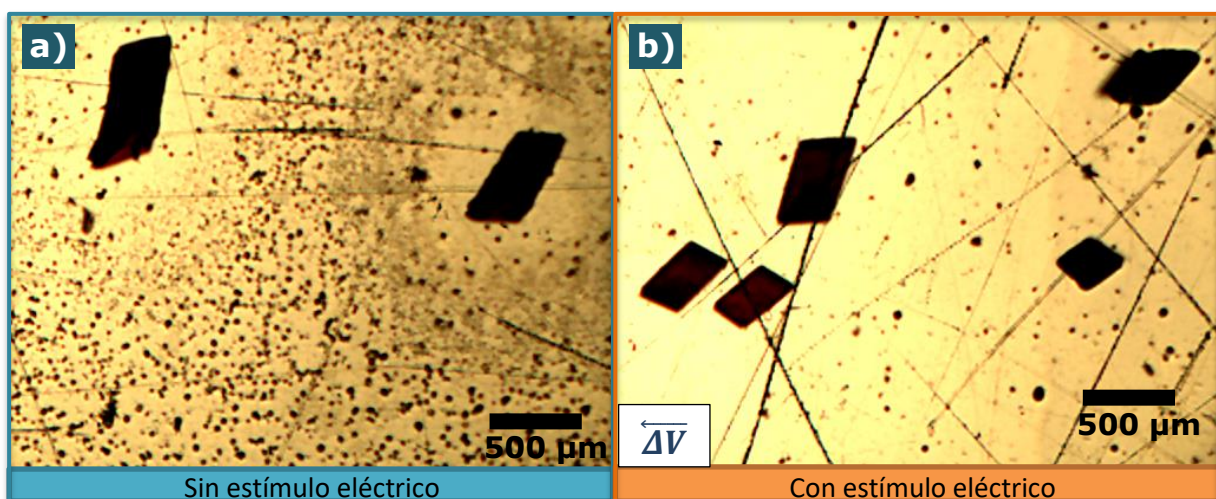


Figura 23. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **2** en la mezcla acetona y DMSO 1:9 a) en ausencia y b) con influencia de estímulo eléctrico.



Al aplicar el estímulo eléctrico, se observa claramente cómo se hace predominante la presencia de microcristales con forma de paralelogramo y que los autoensamblados esféricos son minoría. El tamaño de los microcristales va desde los 200 hasta los 295 μm en su diagonal mayor y su relación de largo entre ancho disminuye ligeramente a 1.3. Como es visible en la **Figura 23b**, Los bordes de estos mismos se observan más rectos en comparación con los bordes de los microcristales obtenidos en ausencia de estímulo eléctrico.

Apreciable en la **Figura 23b**, la minoría de autoensamblados esféricos tienen diámetros que rondan los 5 μm . Entre estos es notoria aún la ocurrencia de adhesión entre estructuras obteniendo agregados con forma de mora de hasta 20 μm de diámetro. En comparación con los autoensamblados esféricos obtenidos en ausencia de estímulo eléctrico, estos agregados están compuestos por entidades esféricas más pequeñas. Tanto estos cúmulos, como los microcristales con forma de paralelogramo podrían haber experimentado incremento en sus propiedades anisotrópicas debido a la orientación ante el campo eléctrico conforme al momento dipolar de los bloques constructores. Con la promoción de la direccionalidad de las interacciones supramoleculares se hace predominantes a las estructuras microcristalinas con mayor anisotropía morfológica.

5.5.3 Estudios para el compuesto **2** en DMSO

Al utilizar el disolvente de mayor polaridad para el compuesto **2** y en ausencia de campo eléctrico, a simple vista y como se muestra en la **Figura 24a**, se observa la presencia de autoensamblados lineales con ramificaciones sucesivas. Se aprecia que los ángulos de ramificación tienen regularidad, siendo de 40° aproximadamente. Estos autoensamblados son de largo cercano a 9 mm y se ubican en el borde de la deposición, lo cual puede atribuirse a la influencia de las interacciones que promueven los fenómenos de convección en la gota durante el proceso de evaporación.

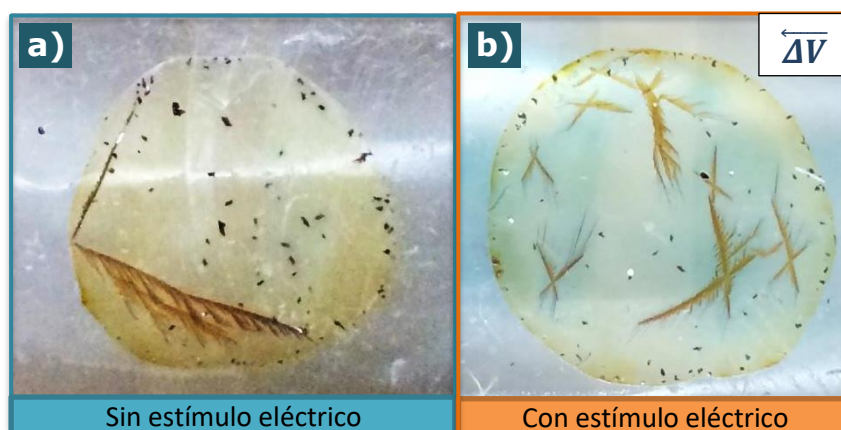


Figura 24. Depositions of the compound **2** in DMSO
a) without electric stimulus and b) with electric stimulus

Adicionalmente, en el centro de la deposición se aprecian autoensamblados más pequeños cuya forma no se distingue fácilmente a simple vista. Al analizar al microscopio, como se observa en la **Figura 25a**, se identifica que la forma de estos últimos autoensamblados es de paralelogramo, presentando ángulos interiores de 62° y 121° . Su dimensión va de 260 a $315 \mu\text{m}$ en su diagonal mayor y se aprecia que sus lados más largos están curvados. La relación de largo entre ancho de estos microcristales es de 1.6. En presencia minoritaria, se encuentran autoensamblados esféricos de entre 4 y $5 \mu\text{m}$ de diámetro

que forman algunos agregados en forma de mora y alcanzan diámetros de 10 μm .

