



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DISEÑO SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS BLOQUES
CONSTRUCTORES DERIVADOS DEL PIROGALOL PARA SU APLICACIÓN
EN PROCESOS DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR EN LA
MICROESCALA Y NANOESCALA

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
Marcos Martínez Ortega



CIUDAD UNIVERSITARIA, 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: Blas Flores Pérez
SECRETARIO: Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla
1er. SUPLENTE: Profesor: Margarita Romero Ávila
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:

Marcos Martínez Ortega



Índice

Abreviaturas.....	7
1. Introducción.....	9
1.1 Objetivos.....	10
1.1.1 Objetivo General.....	10
1.1.2 Objetivos Particulares.....	10
2. Antecedentes.....	11
2.1 Química supramolecular.....	11
2.2 Autoensamblaje.....	12
2.2.1 Conceptos sobre autoensamblaje y su evolución.....	12
2.2.2 Interacciones Supramoleculares.....	14
2.2.2.1 Interacciones del tipo ion-dipolo y dipolo-dipolo...15	
2.2.2.2 Interacciones del tipo apilamiento π - π	15
2.2.2.3 Interacciones del tipo puente de hidrógeno.....	16
2.2.2.4 Fuerzas de dispersión de London.....	16
2.2.3 Autoensamblaje en la Naturaleza.....	17
2.2.4 Autoensamblaje Dinámico.....	18
2.3 Nanociencia y Nanotecnología.....	19
2.4 Bases de Schiff.....	22
2.4.1 Compuestos tipo salfen.....	22
2.5 Microscopía como técnica de medición en la microescala y la nanoescala.....	23
2.5.1 Microscopía óptica.....	24
2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	24
3. Sección experimental.....	27
3.1 Generalidades.....	27
3.2 Síntesis de ligantes.....	28
3.2.1 Síntesis del ligante salfen 1.....	28
3.2.2 Síntesis del ligante salfen 2.....	29



3.3	Síntesis de los complejos.....	30
3.3.1	Síntesis del complejo 3.....	30
3.3.2	Síntesis del complejo 4.....	31
3.4	Estudios en disolución por medio de ^1H RMN.....	31
3.5	Estudios por microscopía óptica en la microescala	31
3.6	Estudios por microscopía electrónica de transmisión en la nanoescala.....	32
4	Resultados y Discusión.....	33
4.1	Síntesis y caracterización de los ligantes.....	33
4.1.1	Síntesis y Caracterización del ligante salfen 1.....	33
4.1.2	Síntesis y caracterización del ligante salfen 2.....	34
4.2	Síntesis y caracterización de los complejos.....	36
4.2.1	Síntesis y caracterización del complejo Zn[salfen] 3.....	36
4.2.2	Síntesis y caracterización del complejo Zn[salfen] 4.....	37
4.3	Estudios en disolución mediante ^1H RMN.....	38
4.3.1	Generalidades.....	38
4.3.2	Estudios en disolución del ligante 1.....	39
4.3.3	Estudios en disolución del ligante 2.....	41
4.4	Estudios en la microescala y nanoescala para el ligante 1.....	42
4.4.1	Estudios de autoensamblaje para el ligante 1 en cloroformo.....	42
4.4.1.1	Evaluación por microscopía óptica.....	42
4.4.1.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	44
4.4.2	Estudios de autoensamblaje para el ligante 1 en acetona.....	45
4.4.2.1	Evaluación por microscopía óptica.....	45



4.4.2.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	47
4.4.3	Estudios de autoensamblaje para el ligante 1 en DMSO.....	49
4.4.3.1	Estudios por microscopía óptica.....	49
4.4.3.2	Estudios por microscopía electrónica de transmisión.....	52
4.5	Estudios en la micro y nanoescala para el ligante 2.....	54
4.5.1	Estudios en la micro y nanoescala para el ligante 2 en acetona.....	54
4.5.1.1	Evaluación por microscopía óptica.....	54
4.5.1.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	55
4.5.2	Estudios en la micro y nanoescala para el ligante 2 en DMSO.....	56
4.5.2.1	Evaluación por microscopía óptica.....	56
4.5.2.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	58
4.6	Estudios en la micro y nanoescala para el complejo 3.....	60
4.6.1	Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 3 en DMSO.....	61
4.6.1.1	Evaluación por microscopía óptica.....	61
4.6.1.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	62
4.6.2	Estudios en la micro y nanoescala para el complejo 3 en DMSO:Cloroformo (9:1).....	64
4.6.2.1	Evaluación por microscopía óptica.....	64
4.6.2.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	65



4.6.3	Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 3 en DMSO: Acetona (9: 1).....	67
4.6.3.1	Evaluación por microscopía óptica.....	67
4.6.3.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	68
4.7	Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4.....	69
4.7.1	Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4 en DMSO.....	69
4.7.1.1	Evaluación por microscopía óptica.....	69
4.7.1.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	70
4.7.2	Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4 en DMSO: Cloroformo (9: 1).....	71
4.7.2.1	Evaluación por microscopía óptica.....	71
4.7.2.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	72
4.7.3	Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4 en DMSO: Acetona (9: 1).....	72
4.7.3.1	Evaluación por microscopía óptica.....	72
4.7.3.2	Evaluación por microscopía electrónica de transmisión.....	73
5	Conclusiones.....	75
6	Bibliografía	76
7	Apéndice.....	81



Abreviaturas

ATR	Reflectancia Total Atenuada
Acetona-d ₆	Acetona deuterada
cm ⁻¹	1/centímetro
°C	Grados Celsius
C _{ar}	Carbono aromático
C _{ald}	Carbono de aldimina
C _{cet}	Carbono de cetimina
C _{cuat}	Carbono cuaternario
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
d	Doblete
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de doble de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DNA	Ácido Desoxiribonucleico (Deoxyribonucleic acid)
Fig.	Figura
h	Horas
H	Hidrógeno
Hz	Hertz
HMBC	Correlación heteronuclear de múltiple enlace (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
mg	Miligramo



mmol	Milimol
m/z	Masa por unidad de carga
M	Concentración molar
M ⁺	Ion molecular
MALDI-TOF	Desorción/Ionización laser asistida por matriz tiempo de vuelo (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight)
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
MO	Microscopía Óptica
nm	Nanómetros
OH	Grupo Hidroxilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Señal simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C{ ¹ H} RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
$\nu_{C=Nst}$	Vibración de estiramiento de doble enlace C=N
ν_{OHst}	Vibración de estiramiento de enlace O-H
μm	Micrómetros



1. Introducción.

La Química ha mostrado su capacidad de transformarse y crear vertientes en ella misma para así poder responder a las necesidades temporales. Tal es el caso del nombramiento formal de la química supramolecular que a su vez ha pasado de la fase conceptual hasta la aplicación directa.

El desarrollo de proyectos en química supramolecular requiere de información actualizada y variada debido al amplio campo de aplicación y el gran incremento en la investigación realizada en este campo en los últimos años, prueba de esto es la creciente aparición de artículos relacionados con este tema.

Por su parte los compuestos con capacidad de autoensamblaje representan una herramienta con la que se pueden llevar a cabo un sinnúmero de proyectos con aplicaciones novedosas en campos de nanomateriales y máquinas moleculares por mencionar solo algunos.

Con motivo de responder a estas necesidades, el desarrollo de investigaciones como la que en este documento se presenta, es vital para la correcta estructuración de investigaciones futuras con posible aplicación en áreas emergentes.

Los principales objetivos de esta investigación se centran en la síntesis exitosa de ligandos y complejos nuevos tipo salfen derivados del 2,3,4-trihidroxibenzaldehído para evaluar su posible actividad como agentes autoensamblables en distintas condiciones medioambientales, así como observar, las distintas nanoarquitecturas formadas espontáneamente por los bloques constructores. Así mismo se intentará dar explicación a los fenómenos observados con estos sistemas en particular, los cuales podrán ser extrapolables debido a que la naturaleza de los comportamientos supramoleculares tiende a conservarse en distintos sistemas.



1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Evaluar la potencial capacidad de autoensamblaje que poseen algunos compuestos tipo salfen derivados del pirogalol en la microescala y la nanoescala.

1.1.2 Objetivos Particulares.

- Establecer rutas efectivas de síntesis para los compuestos nuevos 1-4.
- Llevar a cabo la caracterización de los compuestos obtenidos, mediante las rutas de síntesis propuestas, vía técnicas espectroscópicas (IR y RMN) y espectrométricas (EM y AE).
- Realizar los estudios en disolución por ^1H RMN de los compuestos 1 y 2, variándose la constante dieléctrica del medio mediante el uso de distintos disolventes.
- Comprobar la capacidad de autoensamblaje de los compuestos 1-4 mediante el uso de técnicas de microscopía (MO y TEM), con el fin observar las distintas nano y microarquitecturas formadas, al someterlas a medios con distintos valores de constante dieléctrica.
- Proponer una explicación a las características de los autoensamblados formados mediante interacciones no covalentes.

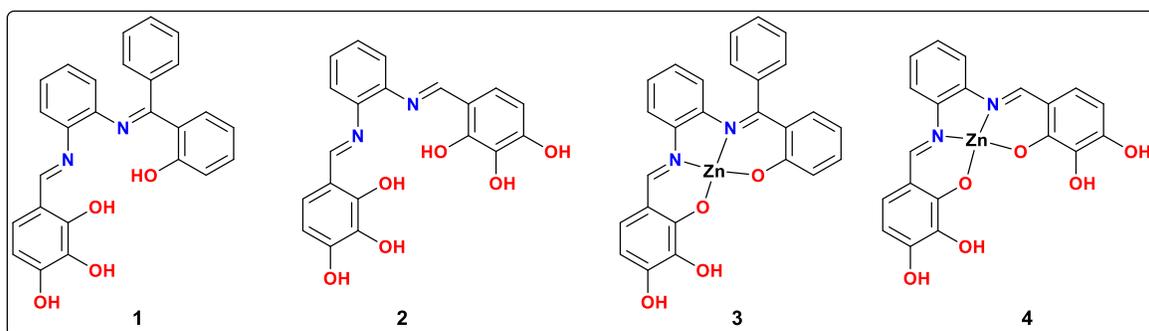


Figura 1. Compuestos tipo salfen derivados del pirogalol 1-4



2. Antecedentes

2.1 Química Supramolecular.

Química más allá de la molécula, química del enlace no covalente, química no molecular y química de los ensamblajes moleculares y del enlace intermolecular, son maneras en las que Jean-Marie Lehn, premio Nobel de química en 1987, definió a la química supramolecular.¹ La química supramolecular estudia sistemas químicos, en los cuales la característica más importante es que los componentes principales se encuentran unidos por fuerzas intermoleculares y no por enlaces covalentes.

De acuerdo con la definición dada por Gilbert Lewis, la formación de enlaces covalentes implica que los átomos compartan electrones,² mientras que, por su parte, los sistemas supramoleculares están unidos por interacciones estructurales específicas de gran selectividad de corto y mediano alcance, como son: las fuerzas electrostáticas, los enlaces por puente de hidrógeno, las interacciones π - π , las interacciones catión- π , las interacciones anión- π , las fuerzas de Van der Waals, los efectos hidrofóbicos y las coordinaciones metal-ligante.³

Los primeros trabajos sobre química supramolecular tenían como intención la creación de macromoléculas, formadas por componentes cuyas interacciones principales eran del tipo anfitrión-huésped. Donald J. Cram, premio Nobel en 1987 por sus aportes a la química supramolecular, menciona que un anfitrión puede definirse como una molécula orgánica conteniendo sitios de anclaje para los huéspedes los cuales son moléculas o iones complementarios a los nichos del anfitrión, esta complementariedad la mayoría de las veces está dada por la forma o el tamaño del huésped.^{4,5}

Cabe destacar que hoy en día se entiende a la química supramolecular como un campo multidisciplinario el cual engloba, además de las



interacciones huésped-anfitrión, temas actuales como son el autoensamblaje, diseño y direccionamiento de ensamblajes moleculares, nanoestructuras, nanomateriales, entre otros.⁶⁻⁸

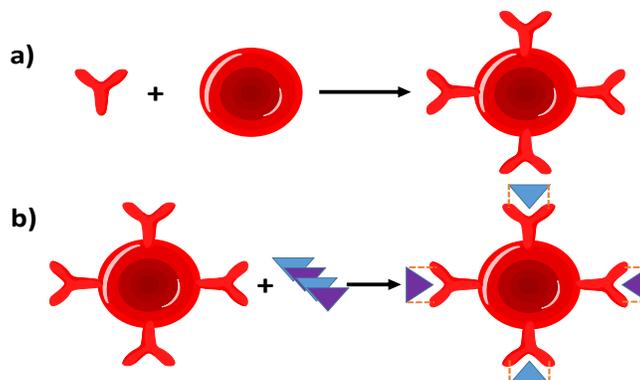


Figura 2. Comparación entre a) interacciones covalentes y b) interacciones supramoleculares.

2.2 Autoensamblaje.

2.2.1 Conceptos sobre autoensamblaje y su evolución.

Como se mencionó anteriormente, los principios de la química supramolecular nacieron del estudio de los compuestos con interacciones del tipo anfitrión-huésped, la evolución de este campo dio como resultado el estudio de distintas interacciones supramoleculares, haciendo posible también la primera clasificación, la cual se dio en función de la morfología presente en las moléculas involucradas, razón por la cual hablaremos de dos primeros grupos: los cavitandos y los clatratos.⁶

Cavitandos es el nombre de compuestos con hendiduras intramoleculares (huecos dentro de su estructura) lo suficientemente grandes para alojar compuestos complementarios, siendo uno de sus principales usos como anfitriones de centros metálicos ayudando a aislarlos para la separación o purificación de estos.^{6,9,10}

Por otro lado, están los clatratos, que al contrario de los cavitandos poseen nichos extramoleculares donde el huésped se encuentra atrapado



por barreras estéricas creadas por el mismo anfitrión.^{6,11} Una de las características importantes de los clatratos es que al poner estos en solución la organización desaparece.¹⁰

De manera más sencilla podemos ver a los cavintandos como una especie de rompecabezas donde la pieza es retenida por su forma, ya que la cavidad existente está diseñada específicamente para atraparla.

Por otro lado, los clatratos retienen a su huésped por medio de una barrera creada por la forma ordenada del anfitrión, donde a diferencia de los cavintandos los nichos presentes en los clatratos no tienen una forma tan específica.

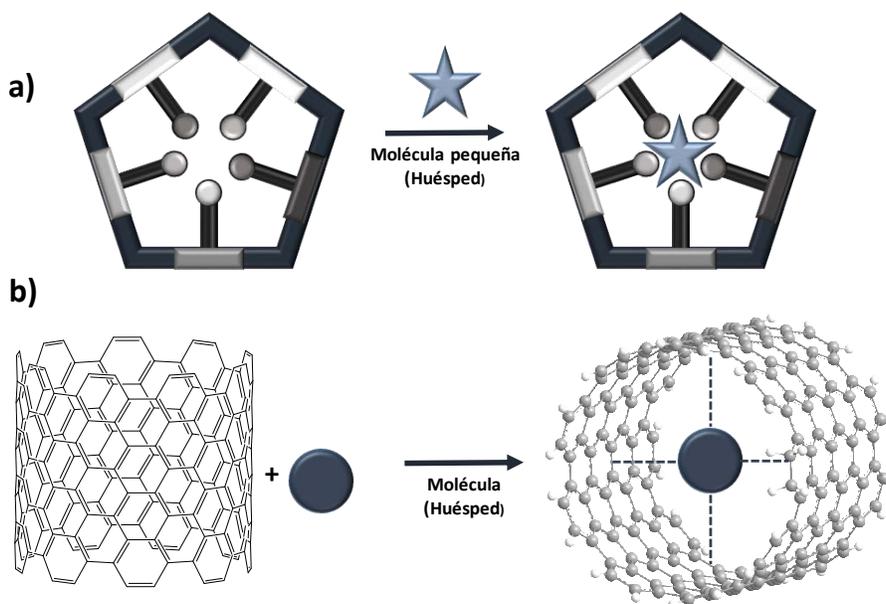


Figura 3. Comparación entre complejos supramoleculares: a) Cavintandos y b) Clatratos.