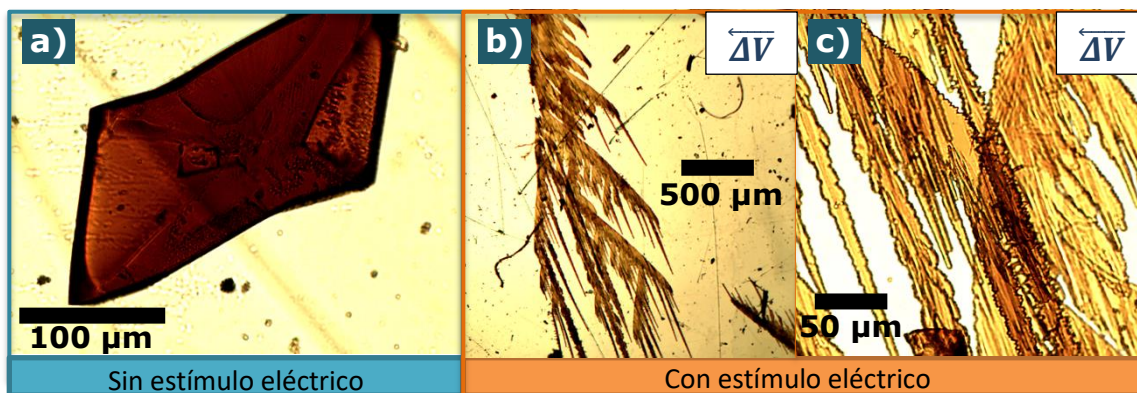


Figura 25. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **2** en DMSO a) en ausencia de estímulo eléctrico y b), c) con influencia de estímulo eléctrico.

Al llevar a cabo el autoensamblaje en presencia de estímulo eléctrico se observa a simple vista que las estructuras ramificadas se hacen predominantes en la deposición. Estas estructuras ahora siguen un patrón regular policristalino y como se aprecia en la **Figura 24b** se encuentran en mayoría ubicadas a los costados de la deposición sobre el sustrato ITO. La orientación que presentan también es regular, pues en la mayoría de autoensamblados se observa que las ramificaciones más delgadas están situadas en sentido perpendicular o diagonal con respecto a la dirección de aplicación del estímulo eléctrico.

Al observar al microscopio los autoensamblados, se aprecia que al igual que en los autoensamblados obtenidos en ausencia de estímulo eléctrico, las ramificaciones tienen regularidad en los ángulos principales de bifurcación, los cuales son de entre 46° y 50° . Estos últimos son seguidos por bifurcaciones más pequeñas de entre 20° y 24° . Como puede observarse en la **Figura 25c**, en el centro de las ramificaciones se observa una zona de mayor grosor que podría ser el centro de

nucleación de este autoensamblado. Al volverse este tipo de estructuras predominantes, puede sugerirse que para este medio el campo eléctrico representa una forma de favorecer autoensamblados direccionales entre bloques constructores.

5.6 Estudios de autoensamblaje para el complejo Ni-salfen, **3**

5.6.1 Estudios para el compuesto **3** en cloroformo – DMSO

Utilizando el medio de menor polaridad, se aprecia la obtención de microcristales con forma de paralelogramo con bordes irregulares que presentan adhesión entre ellos (**Figura 26a**).

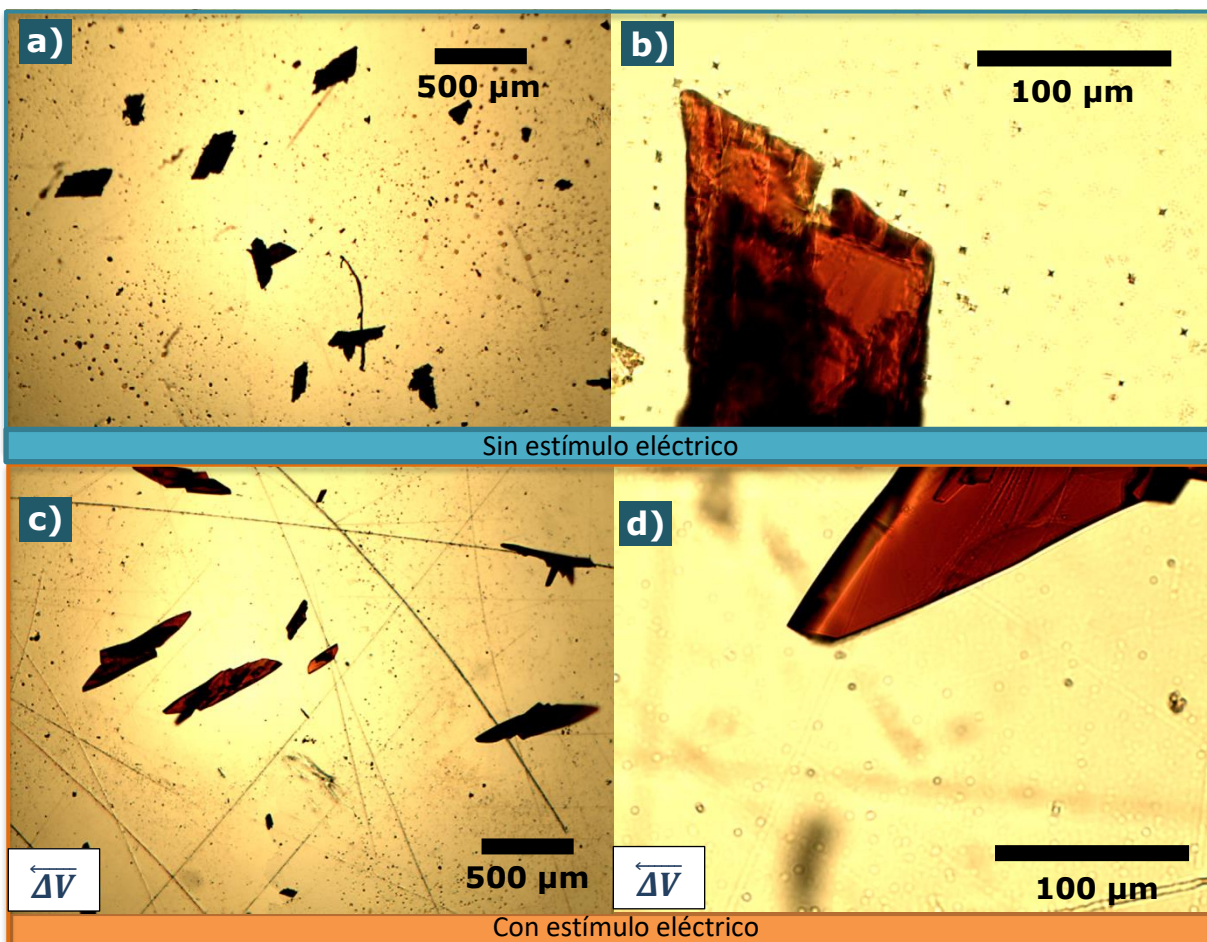


Figura 26. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **3** en la mezcla de cloroformo y DMSO 1:9. a), b) en ausencia de estímulo eléctrico y c), d) con influencia de estímulo eléctrico.



Dicha forma de los bordes se podría deber a que la baja polaridad del cloroformo aporta limitaciones para establecer interacciones óptimas para el desarrollo de estructuras cristalinas. Esto podría ser debido a que al establecer interacciones importantes entre las regiones aromáticas de los bloques constructores y el disolvente, en la frontera del microcristal no se alcanza la suficiente direccionalidad en las interacciones entre las entidades.

La dimensión de los microcristales obtenidos está entre 80 y 340 μm en su diagonal mayor, su relación de largo entre ancho es de 1.7 y sus ángulos internos son de 50° y 130° . Los autoensamblados minoritarios son esferas de diámetro menor a 30 μm que se encuentran distribuidas de manera no homogénea en la deposición como se observa en las **Figura 26a** y la **Figura 26b**.

Cuando se aplica estímulo eléctrico a la deposición es evidente que, como se observa en la **Figura 26c**, la presencia de los autoensamblados esféricos disminuye y que se presentan cambios en la morfología de los microcristales romboidales, pues ahora se obtienen estructuras con una relación de largo entre ancho mayor, de 3.2. Los ángulos interiores de estos cuadriláteros observados cambian y ahora son de 40° y 160° . El borde del vértice de 40° se observa truncado como puede verse en la **Figura 26d**. La diagonal mayor de estas estructuras es de hasta 700 μm , en los lados más cortos se aprecia una hendidura en forma de "v" y se ve con claridad que sus bordes están mejor definidos. Este último hecho se atribuye a que posiblemente existe un aumento en la direccionalidad de las interacciones entre bloques constructores en la región del borde del microcristal, haciendo frente al hecho de que la baja polaridad del cloroformo favorece la interacción de las regiones aromáticas de los bloques constructores con el medio. Con el cambio en



las características mencionadas, es evidente la promoción de la anisotropía en los autoensamblados obtenidos por efecto del estímulo eléctrico y adicionalmente las microestructuras obtenidas se aprecian orientadas en diagonal ascendente en sentido opuesto a la aplicación de diferencia de potencial como se aprecia en la **Figura 26c**. Esto, es prueba relevante de que el uso del estímulo eléctrico ordena a las estructuras con un patrón particular.

5.6.2 Estudios para el compuesto **3** en acetona y DMSO

Al aumentar la polaridad del medio, como se observa en la **Figura 27a**, hay predominio de microcristales con forma de paralelogramo con hendiduras en sus lados más cortos, similares a la de los autoensamblados obtenidos con el uso de este mismo compuesto (**3**) en mezcla de disolventes cloroformo y DMSO en presencia de estímulo eléctrico. Su relación de largo entre ancho es de 2.1, su tamaño es menor que en el medio anterior (hasta 300 μm en su diagonal mayor). Tienen ángulos internos de 40° y 140° y presentan distribución no regular sobre el sustrato. Con presencia minoritaria se observan autoensamblados esféricos de diámetro cercano a 2 μm que presentan adhesión entre ellos generando agregados de hasta 11 μm de diámetro.

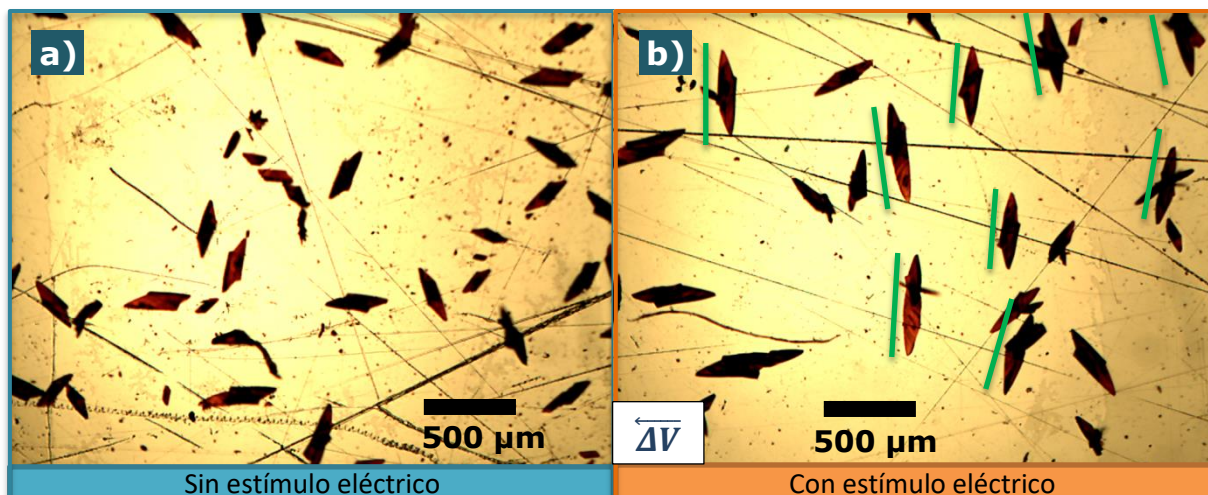


Figura 27. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **3** en la mezcla acetona y DMSO 1:9 a) en ausencia y b) con influencia de estímulo eléctrico.