Con el avance de la ciencia en este campo, la clasificación de las moléculas supramoleculares dejaron de lado a la morfología como forma de agrupamiento, para dar lugar a algo más general, donde las interacciones supramoleculares y el autoensamblaje son llevados a cabo por grupos de moléculas o segmentos de macromoléculas que interactúan entre sí mediante fuerzas no covalentes, destacando que las principales



interacciones involucradas son del tipo puente de hidrógeno y las del tipo metal ligante.¹²

George M. Whitesides, quien es considerado el padre del ensamblaje molecular, definió el autoensamblaje como el proceso en el que las moléculas forman agregados de manera ordenada y espontáneamente.¹³ Sin embargo, debido a que el autoensamblaje, así como la química supramolecular, se caracterizan por ser ciencias multidisciplinarias, actualmente, las posibles definiciones existentes son englobadas según el campo de aplicación. Un ejemplo de lo anterior, es la definición planteada por Lawrence D. S., quien menciona que el autoensamblaje es un protocolo de síntesis de alta convergencia y espontaneidad guiado por interacciones no covalentes, siendo estas mismas interacciones las que le confieren una estabilidad termodinámica y una forma determinada al producto final.¹⁴

2.2.2 Interacciones supramoleculares.

Una cuestión de gran importancia en el diseño de estructuras supramoleculares es el uso de moléculas conocidas como bloques constructores, las cuales interactúan entre sí de tal manera que se forma la estructura más estable de la forma más rápida posible, estando ésta unida de manera estable pero lábil.¹⁵

Este diseño también se ve regido por la direccionalidad de las interacciones, que posiblemente se formen entre grupos sustituyentes presentes en los compuestos, confiriendo propiedades específicas debido a la influencia de esta direccionalidad en la posible geometría, la orientación y la cantidad de interacciones existentes entre especies.^{8,15}

Dicho esto, es importante mencionar que el enlace por puente de hidrógeno es una de las interacciones más socorridas en el diseño de las estructuras antes mencionadas, debido a su estabilidad y alta labilidad.



Un problema frecuente es el requerimiento de ausencia de competencia en la formación de puentes de hidrógeno.¹⁶

Algunas de las principales interacciones no covalentes se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. Interacciones presentes en sistemas supramoleculares.¹⁶

Interacción	Estabilidad	Labilidad
Ion-Dipolo	Alta	Alta
Dipolo-Dipolo	Baja	Alta
Apilamiento π - π	Baja	Alta
Puentes de Hidrógeno	Media	Alta
Fuerzas de Dispersión de London	Baja	Alta
Interacciones con el Disolvente	Alta	Alta

2.2.2.1 Interacciones del tipo Ion-Dipolo y Dipolo-Dipolo

Tanto las interacciones del tipo Ion-Dipolo, como las interacciones dipolo-dipolo, resultan de la interacción de una molécula neutra con una cargada.⁸ Algunos de los ejemplos comunes en la química supramolecular que representan este tipo de interacciones son los enlaces de coordinación entre metales y bases duras.⁶

Una de las características más importantes que ofrecen este tipo de interacciones es dar pie a las geometrías y arreglos espaciales entre moléculas interactuantes.⁸

2.2.2.2 Interacciones del tipo apilamiento π - π

En los sistemas formados por anillos aromáticos es posible encontrar interacciones del tipo aromático-aromático o π - π con geometrías específicas, siendo éstas del tipo apilamiento borde-cara y las geometrías



desplazadas (apilamiento corrido) que son mucho más favorables al poner en contacto regiones de potencial electrostático negativo (cara del anillo) con regiones de potencial opuesto (borde) en comparación a la superposición de anillos.¹⁷

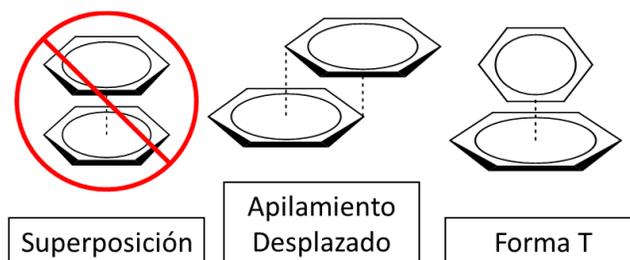


Figura 4. Geometrías de apilamiento π .

2.2.2.3 Interacciones del tipo puente de hidrógeno.

Los puentes de hidrógeno pueden describirse como interacciones coulómbicas entre un donador polar y aceptores atómicos cuyo arreglo óptimo es colineal, involucrando a los tres átomos que lo componen, aceptándose ligeras variaciones, y caracterizándose además por presentar una fuerza de enlace variable, la cual se ve afectada por la interacción con el medio, además de la naturaleza del donador y del receptor.¹⁷

Los puentes de hidrógeno son interacciones no covalentes ideales para la construcción de materiales supramoleculares debido a su alta direccionalidad selectiva.¹⁸ Asimismo, proveen de estabilidad al ensamblado y sirven de guía para la formación de nanoestructuras.¹⁹

2.2.2.4 Fuerzas de dispersión de London.

Las fuerzas de dispersión de London se generan entre dipolos temporales, es decir, entre moléculas no polares por interacción entre ellas mediante un dipolo inducido. La fuerza de esta interacción es proporcional al aumento de la masa de las moléculas o átomos involucrados.² Las fuerzas



de dispersión de London están involucradas en la estabilidad de cadenas largas con enlaces carbono-carbono y son un factor importante en el diseño de materiales nanoestructurados con propiedades específicas.²⁰

2.2.3 Autoensamblaje en la naturaleza.

Una de las principales fuentes de inspiración para la química supramolecular es la naturaleza, debido a la gran cantidad de arquitecturas complejas encontradas en organismos vivos, que están formadas por subunidades con la suficiente información para lograr un ensamble mutuo.²⁰ Muchas de las estructuras biológicas poseen una organización específica en la nanoescala, inducida por las interacciones a nivel molecular.²¹

Las ventajas que representa el mimetizar el autoensamblaje en sistemas naturales son principalmente cuatro:²²

- Los procesos mediados por el autoensamblaje muestran una alta economía energética en virtud de su convergencia.
- Las estructuras se obtienen de manera rápida, precisa y eficiente al partir de subunidades relativamente simples, lo cual también provee una gran estabilidad a las estructuras finales.
- El uso de subunidades idénticas, como bloques de construcción, minimizan el uso de información requerida para la estructuración de arquitecturas complejas.
- Las interacciones no covalentes que guían al reconocimiento molecular proveen de características dinámicas, reversibles e inteligentes a este proceso, dando la capacidad al sistema de autorevisarse y autorepararse en busca de la estructura termodinámicamente más estable.



2.2.4 Autoensamblaje dinámico.

La capacidad de autoreparación, mencionada anteriormente, se basa en un desmontaje controlado de las estructuras termodinámicamente inestables ajustando su posición y orientación para encontrar estructuras estables, siendo esta capacidad propia de sistemas con una alta **reversibilidad o "dinamismo"**.²³

La reversibilidad en los sistemas supramoleculares se entiende como la asociación y disociación de las moléculas en busca del equilibrio termodinámico.²³ Sin embargo el autoensamblaje dinámico produce estructuras **fuera del equilibrio "natural"**, controlando el flujo de energía dentro del sistema, forzándolo a constituirse en arquitecturas ordenadas.²⁴

El autoensamblaje dinámico ocurre fuera del equilibrio termodinámico de tal modo que se requiere de un suministro constante de energía, debido a que el sistema disipa energía útil para mantener al mínimo los gradientes termodinámicos. Es decir, las estructuras con la habilidad del autoensamblaje se encuentran en un equilibrio ficticio obtenido gracias al régimen permanente que presentan estos flujos de energía, lo que les da el nombre de estructuras disipativas.²⁵

Algunas de las diferencias entre el autoensamblaje dinámico y el estático son que en el autoensamblaje estático los componentes se organizan de forma apropiada para minimizar su potencial termodinámico, de tal forma que se minimice la transferencia de masa, energía o momentum hacia a fuera del sistema. Por otro lado, en un sistema dinámico, la estructura mantiene un constante flujo de energía que posteriormente es disipado mediante la interacción de los mismos componentes que forman la estructura supramolecular y/o con el ambiente. Dependiendo de esta tasa



de entrada y salida de energía el sistema puede adoptar distintas configuraciones a manera de disipar mejor la energía.²⁵

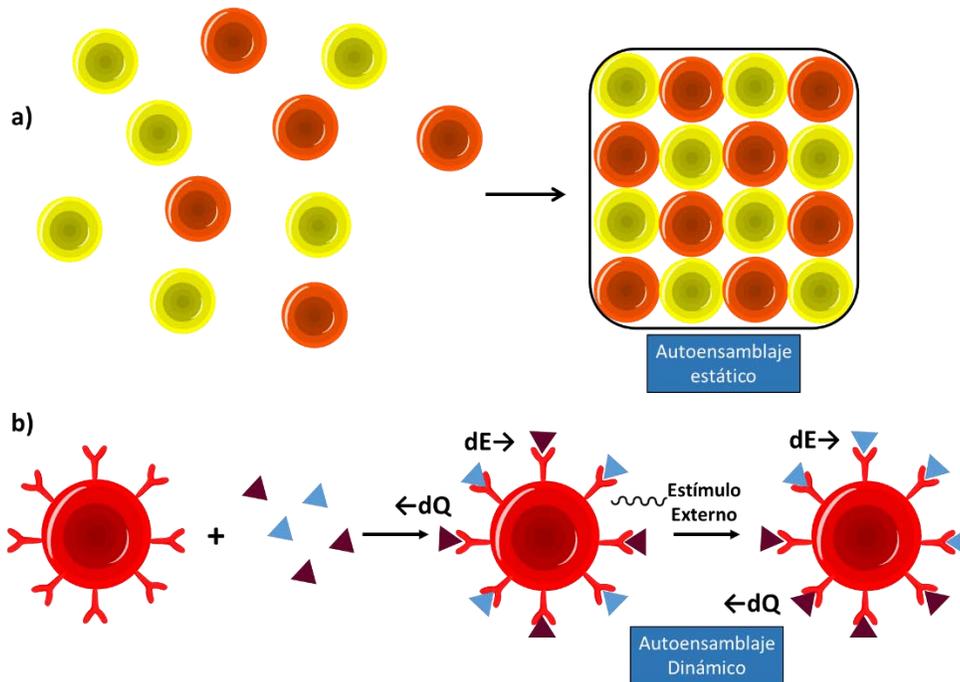


Figura 5. a) Autoensamblaje estático vs b) Autoensamblaje dinámico.

Los retos actuales sobre el autoensamblaje dinámico son crecientes, dentro de los cuales se encuentra controlar las propiedades de los bloques individuales para obtener la estructura deseada. Sin embargo, el autoensamblaje depende de varias condiciones y restricciones termodinámicas, por lo que las investigaciones en este campo son de gran importancia para aportaciones futuras en campos muy distintos, como el diseño de materiales, aplicaciones biomiméticas, entre otras.²⁶

2.3 Nanociencia y nanotecnología.

La nanociencia comprende el estudio de los materiales que se encuentran en un rango de tamaño de 1 a 10^2 nm.²⁷ De manera general, podemos definir a la nanotecnología como el desarrollo de dispositivos con al menos una dimensión menor a los 100 nm.²⁸ Los distintos enfoques que se le pueden dar a la nanociencia y a la nanotecnología hacen de estas dos



disciplinas campos sumamente multidisciplinarios. Generalmente la escala nanométrica se asocia a coloides, micelas, moléculas poliméricas y a estructuras formadas por moléculas sumamente largas.²⁷

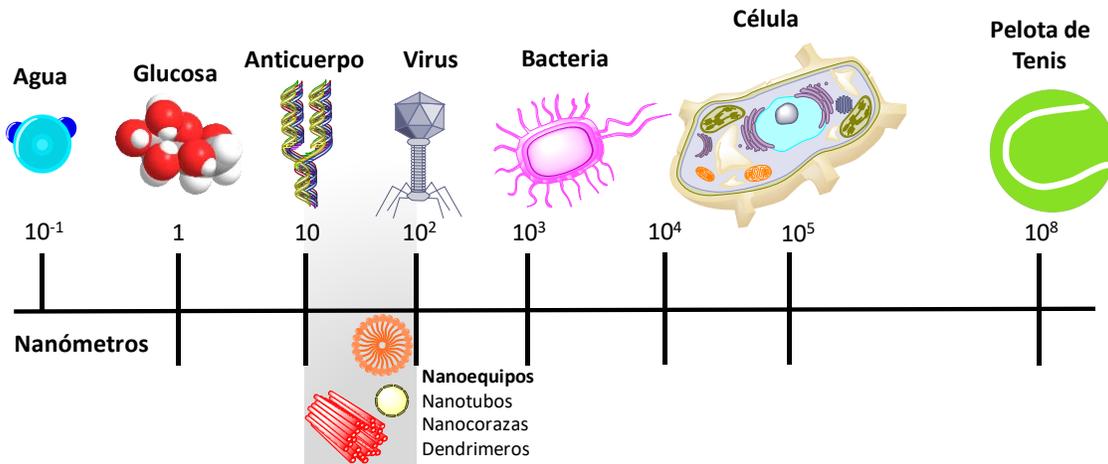


Figura 6. Tamaño de los objetos.²⁹

Las propiedades de los materiales “nano” presentan peculiaridades que son de gran interés para aplicaciones tecnológicas como son:

- El diseño de estos materiales puede enfocarse en variar ciertas propiedades micro y macroscópicas como la capacidad de carga, entre otras. Estas variaciones se consiguen debido a que los **sistemas “nano” presentan** propiedades mecanocuánticas.
- Los sistemas nanoestructurados construidos a partir de las propiedades de autoensamblaje que expresan algunos materiales, permiten imitar habilidades clave observadas en la naturaleza.
- **La alta densidad que poseen los materiales “nano” los vuelve** excelentes candidatos para el diseño de materiales conductores con la característica de ser mucho menores en tamaño.³⁰

Estas propiedades entre otras han impulsado a los científicos a buscar métodos eficientes y reproducibles para sintetizar materiales con la



capacidad de autoensamblarse, de tal modo que se obtengan nanoestructuras funcionales bien definidas.²⁸

Existen dos metodologías ampliamente conocidas para la síntesis de materiales nanoestructurados, una de estas técnicas está ampliamente relacionada con la química supramolecular, ya que reconoce las grandes ventajas del autoreconocimiento.

El primer método es conocido como "top-down" o método de arriba hacia abajo, este método parte de un material masivo que pasa por un proceso de afinado físico para la obtención del nanomaterial, este método generalmente se basa en el uso de plantillas, debido a que la obtención de un nanomaterial a partir de otro de mucho mayor tamaño es sumamente costoso además de complicado.