Bajo estímulo eléctrico, de manera similar a lo descrito en el apartado **5.6.1**, se aprecia que los microcristales obtenidos aumentan su relación de largo entre ancho, en este caso a 4.3 y que alcanzan una diagonal mayor de hasta 525 μm . El incremento en la anisotropía morfológica es evidente con la obtención de estructuras más angostas y largas que ahora tienen ángulos internos de 30° y 150° . Además, como se aprecia en la **Figura 27b**, hay aumento de la adhesión entre los microcristales y se disminuye ligeramente la presencia de estructuras esféricas, las cuales mantienen sus dimensiones y características de asociación.

Lo más relevante de esta deposición es que la mayoría de los cristales muestran una orientación mayoritaria perpendicular a la dirección de aplicación del estímulo eléctrico, haciendo evidente la capacidad del campo eléctrico de orientar microcristales como se observó en el apartado **5.6.1**.

5.6.3 Estudios para el complejo Ni-salfen, **3** en DMSO

Utilizando el disolvente de mayor valor de constante dieléctrica, en este caso sin estímulo eléctrico se obtienen en mayoría microcristales rcon forma de paralelogramo con hendiduras en sus lados menores como se aprecia en la **Figura 28a** y la **Figura 28b**. Esta morfología es muy similar a la anterior con el uso de la mezcla de disolventes acetona – DMSO para este mismo compuesto. La dimensión de estas estructuras es de hasta 320 μm de largo y su relación largo entre ancho es de 2.2.

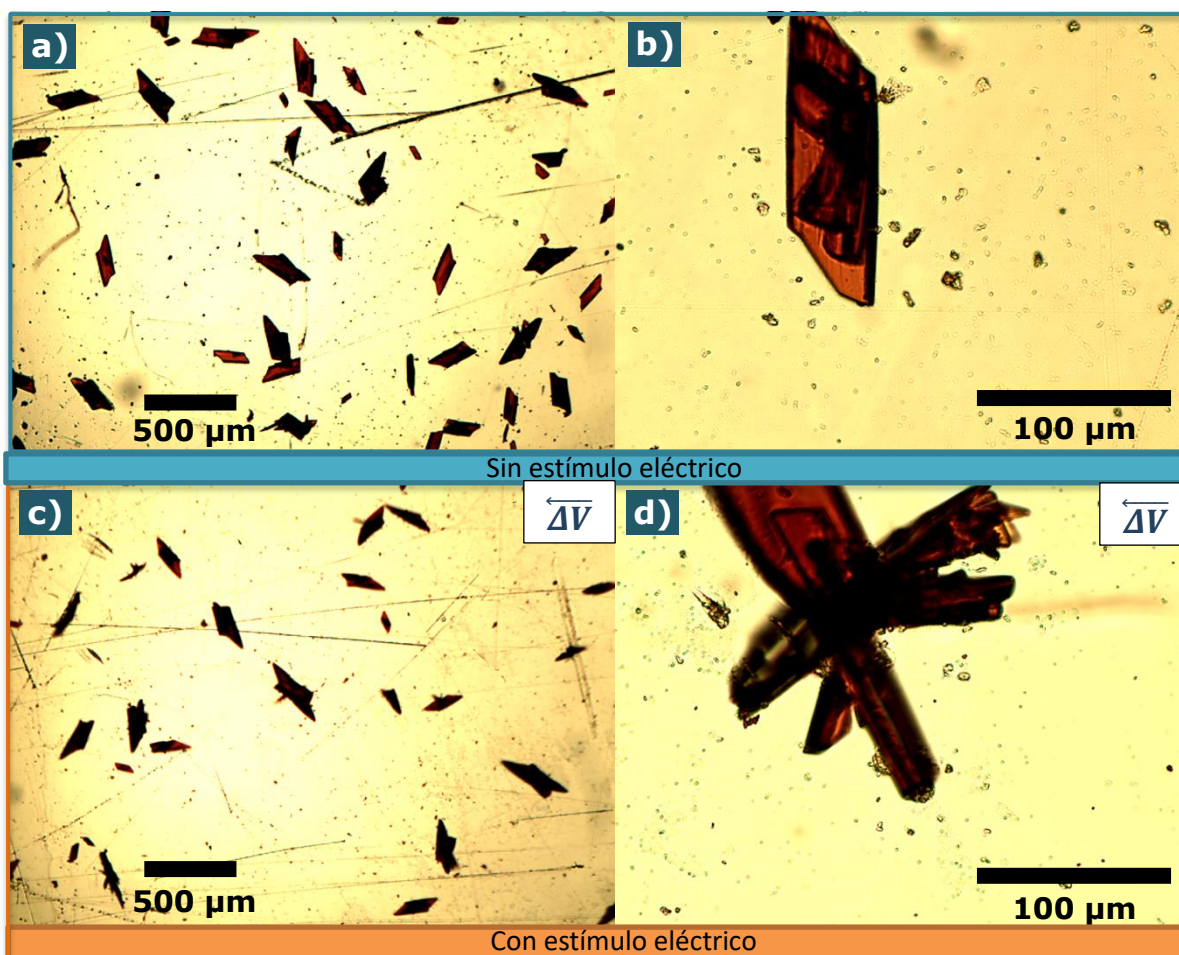


Figura 28. Resultados de análisis por MO para los autoensamblados del compuesto **3** en DMSO. a), b) en ausencia de estímulo eléctrico y c), d) con influencia de estímulo eléctrico.



Por otro lado, con la influencia del campo eléctrico no se observa incremento en la relación de largo entre ancho de los microcristales obtenidos, siendo de 2.2. No es visible el ordenamiento particular de las estructuras, pero como se observa en la **Figura 28d**, se ha favorecido la adhesión entre autoensamblados. Al igual que lo descrito en los apartados **5.6.1** y **5.6.2**, los cambios más contundentes son el aumento de anisotropía en la morfología y la obtención de estructuras de mayor tamaño.

De acuerdo con los resultados, pareciera ser que las interacciones de tipo $\pi-\pi$ son importantes en la formación de estructuras para este bloque constructor con centro de níquel. Con el uso de DMSO, la morfología de los microcristales es similar a las obtenidas con el uso de disolventes de menor polaridad.

Por último, en tanto a los autoensamblados esféricos obtenidos en minoría con ausencia o presencia del campo eléctrico, no se distinguen cambios significativos.

5.7 Resumen

En todas las deposiciones se nota a simple vista, como se ilustra en la **Figura 23**, que se presenta una película homogénea de material autoensamblado a lo largo de la marca de la gota evaporada. La dimensión de las partículas que componen a esta capa es relativamente pequeña y con la técnica de microscopía utilizada no es posible apreciar detalles menores a la resolución del microscopio. Por lo tanto, los efectos morfológicos derivados de las interacciones entre el sustrato ITO/PET y los compuestos M-salfen, asociados a la formación de la capa homogénea, no son analizados a mayor detalle y las principales interacciones a tomar en cuenta en este trabajo podrían limitarse a



propuestas entre los bloques constructores. Técnicas de microscopía a nivel nanométrico como microscopía electrónica de transmisión permitirían continuar con el análisis de las estructuras que dan origen a los agregados micrométricos observados.

Se propone además que la simetría de las moléculas utilizadas como bloques constructores podría ser la principal razón por la cual se da la formación de arreglos microcristalinos observados. En todos los casos de deposición, se aprecia a las estructuras de diámetro más pequeño en el centro de la deposición y los diámetros más grandes hacia las orillas. La distribución de estas partículas se atribuye muy probablemente a los fenómenos de convección presentes durante el proceso de evaporación de la gota.

Asimismo, tendencias evidentes se presentan en los resultados obtenidos. Para el compuesto **1**, se observó aumento de la adhesión entre autoensamblados en las mezclas de disolventes y en el caso del uso de DMSO como disolvente, se encontró que el campo eléctrico representa una manera de obtener autoensamblados con un intervalo reducido de tamaño, con mayor variedad de formas y con distribución homogénea.

Para el compuesto **2**, con el uso de mezclas de disolventes se observó aumento en las dimensiones de los autoensamblados tras aplicar estímulo eléctrico. De manera muy interesante, con el uso de DMSO para este mismo bloque constructor se observó que el estímulo eléctrico favoreció a las estructuras semicristalinas ramificadas y formadas a partir de agregados lineales, obteniendo patrones regulares de bifurcación que se aprecian en autoensamblados altamente anisotrópicos.



Por último para el compuesto **3**, en todos los casos con la aplicación de estímulo eléctrico se obtuvo aumento en el predominio de las estructuras con forma de paralelogramo ante las estructuras esféricas. Adicionalmente, los microcristales en forma de paralelogramo incrementaron su relación de largo entre ancho haciendo evidente la promoción de anisotropía en la morfología.

Los resultados de la influencia de aplicar un campo eléctrico al medio, se resume en lo siguiente: primero, la migración que el estímulo provoca en los bloques constructores, ocasiona que los equilibrios de formación de autoensamblados se vean afectados al aumentar o disminuir la concentración de bloques constructores en una región de la deposición. De tal forma se favorece o se afecta la concentración local de entidades capaces de establecer interacciones supramoleculares que sean predominantes y ocasionen la formación de centros de nucleación distintos. Segundo, la orientación de los bloques constructores de acuerdo a su momento dipolar, podría relacionarse con reportes que indican que un mínimo de energía ocurre cuando el vector momento dipolar se alinea con el vector de campo eléctrico y ambos tienen dirección contraria.⁴⁵ Una vez favorecidos los centros de nucleación, los autoensamblados continúan su crecimiento formando agregados con direccionalidad en su orientación más estable con respecto al vector de campo eléctrico.

En tanto al papel que tiene el centro metálico en el autoensamblaje el níquel presenta efectos regulares ante el estímulo eléctrico. Al tratarse del metal más blando de los tres, facilita las interacciones no covalentes dependientes de la polarizabilidad molecular al brindar al sitio que actúa como ácido de Lewis en el bloque constructor, un carácter más "suave" por tener densidad electrónica más polarizable.



Por otro lado, se propone que el metal Cu en el bloque constructor **2** permite presentar la mayor versatilidad de conformaciones en autoensamblados. Teniendo como centro metálico al cobre, es posible obtener autoensamblados esféricos, con forma de paralelogramo y lineales.

El uso de zinc como centro metálico llevó a la obtención de estructuras esféricas con patrón de respuesta poco evidente ante la aplicación de estímulo eléctrico. Dado que se trata del centro metálico más duro de los tres utilizados y que posee gran afinidad con los átomos de oxígeno de los bloques constructores adyacentes, podría promover la formación de agregados compactos sostenidos por interacciones oxofílicas intermoleculares.

Por último, considerando a la evaporación como una operación unitaria sencilla en química,⁶⁵ el control sobre la organización de arquitecturas por medio de estímulo eléctrico, puede trasladarse a la obtención eficiente y económica de materiales útiles empleando bloques constructores en complemento con moléculas que den funcionalidad a la deposición, por mencionar algunos ejemplos: puntos cuánticos o nanoestructuras de grafeno, proteínas o nanopartículas metálicas.