El segundo método es llamado "bottom-up" o de abajo hacia arriba, el cual es un método químico que se apoya del reconocimiento molecular. Básicamente este método se caracteriza por partir de átomos o moléculas (bloques constructores) que espontáneamente sufren una reorganización con el fin de formar una nanoarquitectura determinada.³¹

La metodología bottom-up busca homologar la obtención de nanoestructuras funcionales que presentan los sistemas vivos, donde el reconocimiento molecular involucra una complementariedad, como la observada en la estructura supramolecular por excelencia, el DNA, el cual utiliza puentes de hidrógeno para la formación de la ya tan conocida doble hélice.

Cabe señalar que los sistemas vivos son dinámicos al requerir flujos constantes de materia o energía para lograr los gradientes necesarios en pos de mantenerse en estado estacionario. En este sentido, el reto para la nanotecnología en este campo se encuentra en mantener el control de



ese estado estacionario en lugar de obtener el equilibrio termodinámico que toda estructura busca.³²

2.4 Bases de Schiff.

Hugo Schiff describió la condensación entre un aldehído y una amina como una base de Schiff en 1864.³³ Estos compuestos son representados por la forma general $R_3R_2C=NR_1$ donde los sustituyentes R_2 y R_3 pueden ser alquil, aril, heteroaril e hidrógeno.³⁴

El mecanismo de formación de iminas comienza con la adición de un nucleófilo básico, la amina, al grupo carbonilo. El ataque de la amina al carbonilo protonado en el átomo de oxígeno, da lugar a la formación de un intermediario inestable denominado carbinolamina.³⁵ Dicho intermediario se transforma en una imina mediante una deshidratación debido a que la protonación del grupo hidroxilo lo transforma en un buen grupo saliente. Seguido por la pérdida de un protón que da la imina.

La formación de una iminia es reversible y la mayoría de las iminas se pueden volver a hidrolizar para obtener la amina y la cetona o aldehído iniciales.³⁵

2.4.1 Compuestos tipo Salfen

Los compuestos tipo salfen son bases de Schiff producto de la reacción de dos equivalentes de un aldehído con un equivalente de 1,2 fenilendiamina, los cuales tienen un potencial quelante tetradentado. La coordinación con un metal de estos ligantes favorece una geometría plana, dando paso a una fuerte interacción del tipo $\pi-\pi$. Debido a su versatilidad, los compuestos tipo salfen se utilizan en campos como la catálisis, biología y la ciencia de materiales.³⁶

Los compuestos tipo salfen exhiben cualidades de autoensamblaje por lo que pueden ser usados como bloques constructores supramoleculares,



estos compuestos exhiben un comportamiento del tipo huésped-anfitrión además de que generalmente son obtenidos con buenos rendimientos.^{37,38}

En química supramolecular se ha demostrado la versatilidad de ensamblajes posibles con los compuestos tipo salfen, incluso logrando interconectarse en nanoestructuras del tipo red, modulando las interacciones intermoleculares que presentan en función de las propiedades del medio (ej. constante dieléctrica del medio) con el que interactúan.³⁸

Esto demuestra la viabilidad para formar nanoarquitecturas mediante la selección y diseño adecuado de bloques constructores supramoleculares, es un campo de gran interés y gran potencial para la química.³⁸

2.5 Microscopía como técnica de medición en la microescala y la nanoescala.

A diferencia de las técnicas espectroscópicas que permiten conocer la composición de la muestra o identificar la existencia de cierto compuesto, la visualización de los materiales en la microescala y la nanoescala abre un mundo de posibilidades para la química supramolecular, ya que permite determinar la estructura, el tamaño y en algunos casos la composición elemental del producto del reconocimiento molecular.³⁹ La determinación de cualesquiera que sean las nanoarquitecturas presentes, puede ser un punto clave en el rumbo que tome la investigación.

Algunas de las técnicas de microscopia más usadas en nanociencia son la microscopía óptica y la microscopía electrónica.⁴⁰

2.5.1 Microscopía óptica.

El microscopio óptico puede definirse como un instrumento que utiliza la luz visible para producir una imagen ampliada de un objeto. Los microscopios ópticos se componen de dos elementos principales: el



sistema de lentes objetivo, el cual se encarga de coleccionar la luz difractada por la muestra para crear una imagen magnificada; el sistema de lentes del condensador, que concentra la luz en una pequeña área del espécimen.³⁸⁽²⁸⁾ La imagen proyectada alcanza el ocular, que básicamente funciona como una lupa que amplía aún más la imagen. Si bien la microscopía óptica tiene bajo poder de resolución, comparado con otras técnicas como la TEM, es posible visualizar patrones o agregados en busca de indicios que muestren la capacidad de autoensamblaje en la microescala.

2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión.

Simplificando el funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión, la producción de imágenes está dado por la incidencia de un haz de electrones producido por un filamento de tungsteno. La mayoría de las veces, el haz producido viaja por la columna que se encuentra a vacío y pasa por las lentes condensadoras que enfocan el haz sobre el objeto de estudio. Posteriormente el haz viaja a través de la muestra las lentes objetivo y la lente intermediaria. En la tercera y última etapa la lente proyectora es la que se encarga de producir la imagen final sobre la pantalla fluorescente que es donde se hace visible la imagen.⁴¹



Figura 7. Microscopio electrónico de transmisión USAII, UNAM.

El poder de resolución de un microscopio electrónico actualmente se encuentra alrededor de 0.15-0.25 nm, que en comparación con el microscopio de luz es 1000 veces mayor.⁴¹ Este alto poder de resolución facilita la observación de nanoestructuras y texturas más finas, propias de los sistemas con reconocimiento molecular.

Los microscopios en las técnicas de MO y TEM tienen un funcionamiento homólogo, donde únicamente se reemplaza el rayo de luz visible por un haz de electrones acelerados, sin embargo, su estructura es sumamente parecida, como se puede observar en la figura 8.

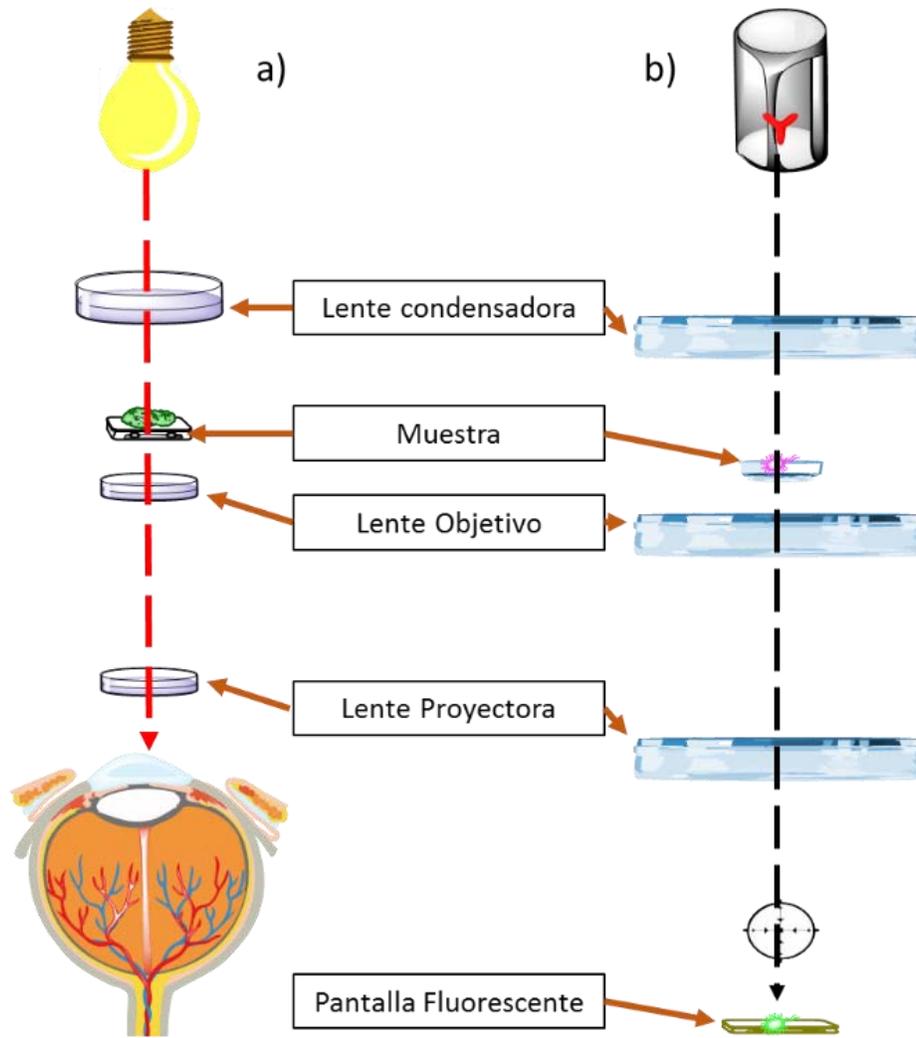


Figura 8. Comparación entre a) microscopio óptico y b) microscopio electrónico de transmisión.



3. Sección Experimental

3.1 Generalidades

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin purificación. La cetimina II fue preparada a partir de métodos descritos en la literatura.⁴²

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

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

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

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

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

El análisis de espectrometría de masas FAB+, para el compuesto 3, fue realizado con el espectrómetro de masas marca Thermo, modelo DFS.

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

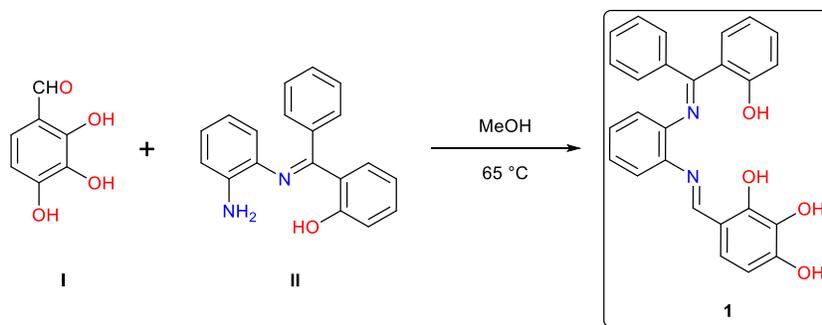
Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM-2010 con rejillas de cobre con soporte de carbón tipo B marca Ted Pella.



Los análisis de espectrometría de masas, para los compuestos 1, 2 y 4 fueron adquiridos en el Laboratorio de Servicios Analíticos del Instituto de Química de la UNAM con espectrómetro de masas Brucker Esquire.

3.2 Síntesis de los ligantes.

3.2.1 Síntesis del ligante salfen 1.



Esquema 1. Ruta de síntesis del ligante salfen 1.

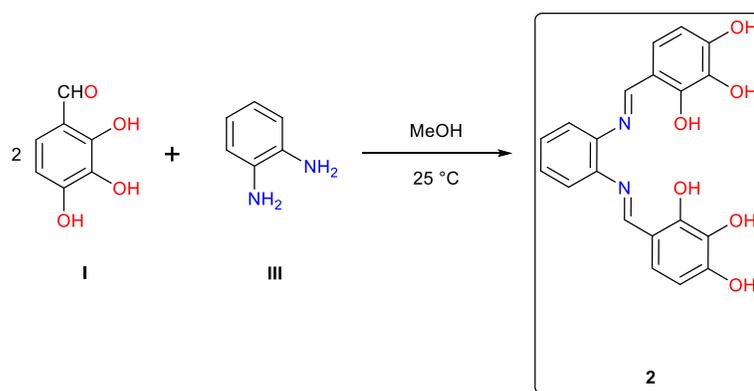
La reacción se llevó a cabo partiendo de 500 mg (1.7 mmol) de la cetimina II y 262 mg (1.7 mmol) de 2, 3, 4 trihidroxibenzaldehído en 15 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 65 °C por 24 h, tras las cuales se evaporó el disolvente y el sólido marrón obtenido se lavó con metanol obteniéndose 600 mg (1.41 mmol) de producto con un rendimiento del 88.9%.

^1H RMN (400MHz, Acetona- d_6): δ = 6.49 (d, $^3J_{\text{HH}}$ =8.5 Hz, 1H; ArH), 6.79 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ =8.2, $^3J_{\text{HH}}$ =7.2, $^4J_{\text{HH}}$ =1.2 Hz, 1H; ArH), 6.92 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ =5.1, $^3J_{\text{HH}}$ =4.1, $^4J_{\text{HH}}$ =2.2 Hz, 1H; ArH), 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ =8.5 Hz, 1H; ArH), 7.01 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ =2.8, $^3J_{\text{HH}}$ =1.5 Hz, 1H; ArH), 7.03 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ =3.2, $^3J_{\text{HH}}$ =1.5 Hz, 1H; ArH), 7.09 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ =5.5, $^3J_{\text{HH}}$ =3.1, $^4J_{\text{HH}}$ =1.1 Hz, 2H; ArH), 7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ =8.0, $^3J_{\text{HH}}$ =1.5 Hz, 2H; ArH), 7.24 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ =6.0, $^3J_{\text{HH}}$ =3.4 Hz, 1H; ArH), 7.30 (m, 3H; ArH), 7.43 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ =8.6, $^3J_{\text{HH}}$ =7.2, $^4J_{\text{HH}}$ =1.7 Hz, 2H; ArH), 7.75 (s, 1H; OH), 8.15 (s, 1H; OH), 8.53 (s, 1H; CH_{ald}), 13.47 (s, 1H; OH), 14.08 (s, 1H; OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, Acetona- d_6): δ = 107.5 (C_{ar}), 113.0 (C_{cuat}), 117.8 (C_{ar}), 117.9 (C_{ar}), 118.3 (C_{ar}), 119.7



(C_{cuat}), 122.8 (C_{ar}), 124.4 (C_{ar}), 125.6 (C_{ar}), 126.3 (C_{ar}), 127.9 (C_{ar}), 128.1 (C_{ar}), 128.9 (C_{ar}), 132.1 (C_{ipso-OH}), 132.2 (C_{ar}), 133.4 (C_{ar}), 134.6 (C_{cuat}), 139.9 (C_{ipso-N}), 141.7 (C_{ipso-N}), 149.9 (C_{ipso-OH}), 151.1 (C_{ipso-OH}), 162.6 (C_{ipso-OH}), 162.9 (C_{ald}), 175.0 (C_{Cet}) ppm. ν_{\max} (IR/ATR)/cm⁻¹: 3416.58 (ν_{OHst}), 1617.90 ($\nu_{\text{C=Nst}}$). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 422.462 m/z ([M⁺]). Análisis elemental calculado (%) para C₂₆H₂₀N₂O₄: C 73.57, H 4.75, N 6.60.; obtenido: C 73.31, H 4.51, N 7.22. p.f.: 220-222 °C

3.2.2 Síntesis del ligante salfen 2



Esquema 2. Síntesis del ligante salfen 2.

La reacción se llevó a cabo partiendo de 70 mg (0.65 mmol) de *o*-fenilendiamina y 200 mg (1.3 mmol) de 2, 3, 4-trihidroxibenzaldehído en 15 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a 25 °C, tras las cuales se evaporó el disolvente y el sólido obtenido de color amarillo se lavó con cloroformo, obteniéndose 0.2 g (52.6 mmol) de producto aislado con un rendimiento del 99.8%

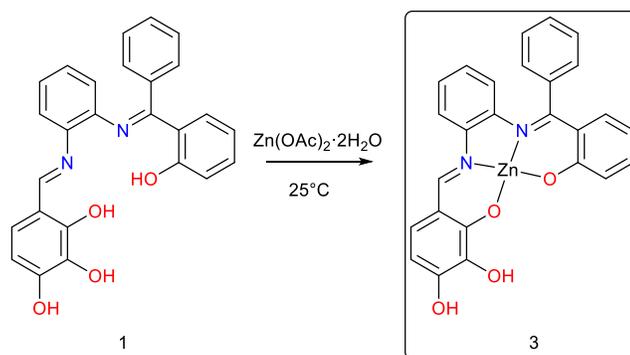
¹H RMN (400MHz, Acetona-d₆): δ =6.4 (d, ³J_{HH}=8.5 Hz, 2H; ArH), 6.9 (d, ³J_{HH}=8.6 Hz, 2H; ArH), 7.3 (m, 4H; ArH), 8 (s, 2H; OH), 8.7 (s, 2H; CH_{ald}), 13.5 ppm (s, 2H; OH). ¹³C {¹H} RMN (100 MHz, Acetona-d₆): δ =108.547 (C_{ar}), 113.773 (C_{cuat}), 120.396 (C_{ar}), 125.402 (C_{ar}), 128.031 (C_{ar}), 133.262 (C_{ipso-OH}), 142.554 (C_{ipso-N}), 150.752 (C_{ipso-OH}), 153.244 (C_{ipso-OH}),



164.216 (ν_{ald}) ppm. ν_{max} (IR/ATR)/ cm^{-1} : 3370.08 (ν_{OHst}), 1617.90 ($\nu_{\text{C=Nst}}$). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 365.123 m/z ($[\text{M}^+]$). Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$: C 63.16, H 4.24, N 7.37.; obtenido: C 60.02, H 3.98, N 7.37. p.f.: 238-238.7 °C.

3.3 Síntesis de los complejos.

3.3.1 Síntesis de Complejo 3.



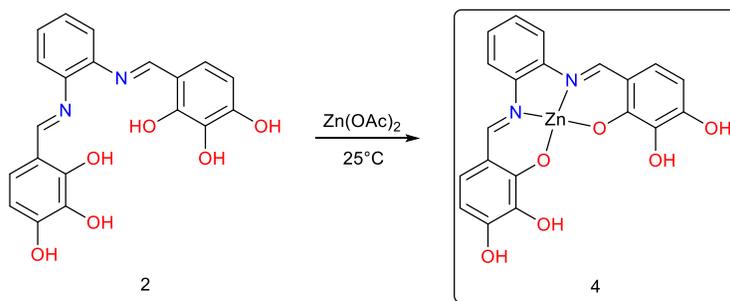
Esquema 3. Síntesis del complejo Zn-salen 3

La reacción se llevó a cabo partiendo de 105mg (0.25 mmol) del compuesto 1 y 5.17 mg (0.24 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 8 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a 25 °C, tras las cuales se filtró el sólido de color negro obtenido y se lavó con metanol, obteniéndose 93 mg (0.19 mmol) de producto aislado con un rendimiento del 79.2%

^1H RMN (400MHz, DMSO- d_6): δ =6.2 (d, $^3J_{\text{HH}}$ =8.5 Hz, 1H; ArH), 6.3 (m, 1H; ArH), 6.5 (m, 1H; ArH), 6.6 (m, 3H; ArH), 6.8 (dd, J_{HH} =8.1, 1.5 Hz, 2H; ArH), 7.1 (m, 2H; ArH), 7.4 (m, 5H; ArH), 7.6 (d, $^3J_{\text{HH}}$ =8.1 Hz, 1H; ArH), 8.6 ppm (s, 1H; CH_{ald}). ν_{max} (IR/ATR)/ cm^{-1} : 3370.08 (ν_{OHst}), 1610.38 ($\nu_{\text{C=Nst}}$). Espectrometría de masas (MALDI-TOF) 487.349 m/z ($[\text{M}^+]$). Análisis elemental calculando (%) para $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 59.61, H 4.23, N 5.35.; obtenido: C 59.92, H 3.47, N 5.42.



3.3.2 Síntesis de complejo 4.



Esquema 4. Síntesis del complejo Zn-salfen 4.

La reacción se llevó a cabo partiendo de 100 mg (0.26 mmol) del compuesto 2 y 43.9 mg (0.24 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en 12 ml de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a 25 °C, tras las cuales se filtró el sólido de color negro y se lavó con metanol, obteniéndose 75 mg (0.17 mmol) de producto aislado obteniendo un rendimiento del 65.4%

^1H RMN (400MHz, DMSO- d_6): δ =6.1 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.8$ Hz, 2H; ArH), 6.7 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, 2H; ArH), 7.2 (dd, $^3J_{\text{HH}}=6.1$, $^3J_{\text{HH}}=3.2$ Hz, 2H; ArH), 7.5 (s, 1H; OH), 7.8 (dd, $^3J_{\text{HH}}=6.2$, $^3J_{\text{HH}}=3.5$ Hz, 2H; ArH), 8.8 (s, 1H; CH_{ald}), 9.14 (s, 1H; OH). ν_{max} (IR/ATR)/ cm^{-1} : 3240.5 (ν_{OHst}), 1605.78 ($\nu_{\text{C=Nst}}$). Espectrometría de masas (FAB+) 425 m/z ($[\text{M-OH}]^+$). Análisis elemental calculando (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 9/5\text{CHCl}_3 \cdot 8/5\text{H}_2\text{O}$: C 38.49, H 2.70, N 4.12; obtenido: C 38.36, H 2.61, N 4.73.

3.4 Estudios en disolución ^1H RMN

En un experimento típico, se colocaron 10 mg del ligante 1 ó 2 en 0.7 ml de disolvente deuterado y se obtuvo el espectro correspondiente de ^1H RMN.

3.5 Estudios por microscopía óptica en la microescala.

En un experimento típico, se depositaron 3 gotas de una disolución de concentración 10^{-3} M de ligante o complejo, en el disolvente o mezclas de



disolventes sobre un portaobjetos de vidrio. Se colocó la muestra en el microscopio y se obtuvieron las micrografías.

3.6 Estudios por microscopía electrónica de transmisión en la nanoescala

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



4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización de los ligantes.

4.1.1 Síntesis y caracterización del ligante salfen 1.

La síntesis del compuesto 1 se realizó partiendo del compuesto I y II con una relación 1:1 en 10 ml de metanol durante 24 h, obteniéndose un rendimiento de 89%.

En el espectro de ^1H RMN, podemos observar la señal característica del grupo imino en 8.53 ppm. El intervalo comprendido entre 6.4 a 7.5 ppm está compuesto por señales correspondientes a los protones aromáticos, la integración de dichas señales tiene un valor de quince, el cual corresponde con el total de protones aromáticos presentes en el compuesto 1. Se logró asignar un máximo de nueve, entre las cuales se encuentran seis señales correspondientes protones aromáticos dado su desplazamiento químico y el valor de las constantes de acoplamiento de las mismas (ver sección experimental). Las señales de los grupos hidroxilo corresponden a las presentes en 14, 13.5 ppm, y las señales anchas presentes en 8.15 y 7.73 ppm, la suma de la integración de estas señales tiene un valor de cuatro, el cual corresponde a la cantidad de protones totales de los grupos hidroxilo.

Mediante los experimentos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y HMBC se pueden observar diez señales correspondientes a carbonos cuaternarios, las cuales corresponden al número de carbonos de este tipo presentes en el compuesto 1, una de las señales características del compuesto se encuentra en 132.15 ppm, este desplazamiento químico es característico de los carbonos cuaternarios pertenecientes a las cetimininas, la señal de la aldimina presente en el compuesto 1 se encuentra sobre la región de 162.97 ppm, cuyo desplazamiento químico es característico para este tipo de grupos. Los carbonos cuaternarios unidos a grupos hidroxilo aparecen



delante de la región de 130 ppm, debido a las posibles interacciones que presentan estos grupos; los carbonos cuaternarios de base aromática se encuentran desplazadas más hacia el campo alto del espectro. La identificación de cada uno de estos picos se logró mediante el análisis de los acoplamientos, que se pueden observar en el experimento de HMBC (véase Apéndice).

Los resultados de la espectrometría de infrarrojo demuestran la presencia de las bandas características para la aldimina y la cetimina en 1617.90 y 1604.67 cm^{-1} , respectivamente. También observamos una banda ancha en 3316.84 cm^{-1} , la cual corresponde en la forma y en la región a los grupos hidroxilo. Sobre la región de 1958.70 cm^{-1} tenemos la banda que corresponde a los anillos aromáticos. Sumado a esto los resultados experimentales del análisis elemental coinciden en gran medida con los porcentajes calculados.

Un estudio final, mediante espectrometría de masas, demostró la presencia de la señal correspondiente al ion molecular sobre la región de 422.462 m/z.

4.1.2 Síntesis y caracterización del ligante salfen 2.

El compuesto 2 fue sintetizado partiendo del compuesto III y dos equivalentes del compuesto I en 15 mL de metanol con agitación constante durante 24 h, se obtuvo un rendimiento superior al 99%.

El espectro obtenido por RMN ^1H develó la presencia de la señal característica del grupo aldimina sobre la región de 8.73 ppm. Las señales existentes sobre la región comprendida entre 6.3 y 7.5 ppm, tienen el desplazamiento químico característico que presentan los protones aromáticos, sumado a esto, el valor de la integración de las señales de esta región ajusta con el esperado para los protones de dicho tipo existentes en el compuesto 2. Sobre 8 y 13.5 ppm observamos señales



anchas, forma característica que presentan las correspondientes a los protones de los grupos hidroxilo, el desplazamiento de estas señales también concuerda con los reportados para estos grupos.

Una observación más detallada permite observar una pequeña señal ancha debajo de la señal antes mencionada en 8 ppm, dicha señal puede corresponder a otro de nuestros grupos hidroxilo presentes en nuestro compuesto (véase figura 9).

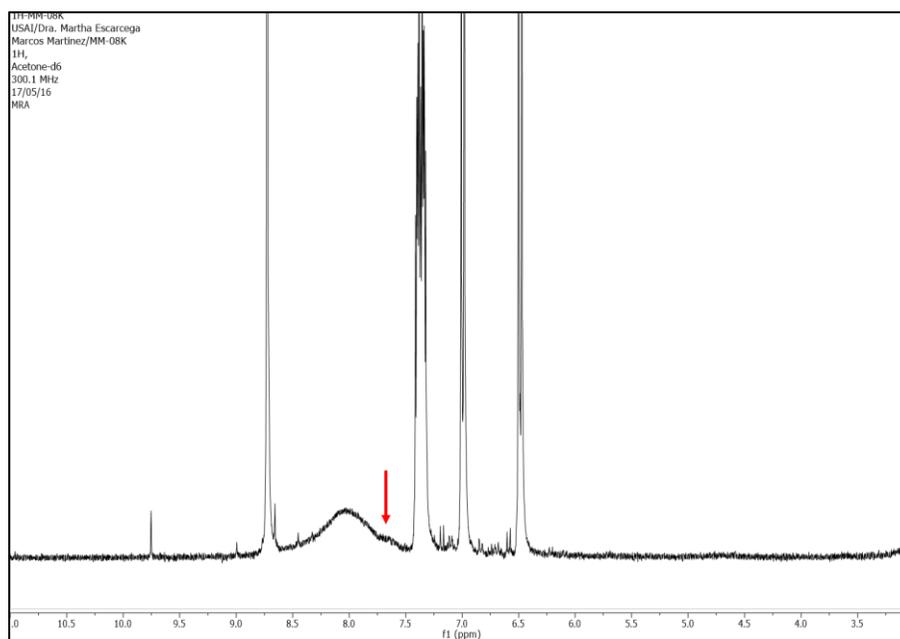


Figura 9. Señales anchas traslapadas para el compuesto 2.

De la misma forma que para el compuesto 1, se efectuaron los experimentos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y HMBC. En los espectros podemos observar cinco señales correspondientes a carbonos cuaternarios, las cuales corresponden a la cantidad de carbonos del compuesto 2, esta cantidad de señales es debido a la simetría de la molécula, por lo que existen carbonos equivalentes. En este mismo espectro apreciamos la señal característica para el carbono de la aldimina en la región de 164.2 ppm, la señal del carbono cuaternario que aparece desplazada hacia campo alto corresponde al único carbono cuaternario de base cetimina,



dicha señal parece en 113.8 ppm. Observamos la presencia de cuatro señales de carbonos cuaternarios en la región que abarca desde 133 hasta 155 ppm, estas señales corresponden a los carbonos cuaternarios base de oxígeno y al carbono cuaternario con enlace a nitrógeno, la asignación de estas señales fue posible gracias a los acoplamientos obtenidos mediante el espectro de HMBC y los datos obtenidos del espectro correspondiente de ^1H RMN, (ver Apéndice y Sección Experimental respectivamente).

Para el experimento de espectroscopia infrarroja se obtuvo las bandas características para el grupo de la aldimina (1610.38 cm^{-1}), la banda ancha característica para los grupos hidroxilo presentes en el compuesto 2 (3062.33 cm^{-1}) y la banda perteneciente a los anillos aromáticos en la región de 1864.15 cm^{-1} .

Los resultados obtenidos para el análisis elemental corresponden con los calculados. Para el compuesto 2 se realizó un espectro de masas del tipo FAB +, los resultados obtenidos muestran la señal del ion molecular (425 m/z [M-OH]^+), lo que confirma la presencia de forma contundente la identidad del compuesto 2.

4.2 Síntesis y caracterización de los complejos.

4.2.1 Síntesis y caracterización del complejo Zn[salfen] 3.

Para la síntesis del compuesto 3 se partió de una relación 1:1 entre el compuesto 1 y acetato de zinc dihidratado, obteniéndose un rendimiento del 79%.

El espectro obtenido mediante ^1H RMN nos permite confirmar la obtención del producto, puesto que se observa la señal característica perteneciente a la aldimina presente en el compuesto. Al igual que su homólogo ligante 1, el compuesto presenta dos dobletes situados entre 6.4 y 6.0 ppm,



dichas señales no solo coinciden en la multiplicidad, sino que también en el valor de la constante de acoplamiento cuyo valor es de 8.5 Hz; sobre la región de los aromáticos, observamos a lo largo de todo el intervalo la presencia de señales anchas, este fenómeno puede ser atribuido a las interacciones presentes entre las moléculas, ya que el compuesto antes mencionado posee grupos hidroxilo, los cuales tienen la posibilidad de formar puentes de hidrógeno entre ellas mismas, sin dejar de lado los anillos aromáticos, los cuales pueden presentar interacciones del tipo π - π . La integración de la zona aromática tiene un valor de diecisiete, el cual coincide con la cantidad de protones aromáticos más dos protones, los cuales posiblemente correspondan a los grupos hidroxilo restantes después de la coordinación con el zinc.

Los resultados del análisis elemental confirman la presencia de nuestro compuesto al coincidir los valores experimentales con los calculados. La interpretación del espectro de IR nos permite observar las bandas correspondientes a los grupos funcionales, sobre 1565 cm^{-1} se encuentran dos bandas sobrepuestas las cuales son correspondiente a la vibración C=N, de la cetimina y aldimina presentes en el complejo 3, observamos la banda ancha correspondiente a los grupos hidroxilo sobre la región de 3059.64 cm^{-1} , la banda perteneciente a los grupos aromáticos se observa sobre 1708.02 cm^{-1} . La espectrometría de masas realizada para este compuesto confirma su obtención al presentar el pico perteneciente al ion molecular ($487.349\text{ m/z [M}^+]$).