6. Conclusiones

- La síntesis de los compuestos **1-3** se llevó a cabo de manera exitosa con respecto a lo reportado en la literatura.^{63,64}
- El sistema desarrollado de estímulos eléctricos acoplado a la técnica de deposición presentó estabilidad ante el uso del valor máximo de estímulo de eléctrico propuesto (6 V).
- Se encontró evidencia microscópica de que la aplicación de estímulos de tipo campo eléctrico tiene efecto en el proceso de autoensamblaje supramolecular de los compuestos **1-3**.
- Se propone que el estímulo eléctrico tiene efecto sobre las interacciones tipo dipolo-dipolo, $\pi-\pi$ y los enlaces de hidrógeno.
- Con el aumento de la polaridad del medio se disminuye la dimensión de los autoensamblados.
- El carácter ácido del centro metálico en el bloque constructor disminuye la capacidad de establecer direccionalidad en las interacciones no covalentes ante el estímulo eléctrico.
- El bloque constructor **2** presentó la mayor variedad de morfologías en sus autoensamblados.
- El bloque constructor **3** presenta aumento de anisotropía de manera regular en sus autoensamblados ante la aplicación de estímulos eléctricos.



7. Bibliografía

- (1) Cragg, P. J. *Supramolecular Chemistry: From Biological Inspiration to Biomedical*, 1st ed.; Springer UK: Brighton, **2010**.
- (2) Steed, J. W. *Supramol. Chem.* **2015**, *27*, 731–733.
- (3) Steed, J.; Turner, D.; Wallace, K. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, 2nd ed.; Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2007**.
- (4) Steed, J. W.; Atwood, J. L.; Gale, P. A. En *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2012**; pp 1–5.
- (5) Lehn, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.
- (6) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, Wiltshire, **2009**.
- (7) Nobel Media AB 2014. The Nobel Prize in Chemistry 1987
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/index.html (acceso Ago 3, 2018).
- (8) Savyasachi, A. J.; Kotova, O.; Shanmugaraju, S.; Bradberry, S. J.; Ó'Máille, G. M.; Gunnlaugsson, T. *Chem* **2017**, *3*, 764–811.
- (9) Goshe, A. J.; Steele, I. M.; Ceccarelli, C.; Rheingold, A. L.; Bosnich, B. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4823–4829.
- (10) Amabilino, D. B.; Smith, D. K.; Steed, J. W.; Greenaway, R. L.; Rätzke, K.; Koschine, T.; Pison, L.; Gomes, M. F. C.; Cooper, A. I.; James, S. L.; Park, D. H.; Herman, W. N.; Jen, A. K.-Y.; Guest, J. R.; Mohseni, H.; Chen, L. X.; Wang, K. L.; Stoddart, J. F.; Stupp, S. I. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *527*, 216.



- (11) Lehn, J. M. *Reports Prog. Phys.* **2004**, 67, 249–265.
- (12) Thorkelsson, K.; Bai, P.; Xu, T. *Nano Today* **2015**, 10, 48–66.
- (13) Varshey, D. B.; Sander, J. R. G.; Friscic, T.; MacGillivray, L. R. In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2012**; pp 1–15.
- (14) Desiraju, G. R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50, 52–59.
- (15) González-Rodríguez, D.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 310–325.
- (16) Zhanting Li, L.-Z. W.; Zhang, D.-W.; Wong, H.; Ting-Li, Z. En *Lecture Notes in Chemistry*; Li, Z.-T., Wu, L.-Z., Eds.; Springer Verlag: Heidelberg, D, **2015**; Vol. 88, p 232.
- (17) Rodgers, E. G. *Descriptive Inorganic Coordination, & Solid - State Chemistry*, 3rd ed.; Cengage Learning: Belmont, USA, **2011**.
- (18) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6810–6918.
- (19) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2191.
- (20) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science.* **2002**, 295, 2418–2421.
- (21) Whitesides, G. M.; Boncheva, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 4769–4774.
- (22) Escárcega-Bobadilla, M. V.; Zelada-Guillén, G. A.; Pyrlin, S. V.; Wegrzyn, M.; Ramos, M. M. D.; Giménez, E.; Stewart, A.; Maier, G.; Kleij, A. W. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2648.
- (23) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95,



2229–2260.

- (24) Levchenko, I.; Bazaka, K.; Keidar, M.; Xu, S.; Fang, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1702226.
- (25) Bowden, N. *Science.* **1997**, *276*, 233–235.
- (26) Wang, Z. G.; Ding, B. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3905–3914.
- (27) Whitesides, G. M.; Love, C. *Sci. Am.* **2001**, *285*, 38–47.
- (28) Mijatovic, D.; Eijkel, J. C. T.; Van den Berg, A. *Lab Chip* **2005**, *5*, 492.
- (29) Biswas, A.; Bayer, I. S.; Biris, A. S.; Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170*, 2–27.
- (30) Lin, F.; Zhu, Z.; Zhou, X.; Qiu, W.; Niu, C.; Hu, J.; Dahal, K.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Ren, Z.; Litvinov, D.; Liu, Z.; Wang, Z. M.; Bao, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604453.
- (31) Botto, L.; Lewandowski, E. P.; Cavallaro, M.; Stebe, K. J. *Soft Matter* **2012**, *8*, 9957–9971.
- (32) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marza, L. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- (33) Mikkelsen, A.; Wojciechowski, J.; Rajnak, M.; Kurimsky, J.; Khobaib, K.; Kertmen, A.; Rozynek, Z. *Materials.* **2017**, *10*, 329.
- (34) Pandey, G.; Saikia, J.; Sasidharan, S.; Joshi, D. C.; Thota, S.; Nemade, H. B.; Chaudhary, N.; Ramakrishnan, V. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–9.
- (35) Oliva-Aviles, A. I.; Aviles, F.; Sosa, V.; Oliva, A. I.; Gamboa, F. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 465710.