4.2.2 Síntesis y caracterización del complejo Zn[salfen] 4.

El compuesto 4 fue sintetizado partiendo del compuesto 2 y acetato de zinc anhidro en una relación 1:1 en 12 ml de metanol durante 24 h obteniéndose un rendimiento 65%



Los resultados obtenidos por RMN demuestran la existencia del compuesto al presentar el pico característico del protón perteneciente a la aldimina sobre 8.9 ppm; observamos dos señales pertenecientes a los anillos aromáticos que sirven como base para los grupos hidroxilo sobre 6.14 y 6.8 ppm, respectivamente, dichas señales fueron identificadas no solo por su multiplicidad sino también por la constante de acoplamiento que presentan. Adicionalmente se puede observar la presencia de dos señales anchas en 7.5 y 9.1 ppm, las cuales corresponden a los grupos hidroxilo libres en el compuesto 4. La integración de las señales presentes en el espectro es igual a un valor de ocho, el cual corresponde a los protones presentes en nuestra molécula. El IR realizado nos permite observar las bandas pertenecientes a los grupos funcionales existentes en el compuesto 4, el grupo imino es representado por la banda presente en 1559.57 cm^{-1} , sobre 3226.96 cm^{-1} existe una banda ancha cuya zona y forma son características del grupo hidroxilo presente en nuestra molécula. Los resultados obtenidos por la técnica de análisis elemental corresponden con los valores calculados para este compuesto. Adicionalmente, el resultado obtenido para la espectrometría de masas confirma la existencia del compuesto, al existir el pico correspondiente a al ion molecular (425 m/z [M-OH]^+).

4.3 Estudios en disolución mediante ^1H RMN

4.3.1 Generalidades.

Los estudios en disolución tienen como objetivo investigar el comportamiento de los compuestos 1 y 2 frente a los cambios en la constante dieléctrica del medio. Dichos experimentos se realizaron mediante ^1H RMN.



4.3.2 Estudios en disolución del ligante 1.

Los estudios en disolución mediante RMN para el ligante 1 se realizaron utilizando CDCl_3 , Acetona- D_6 y DMSO-D_6 .

Las señales asignadas para la aldimina están marcadas en la figura 11 con flechas azules. En adición, la integración para las señales presentes en los dos espectros coincide con el valor predicho para los protones aromáticos.

Sin embargo, en el espectro realizado en Acetona- D_6 podemos observar pequeñas señales, que posiblemente denoten la presencia de una especie tautomérica, dichas señales están indicadas en la figura 11 con flechas en rojo.

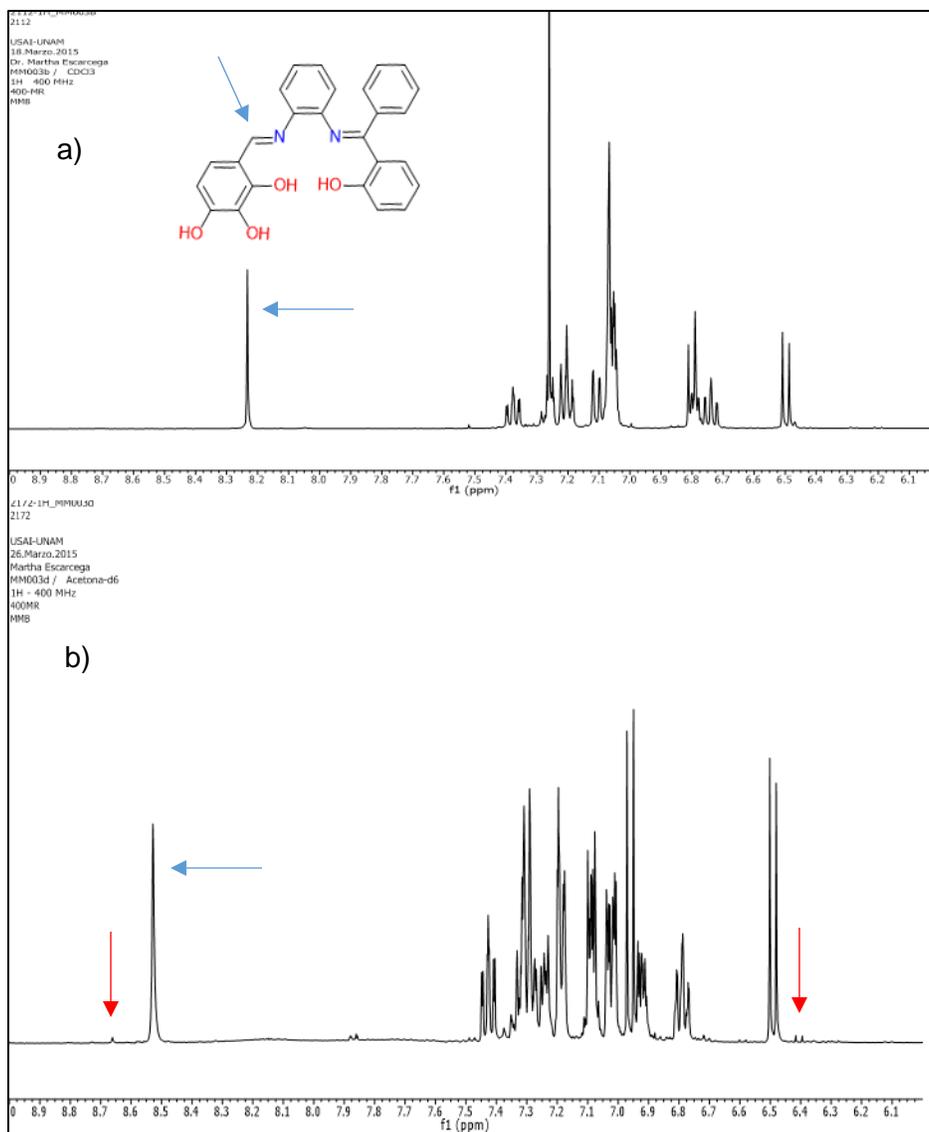


Figura 10. Estudios en disolución del ligante 1 en a) CDCl₃ y b) Acetona-D₆

El espectro realizado con DMSO-D₆ muestra lo que posiblemente sea una especie tautomérica, esta aseveración se fundamenta en la presencia de dos señales en la región correspondiente a la aldimina en el compuesto 1 debido a distintos entornos químicos a juzgar por la diferencia en los desplazamientos (véase figura 11). El valor de la relación obtenido para estas dos señales es de 1:0.6. Otro indicio que fortalece la hipótesis planteada sobre la existencia de un tautómero es el valor registrado en la integración de las señales de la región aromática, el cual es de 24, valor



que corresponde a la totalidad de los protones aromáticos tomándose en cuenta la relación obtenida de abundancia para la especie tautomérica. También observamos 6 señales anchas, las cuales corresponden a los protones pertenecientes a los grupos hidroxilo de las dos especies presentes.

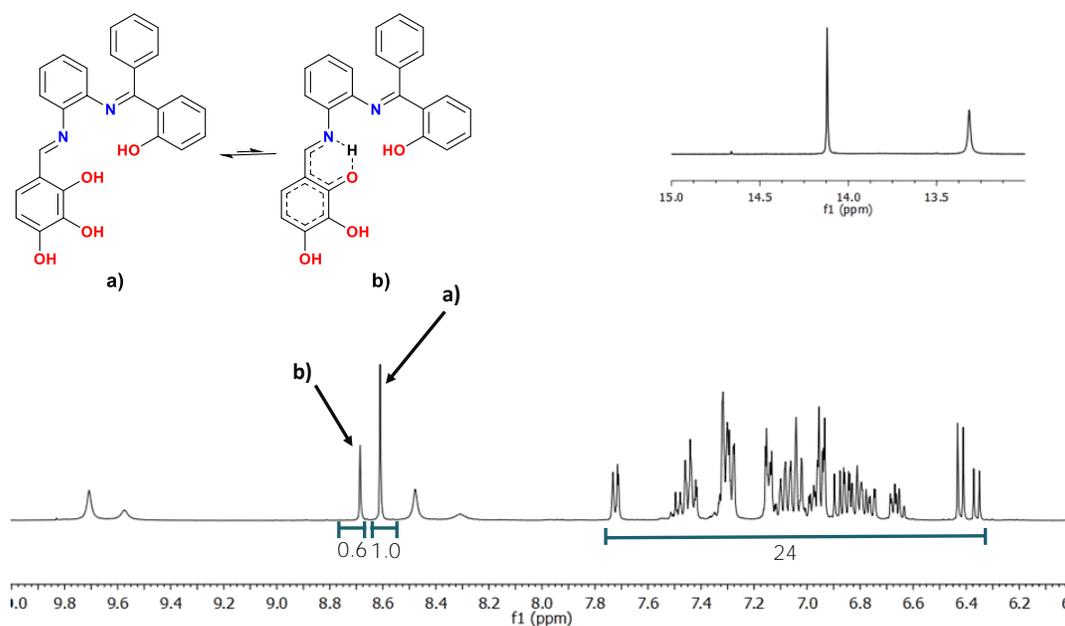


Figura 11. Estudios en disolución del ligante 1 en DMSO-D₆

4.3.3 Estudios en disolución del ligante 2.

Los estudios en disolución para el ligante 2 se realizaron utilizando acetona-D₆ y DMSO-D₆, debido a que este compuesto presenta problemas de solubilidad en cloroformo por lo que no se realizó de manera homologa al estudio del ligante 1.

En el estudio realizado en acetona-D₆ y DMSO-D₆ no se observa la presencia de alguna especie tautomérica, sin embargo en el espectro realizado en DMSO-D₆ se observa de una manera mucho más definida las señales anchas, que posiblemente pertenezcan a los grupos hidroxilo del compuesto 2.



4.4 Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante 1.

Para los estudios realizados mediante microscopía óptica, la concentración aproximada de las muestras es de 10^{-3} M de ligante o complejo en el disolvente o mezclas de disolventes correspondientes.

Para los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión la concentración aproximada de las muestras es de 10^{-5} M de ligante o complejo en el disolvente o mezclas de disolventes correspondientes.

4.4.1 Estudios de autoensamblaje para el ligante 1 en cloroformo.

4.4.1.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

Las micrografías b y c de la figura 12 muestran que el medio resulta poco favorable para la formación de arquitecturas complejas, ya que mayormente se observan agregados amorfos y partículas aparentemente esféricas de tamaño reducido (véase figura 13). Como ejemplo de lo anterior, en la micrografía a se observa una única estructura de mayor tamaño, la cual parece estar formada por las partículas esféricas antes mencionadas. En la micrografía c se observa de manera más definida que las partículas tienen un borde de coloración más intensa, lo cual probablemente indique una mayor concentración de material autoensamblado. Se propone que la alta concentración de material pueda ser uno de los factores que propicie la formación de dichas estructuras, por esto mismo, en la micrografía b observamos un cúmulo de partículas que parecen ser los precursores de estructuras un poco más complejas como la presente en la micrografía a. Esto puede deberse a que el medio no polar aprótico propicia un ensamblaje probablemente del tipo micela, es decir, con las porciones solvofóbicas (polares) orientadas hacia dentro del agregado exponiendo los anillos aromáticos (porciones no polares y



por tanto, solvofílicas) hacia el medio continuo. En el escenario anterior, al encontrarse una mayor cantidad de partículas cercanas entre sí durante la evaporación del disolvente, la afinidad mutua que poseen las porciones aromáticas dispuestas hacia el exterior de las mismas propiciaría la formación de los aglomerados de mayor tamaño antes mencionados. Resulta interesante observar que el promedio del diámetro de las partículas es de 128 nm, mientras que la población utilizada para la evaluación estadística es de un total de 1335 partículas. El tamaño de dichas partículas tiene un comportamiento del tipo gaussiano como se muestra en la figura 13. Dicho comportamiento en el tamaño de partícula nos da pie para suponer que el ligante 1, en las condiciones mencionadas con anterioridad, tiene una preferencia a la formación de partículas discretas como las presentes en la micrografía b.

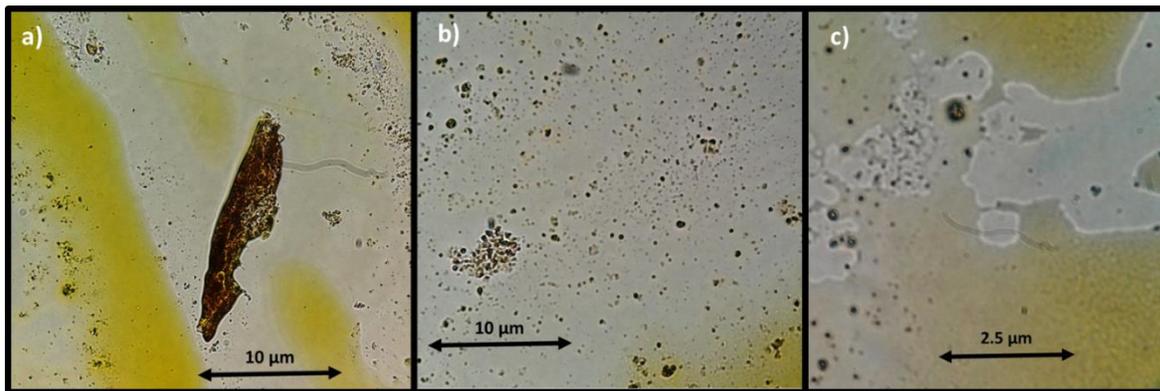


Figura 12. Resultados del estudio de MO del ligante 1 en CHCl_3 .



Análisis descriptivo (nm)	
Promedio	188.133
Error Estándar	4.544
Media	150
Moda	36
Desviación Estándar	166.041
Varianza	27570
Mínimo	36
Máximo	1784

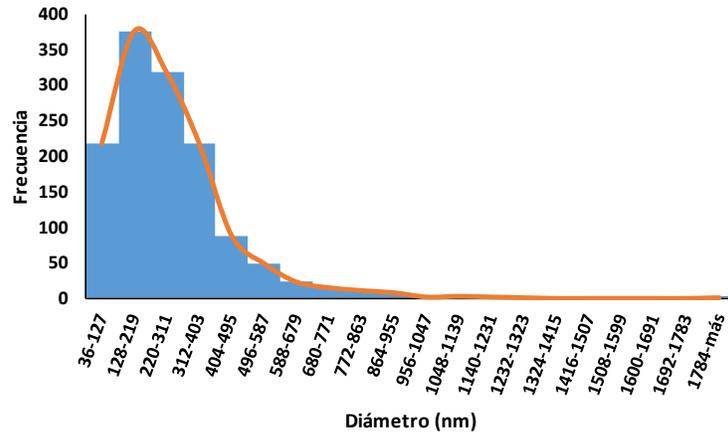


Figura 13. Histograma y análisis del tamaño de las partículas de la micrografía b.

4.4.1.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los resultados obtenidos mediante TEM permiten observar ensamblajes homólogos a los obtenidos en la MO, aunque se debe tomar en cuenta que la concentración usada para la TEM es cien veces menor que en la MO.