- (36) Yakovlev, E. V.; Komarov, K. A.; Zaytsev, K. I.; Kryuchkov, N. P.; Koshelev, K. I.; Zotov, A. K.; Shelestov, D. A.; Tolstoguzov, V. L.; Kurlov, V. N.; Ivlev, A. V.; Yurchenko, S. O. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 13727.
- (37) Han, M.; Wu, H.; Luijten, E. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2016**, *225*, 685–698.
- (38) Lee, K. J.; Yoon, J.; Lahann, J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 195–202.
- (39) Araújo, N. A. M.; Dias, C. S.; Telo da Gama, M. M. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 14001.
- (40) Azari, A.; Crassous, J. J.; Mihut, A. M.; Bialik, E.; Schurtenberger, P.; Stenhammar, J.; Linse, P. *Langmuir* **2017**, *33*, 13834–13840.
- (41) Prieve, D. C.; Sides, P. J.; Wirth, C. L. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 160–174.
- (42) Li, M.; Li, D. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18*, 1–29.
- (43) Corni, I.; Ryan, M. P.; Boccaccini, A. R. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 1353–1367.
- (44) Nöjd, S.; Mohanty, P. S.; Bagheri, P.; Yethiraj, A.; Schurtenberger, P. *Soft Matter* **2013**, *9*, 9199.
- (45) Samantaray, K.; Bhol, P.; Sahoo, B.; Barik, S. K.; Jathavedan, K.; Sahu, B. R.; Suar, M.; Bhat, S. K.; Mohanty, P. S. *ACS Omega* **2017**, *2*, 1019–1024.
- (46) Qin, R. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8449.
- (47) Pohl, H. A.; Pollock, K.; Crane, J. S. *J. Biol. Phys.* **1978**, *6*, 133–160.



- (48) Pohl, H. A. *J. Appl. Phys.* **1958**, 29, 1182–1188.
- (49) Daniels, I. N.; Wang, Z.; Laird, B. B. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 1025–1031.
- (50) Jencyk, J.; Woźniak-Budych, M.; Jarek, M.; Grzeszkowiak, M.; Nowaczyk, G.; Jurga, S. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 406, 235–244.
- (51) Bhardwaj, R.; Fang, X.; Somasundaran, P.; Attinger, D. *Langmuir* **2010**, 26, 7833–7842.
- (52) Yunker, P. J.; Still, T.; Lohr, M. A.; Yodh, A. G. *Nature* **2011**, 476, 308–311.
- (53) Clark, T. D.; Tien, J.; Duffy, D. C.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7677–7682.
- (54) Hu, Y.; Zhang, X.; Qiu, M.; Wei, Y.; Zhou, Q.; Huang, D. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 434, 626–632.
- (55) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410–421.
- (56) Escárcega-Bobadilla, M. V.; Salassa, G.; Martínez Belmonte, M.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18, 6805–6810.
- (57) Frischmann, P. D.; Jiang, J.; Hui, J. K.-H.; Grzybowski, J. J.; MacLachlan, M. J. *Org. Lett.* **2008**, 10, 1255–1258.
- (58) Whiteoak, C. J.; Salassa, G.; Kleij, A. W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 622–631.
- (59) Kovacic, J. E. *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 183–187.
- (60) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: London, **2001**.