En las micrografías b y c de la figura 14 se observa un ensamblaje que potencialmente puede ser un comportamiento del tipo núcleo-corteza. En dicho ejemplo, se presenta una partícula potencialmente esférica con una corteza en forma de anillo con tonalidades variables pero intensas, mientras que al centro se observa un núcleo con tonalidad más clara, lo que puede suponer una significativa menor concentración de materia en el núcleo con respecto a la corteza. En este sentido, tal y como se discutirá comparativamente más adelante en el apartado 4.4.2.2, el diámetro de la corteza en forma de anillo para la partícula de la micrografía c es de 208.8 nm (véase figura 18).

Las micrografías a y b muestra un autoensamblaje jerárquico ya que observamos una partícula esférica de mayor tamaño que contiene partículas de un menor tamaño.



Los comportamientos observados son otro indicio de la afinidad del compuesto en este medio a formar aglomerados prefiriendo así la forma esférica suponiendo que esta configuración represente un arreglo de mayor estabilidad.

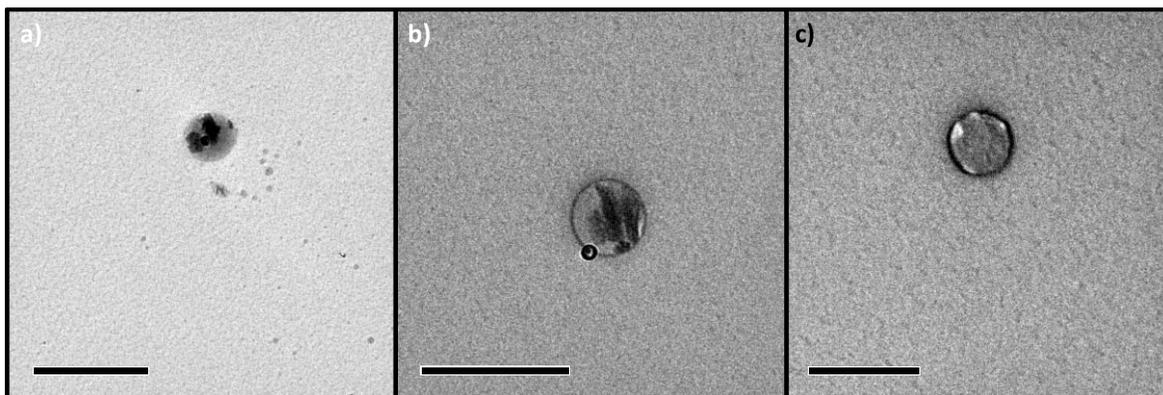


Figura 14. Resultados de los estudios de TEM para el ligante 1 en CHCl_3

4.4.2 Estudios de autoensamblaje para el ligante 1 en acetona.

4.4.2.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

El comportamiento en un medio con mayor polaridad como en el caso de la acetona, es completamente distinto al discutido en los párrafos anteriores, ya que se observa en la figura 15 (micrografías a-c) una distribución del tamaño de las partículas mucho menor que en el caso de los estudios realizados en cloroformo.

Las micrografías a y b muestran un comportamiento homogéneo donde se forman pequeñas partículas que tienden a unirse entre sí. Existen zonas con alta concentración de materia y algunas otras con poca o nula materia, se propone que estas zonas son creadas por los procesos evaporativos que sufre la disolución al utilizar el método de dropcasting. Al existir zonas de altas concentraciones se puede favorecer las interacciones viables, mientras que el cambio en la polaridad del medio puede exponer los grupos funcionales, que en el caso del estudio realizado



con cloroformo quedaban dentro de las estructuras esféricas, por esto se propone que los arreglos que se observan en la figura 16 corresponden a una especie de red promovida por las interacciones débiles presentes en el ligante 1.

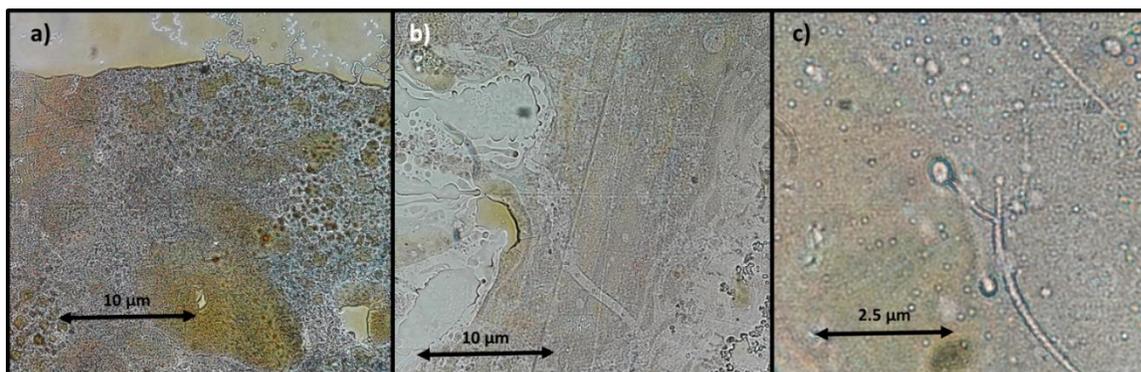


Figura 15. Resultados de los estudios de MO para el ligante 1 en acetona.

Una vista más cercana a la micrografía c apoya la propuesta sobre la unión entre las partículas ya que se observan líneas de partículas ordenadas. El medio por ser acetona tiene la posibilidad de interactuar con nuestro compuesto mediante interacciones dipolares, lo que en un principio serviría para favorecer la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares en 1, dejando así menos favorecidas los apilamientos del tipo π - π , con lo que presumiblemente podría facilitar la creación de cadenas autoensambladas de orden superior.

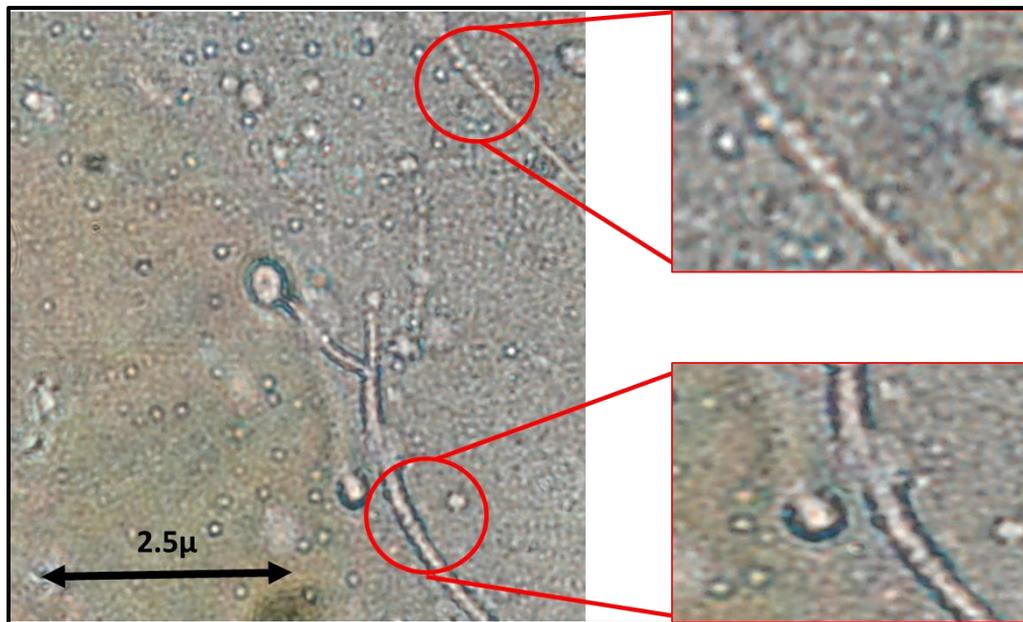


Figura 16. Ampliación de la micrografía c.

4.4.2.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La evaluación de las micrografías obtenidas vía TEM presentes en la figura 17 revelan que las micrografías b y c tienen un comportamiento parecido a los resultados obtenidos en cloroformo. En ambos casos existen ensamblajes del tipo núcleo corteza y de forma aparentemente esférica. Por otro lado, la micrografía a exhibe un comportamiento distinto donde una gran parte del material se encuentra formando una especie de agregado de orden superior, lo que mostraría la afinidad que poseen las moléculas por interactuar entre ellas mismas. Esta situación se ha podido ver reflejada en los estudios de MO realizados a mayor concentración, en donde el comportamiento que se observa en un medio de mayor polaridad (acetona), da pie a la formación de nanoestructuras valiéndose de las interacciones compatibles con el medio, entre las que podrían estar presentes las del tipo puente de hidrógeno.

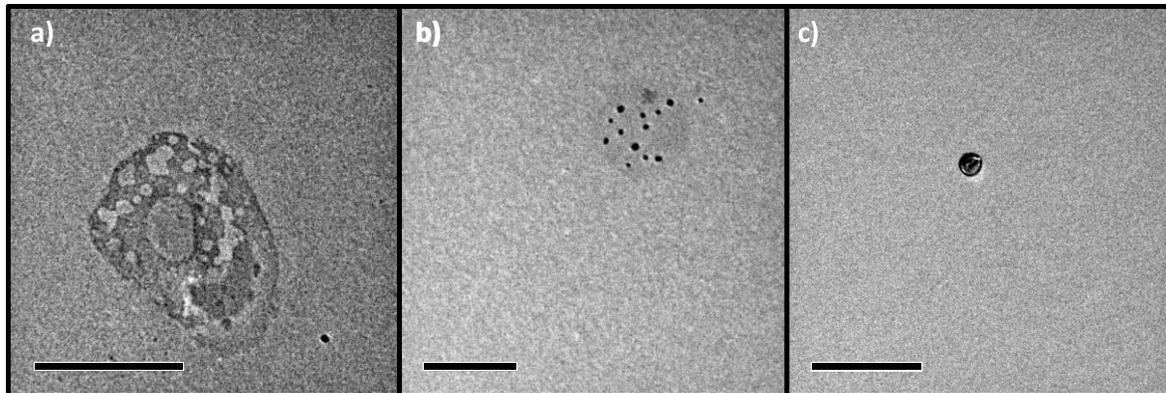


Figura 17. Resultados de los estudios de TEM para el ligante 1 en acetona.

Cabe resaltar que además de las tendencias morfológicas obtenidas al aumentar la polaridad del medio, y de la preservación del comportamiento de tipo núcleo-corteza, se han observado igualmente variaciones dimensionales en los autoensamblados. Al realizarse una comparación entre los estudios en acetona y cloroformo se encontró que el tamaño del ensamblaje obtenido en acetona es de casi la mitad del obtenido en cloroformo (ver figura 18).

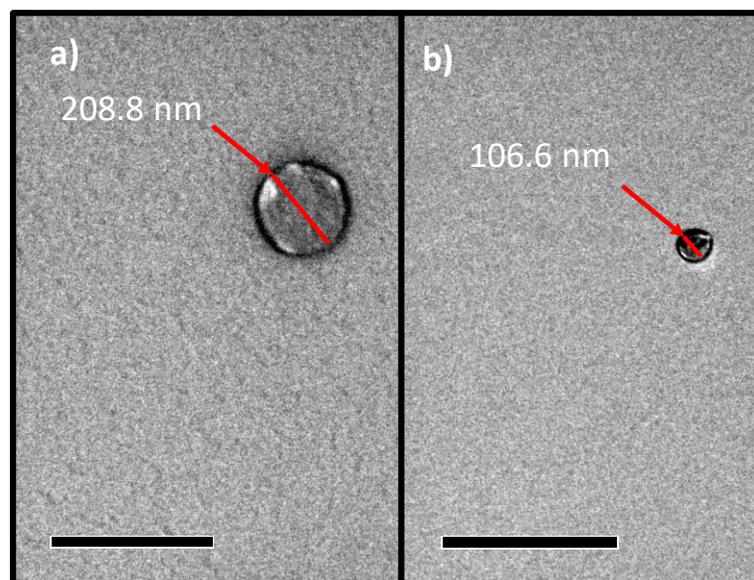


Figura 18. Imagen comparativa de las micrografías tipo anillo obtenidas para el ligante 1 en cloroformo (a) y acetona (b).



4.4.3 Estudios de autoensamblaje para el ligante 1 en DMSO.

4.4.3.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

La micrografía a de la figura 19 muestra un ensamblaje significativamente diferente a los observados en los medios anteriores. En este caso se presenta una especie de fibra con un grosor aparente de $4\ \mu\text{m}$, inmersa en una película aparentemente delgada. Adicionalmente, si se compara la coloración del centro de la fibra con el exterior, también se observa en las inmediaciones de la misma, partículas del tipo vesículas con tamaño aleatorio sin ningún tipo de tendencia aparente. La población de partículas analizadas fue de un total de 287 cuerpos (figura 20), los datos obtenidos arrojaron un diámetro medio de $390\ \text{nm}$. Uno de los factores que podrían ocasionar el comportamiento observado es la baja presión de vapor que posee el DMSO. Este factor influye significativamente en el tiempo de evaporación del disolvente, lo que desplazaría el equilibrio del ensamblado hacia el terreno termodinámico permitiendo explicar la formación de ensamblajes con altas concentraciones de materia.

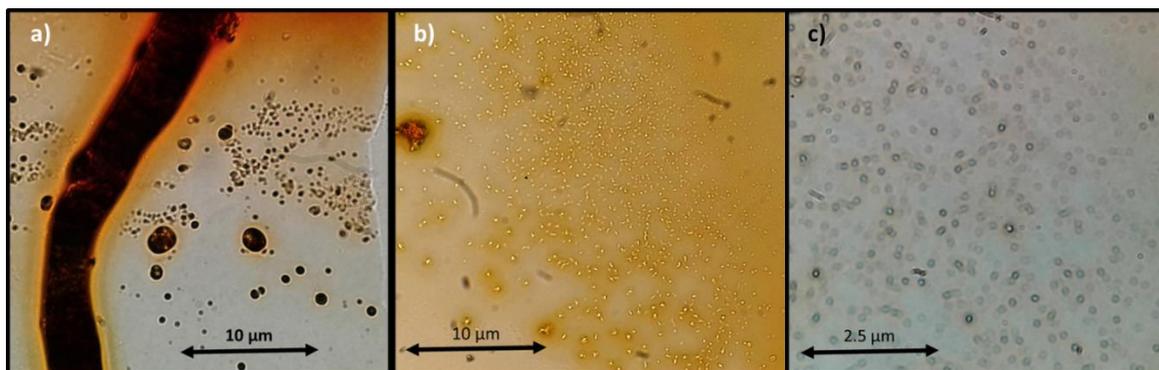


Figura 19. Resultados de los estudios de MO para el ligante 1 en DMSO.



Análisis descriptivo (nm)	
Promedio	391.181
Error Estándar	15.568
Media	300
Moda	236
Desviación Estándar	263.741
Varianza	69559
Mínimo	150
Máximo	2124

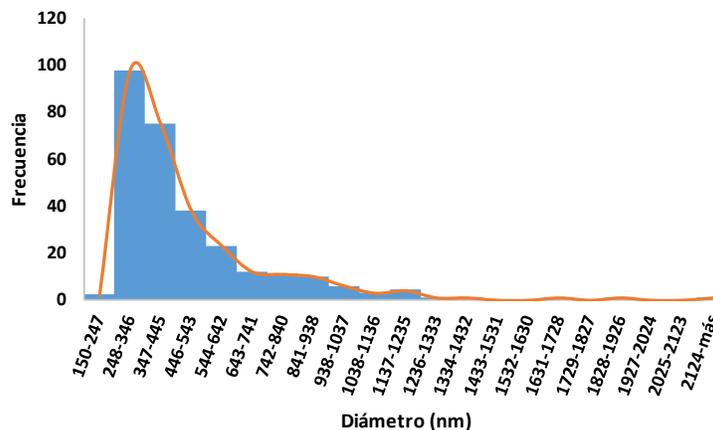


Figura 20. Histograma y análisis del tamaño de las partículas de la micrografía a.

Es conocido el efecto disruptor de los puentes de hidrógeno que presenta el DMSO lo que podría explicar el tipo de ensamblaje que se muestra en las micrografías b y c donde existen partículas con cierta adhesividad, sin embargo, se observa el carácter individual de cada cuerpo a diferencia de los resultados obtenidos en acetona en el que la densidad de partículas era mayor. Otra diferencia apreciable es el tamaño de los corpúsculos donde los obtenidos en DMSO son de mayor tamaño, en comparación con los obtenidos en acetona.

Interesantemente, las partículas presentes en la micrografía c de la figura 19 muestran un posible autoensamblaje del tipo núcleo corteza debido a la alta concentración de materia en el borde de los cuerpos, esto se supone debido a la diferencia de tonalidades presentes en las partículas (ver figura 21).

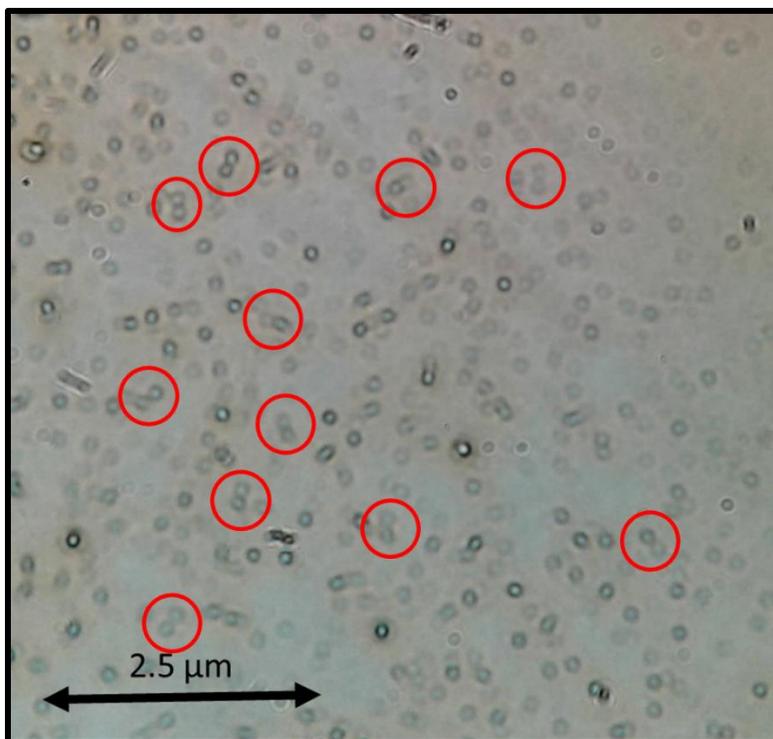


Figura 21. Evidencia de la adhesividad intraparticular presente en el compuesto 1 en DMSO.

Las partículas de la micrografía c exhiben un comportamiento bimodal en lo que respecta al diámetro de partícula. Al realizar el análisis de los diámetros se observa que tienen un comportamiento gaussiano, sin embargo, pareciera que el comportamiento es de dos gaussianas que se traslapan entre sí donde las modas están en 340 y 380 nm. La regularidad en los tamaños podría ser evidencia del dominio termodinámico ejercido en el autoensamblaje debido al uso de DMSO como medio continuo. La población analizada fue de 173 partículas.



Análisis descriptivo (nm)	
Promedio	353.396
Error Estándar	4.12
Media	342.103
Moda	333.333
Desviación Estándar	54.192
Varianza	2937
Mínimo	229.333
Máximo	512.821

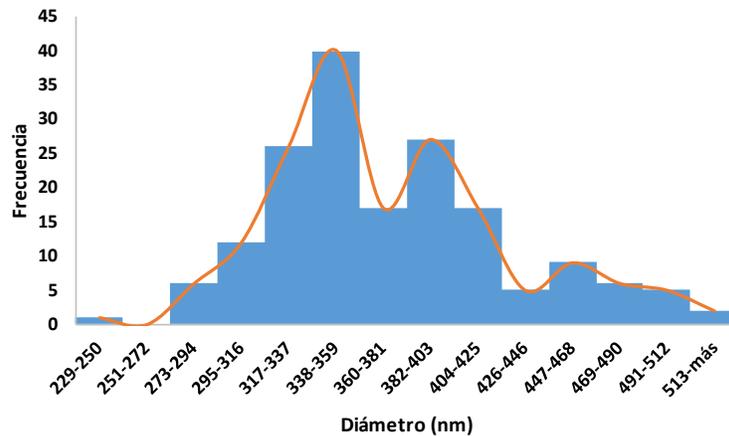


Figura 22. Histograma y análisis del tamaño de las partículas de la micrografía c.

4.4.3.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En los resultados obtenidos por TEM se observan partículas posiblemente esféricas con un ensamblaje del tipo vesicular (figura 23), del mismo modo se evidencia la posible afinidad entre cuerpos debido a las interacciones de los grupos funcionales presentes en el ligante 1.

Otro de los aspectos que resaltan es la posible esfericidad de las partículas, esto podría deberse, como ya se mencionó, al efecto provocado por la baja presión de vapor que presenta el medio de estudio, lo que daría el suficiente tiempo a las partículas de formar un empaquetamiento lo suficientemente compacto.

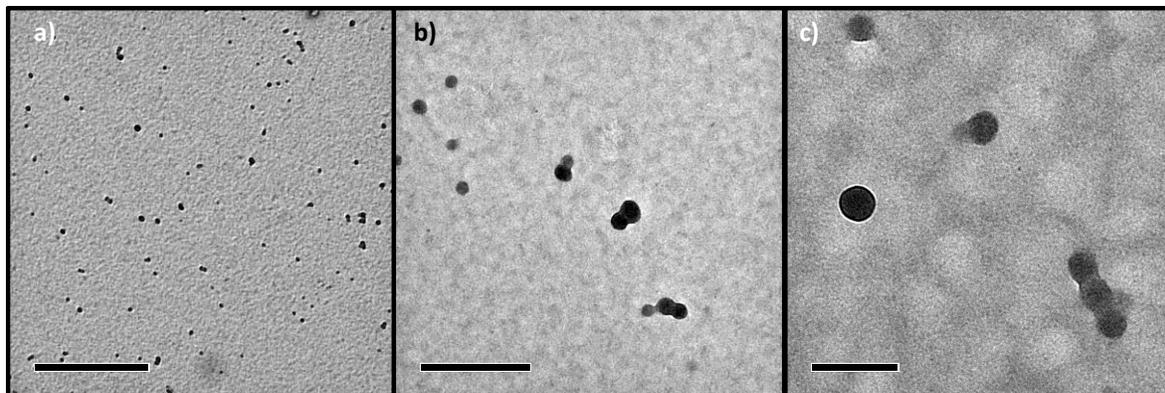


Figura 23. Resultados de los estudios de TEM para el ligante 1 en DMSO.

Al analizar más detalladamente la micrografía c de la figura 23 se encontró un autoensamblado del tipo núcleo-corteza como en los estudios anteriores, sin embargo el tamaño de dicha partícula es menor que en esos, lo cual puede ser indicio de que el aumento en la polaridad del medio favorece el crecimiento de partículas discretas de menor tamaño (ver figura 24).

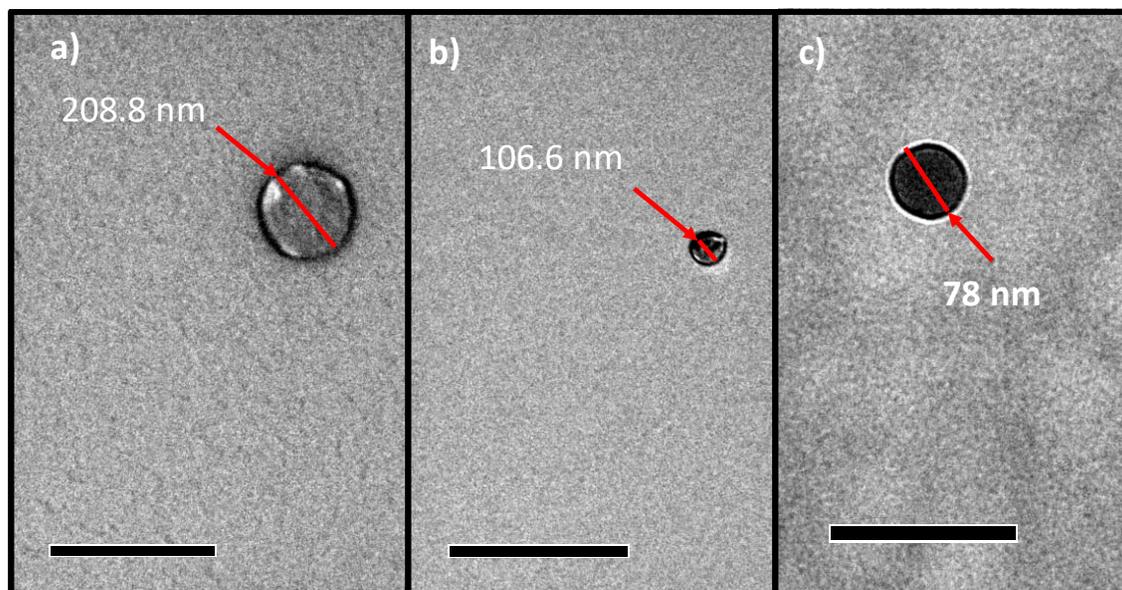


Figura 24. Imagen comparativa de las micrografías con ensamblado tipo anillo obtenidas para el ligante 1 en cloroformo (a), acetona (b) y DMSO (c).



4.5 Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante 2.

Como se mencionó anteriormente el ligante 2 presentó problemas de solubilidad en cloroformo por lo que únicamente se realizaron los estudios en la micro y la nanoescala utilizando acetona y DMSO.

4.5.1 Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante 2 en acetona.

4.5.1.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

El comportamiento del ligante 2 en acetona (figura 25) muestra una amplia densidad de partículas aparentemente unidas entre sí, esto puede deberse a la cantidad de grupos hidroxilo presentes en el ligante 2, lo que posiblemente facilitaría las interacciones vía puentes de hidrógeno. Esto brindaría a las partículas de una alta adhesividad como se observa en la micrografía c donde no solo se observan partículas adheridas, sino que también se observa una suerte de fibra compuesta por material particulado. Dicha fibra tiene la coloración característica del compuesto 2 en disolución, mientras que en las cercanías de la fibra se observa una alta densidad de partículas a semejanza del ligante 1 en el mismo disolvente, lo que posiblemente sea un indicio sobre la influencia de la concentración como factor en la formación de ensamblajes.

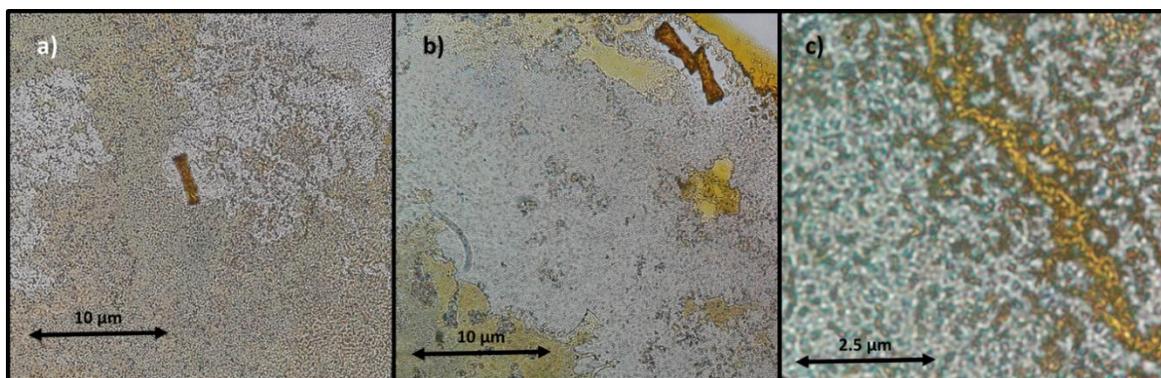


Figura 25. Resultados de los estudios de MO para el ligante 2 en acetona.



De forma interesante, en las micrografías a y b de la figura 25 se observan barras que posiblemente correspondan a microcristales (ver detalle en figura 26). En reportes previos se ha visto que bloques constructores con grupos electrodonadores y sitios de formación de puentes de hidrógeno son buenos candidatos para la formación de cristales.⁴³ El ligante 2 al tener más de un par de grupos hidroxilo, que podrían cumplir la función de grupos electrodonadores y al mismo tiempo de sitios para la formación de puentes de hidrógeno, vería facilitada la formación de microcristales de una manera bastante posible.

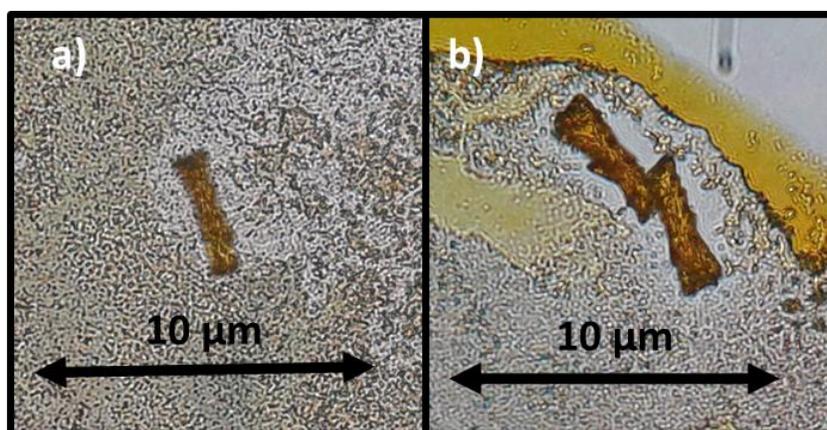


Figura 26. Comparación de los microcristales presentes en el ligante 2 en acetona.

El tamaño promedio de los microcristales encontrados es de $3.6 \mu\text{m}$ de largo y 800 nm de ancho. Los microcristales expuestos parecen estar conformados por un arreglo transversal isotrópico, es decir existe un eje de simetría de forma longitudinal donde los nanocristales exhiben una dirección equivalente en ese eje.

4.5.1.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las micrografías a y b de la figura 27 muestran un autoensamblaje jerárquico donde partículas se encuentran contenidas en un cuerpo de mayor tamaño. Estas exhiben una partícula contenedora con una densidad de población contenida muy alta, en comparación con el ligante



1, esto podría indicar la gran auto-afinidad que posee el compuesto 2 debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo capaces de formar puentes de hidrogeno entre moléculas homólogas.