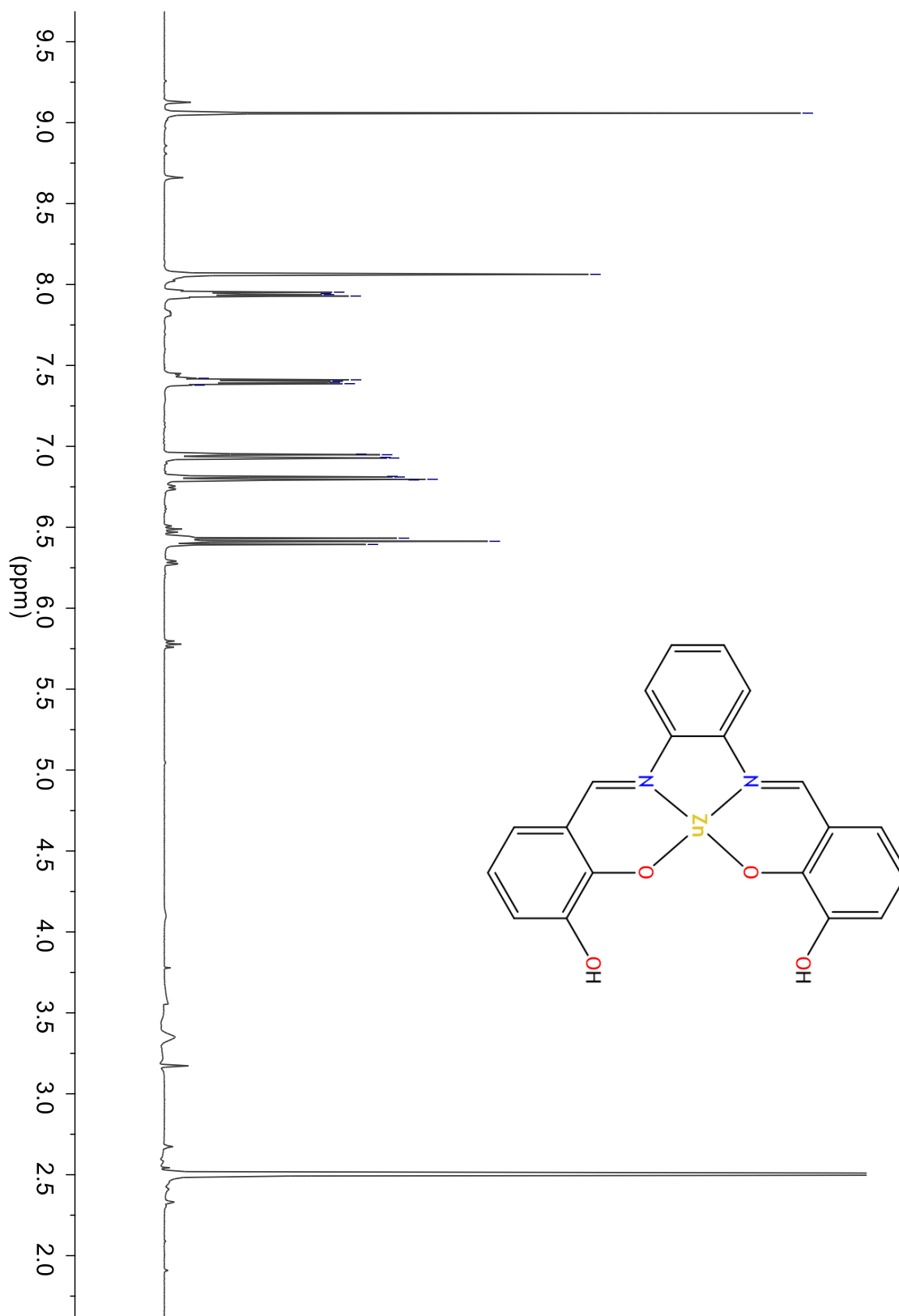


- (61) Ouari, K.; Bendia, S.; Weiss, J.; Bailly, C. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *135*, 624–631.
- (62) Oh, S.; Jung, H.; Kim, Y. H.; Kim, M.; Yoo, E.; Choi, Y. J.; Yoon, T. S.; Lee, H. H. *Microelectron. Eng.* **2013**, *103*, 173–176.
- (63) Cano-Cruz, M. T. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, **2016**.
- (64) Casellato, U.; Guerriero, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A. *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *207*, 39–58.
- (65) Schoen, H. M.; Grove, C. S.; Palermo, J. A. *J. Chem. Educ.* **1956**, *33*, 373.



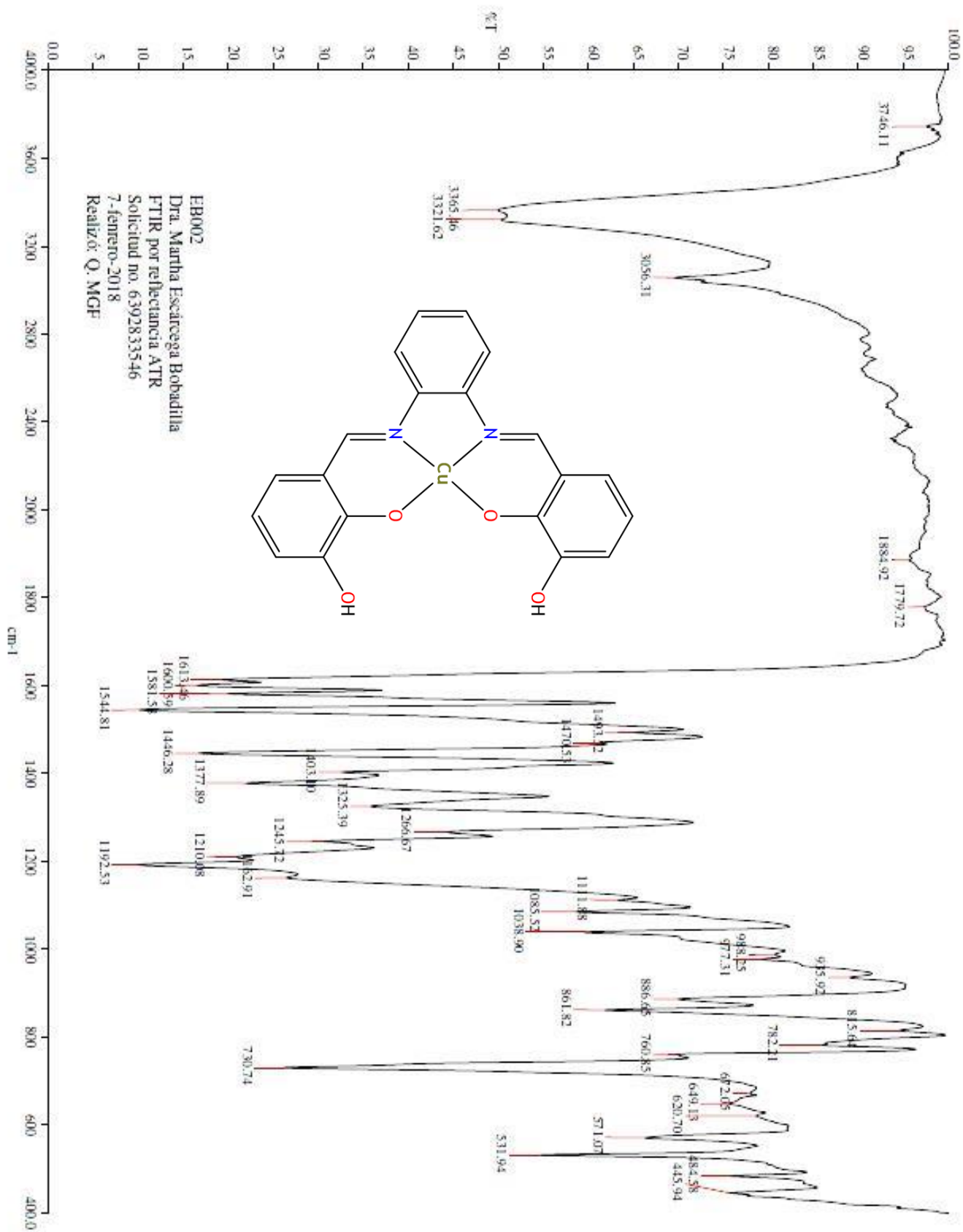
8. Apéndice

8.1 Espectro de RMN ^1H del compuesto **1**





8.2 Espectro de infrarrojo del compuesto 2





8.3 Espectro de RMN ^1H del compuesto **3**