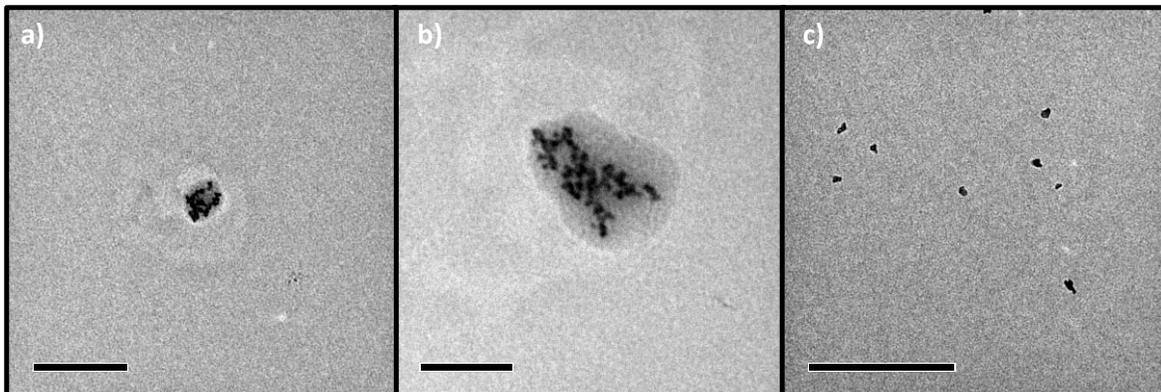


Figura 27. Resultados de los estudios de TEM para el ligante 2 en acetona.

En la micrografía c de la figura anterior se observa un comportamiento distinto donde existen partículas de menor tamaño aisladas. Esto podría estar referido a fenómenos de transferencia de masa debido al movimiento browniano presente en un medio continuo, iniciado por un gradiente de concentración, el cual posiblemente se deba a la forma de la deposición de tipo drop-casting. Con respecto a lo anterior, en una gota existirán zonas de mayor concentración que promoverán la transferencia de masa hasta el momento en que se detenga la migración, ya sea por el equilibrio o en dado caso la evaporación completa del disolvente que funciona como medio continuo dejando así una fotografía de un instante antes de la evaporación total.

4.5.2 Estudios en la micro y la nanoescala para el ligante 2 en DMSO.

4.5.2.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

Los resultados obtenidos muestran la formación de aglomerados como se observa en las micrografías a y b (figura 28), en las que se exhiben cuerpos autoensamblados de distintos tamaños, mientras que en la



micrografía c, la cual se trata de un acercamiento, se observa la presencia de una gran densidad de partículas posiblemente esféricas de menor tamaño. Dicho tamaño puede deberse al efecto disruptor de puentes de hidrógeno propio del disolvente utilizado para este estudio, sin embargo, algunas partículas muestran adhesividad entre ellas, donde el posible responsable de este fenómeno es la gran cantidad de grupos hidroxilo presentes en el ligante 2 además la presencia de posibles interacciones del tipo π - π .

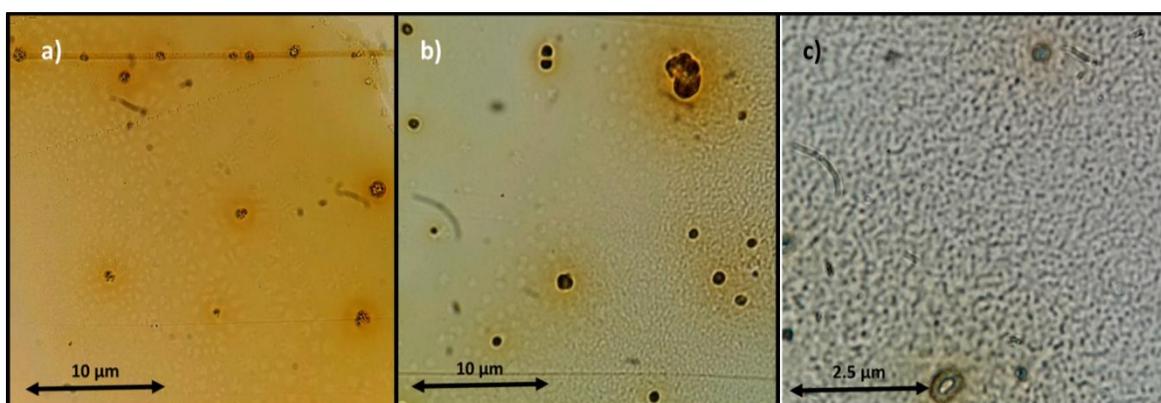


Figura 28. Resultados de los estudios de MO para el ligante 2 en DMSO.

Los resultados obtenidos en la micrografía b de la figura anterior se presentan en la figura 29, donde se analizaron un total de treinta cuerpos. Se obtuvo que el valor medio para el diámetro de estas partículas es de 870 nm, mientras que el tamaño de las partículas no tiene ninguna tendencia en específico, de la cual podemos obtener información para este caso.



Análisis descriptivo (nm)	
Promedio	878.276
Error Estándar	81.794
Media	771
Moda	747
Desviación Estándar	440.474
Varianza	194017
Mínimo	631
Máximo	3096

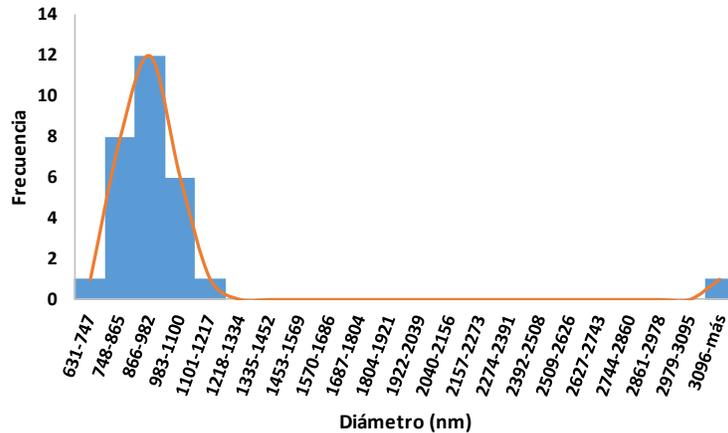


Figura 29. Histograma y análisis del tamaño de las partículas de la micrografía b.

4.5.2.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para el ligante 2 observamos la formación de autoensamblados aparentemente esféricos con bordes bien definidos.

En el caso de la micrografía a de la figura 30 observamos, además de los autoensamblados antes mencionados, la formación de una red difusa compuesta por material autoensamblado. Para la micrografía c observamos la formación de un autoensamblado jerárquico, en donde la estructura final se encuentra conformada por dos "esferas", en donde la menor es contenida en el interior de otra.

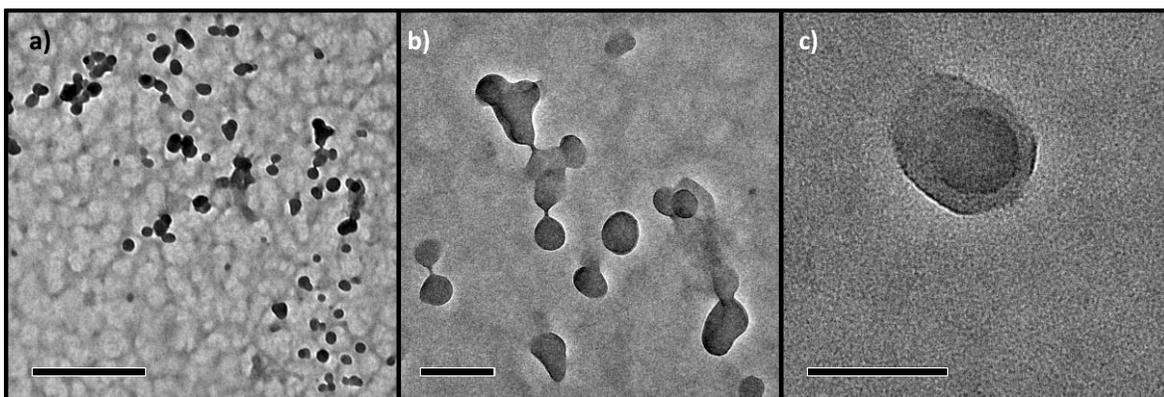


Figura 30. Resultados de los estudios de TEM para el ligante 2 en DMSO.

En el caso de la micrografía b de la figura anterior, se ve un comportamiento particular el cual ejemplifica una parte del



autoensamblaje dinámico. Se observan partículas en un proceso de **“división”**. Como ya se ha mencionado, el autoensamblaje dinámico puede cambiar de estructura frente a perturbaciones energéticas o en busca de estabilidad. Dicho esto, se propone un mecanismo de división en el cual la estructura se parte en busca de mayor estabilidad.

Al realizar una medición de las longitudes de **los “puentes” se encontró** una buena relación para cada una de las muestras (véase figura 31), esto podría ser un indicio de una distancia límite en la cual después de ésta las partículas se separan por completo.

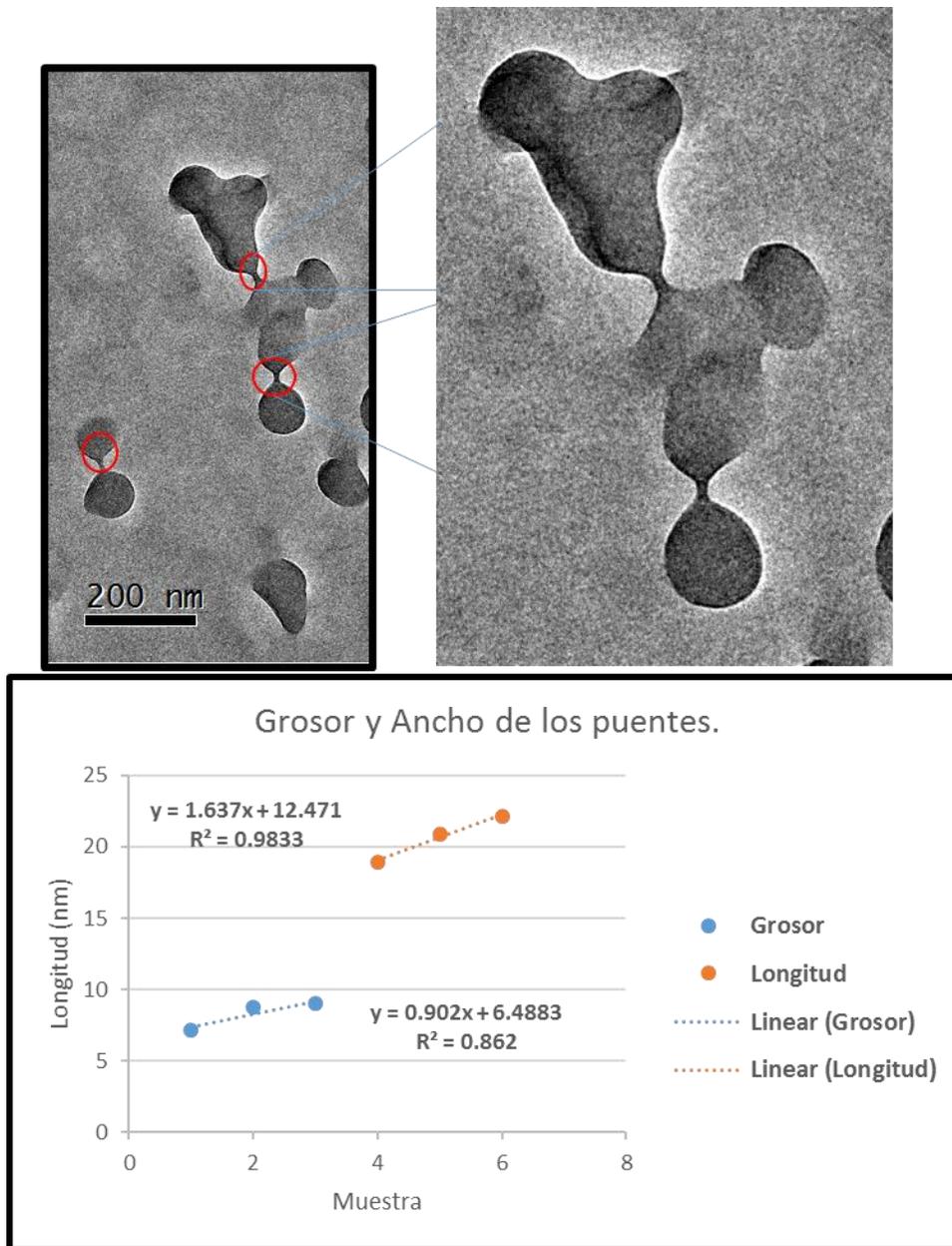


Figura 31. Ampliación de los puentes y gráfico de los datos de longitud y grosor de la micrografía c.

4.6 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 3.

Para los estudios de la micro y nanoescala de los complejos 3 y 4 se realizaron mezclas de disolventes, debido a los problemas de solubilidad que presentan los complejos. Las mezclas realizadas son de



DMSO:Cloroformo y DMSO:Acetona relación de 9:1 respectivamente, estando en mayor proporción el DMSO.

4.6.1 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 3 en DMSO.

4.6.1.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

En las micrografías mostradas en la figura 32, se observan pequeñas partículas en las zonas de menor concentración de materia, las partículas tienen una tonalidad muy oscura que se puede deber a la cantidad de materia que las forma.

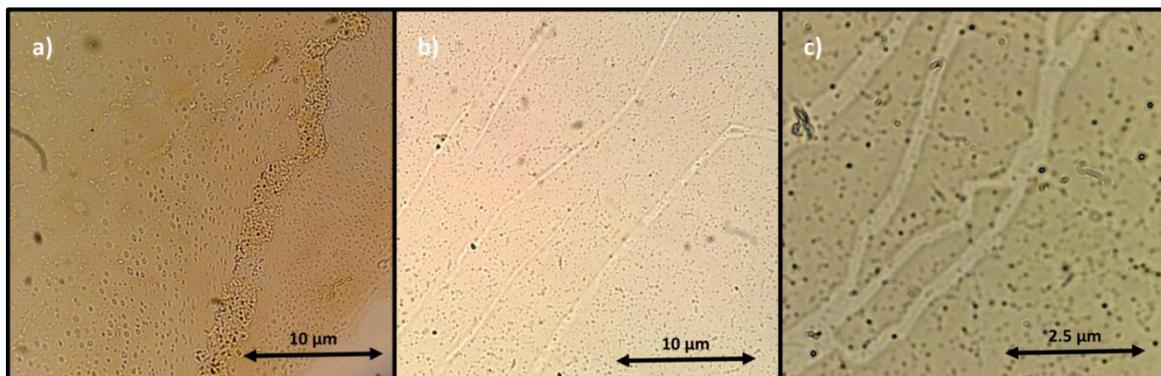


Figura 32. Resultados de los estudios de MO para el complejo 3 en DMSO.

No obstante, la micrografía a muestra un comportamiento algo distinto, ya que en la parte superior izquierda está presente la distribución de materia observada para las micrografías b y c, sin embargo en la parte derecha de la imagen existe una especie de cadena de material autoensamblado, mientras que en la parte media de la imagen se puede observar materia que da la impresión de formar cuerpos con un ensamble del tipo núcleo-corteza. La diferencia entre los comportamientos observados puede indicar que, para este complejo, en estas condiciones, la concentración de materia ejerce influencia en el tipo de ensamblaje que se puede obtener.



La franja mencionada anteriormente para la micrografía a pareciera estar formada por material autoensamblado, vale la pena destacar que el material ensamblado parece estar cubierto a su vez por una película delgada (ver figura 33).

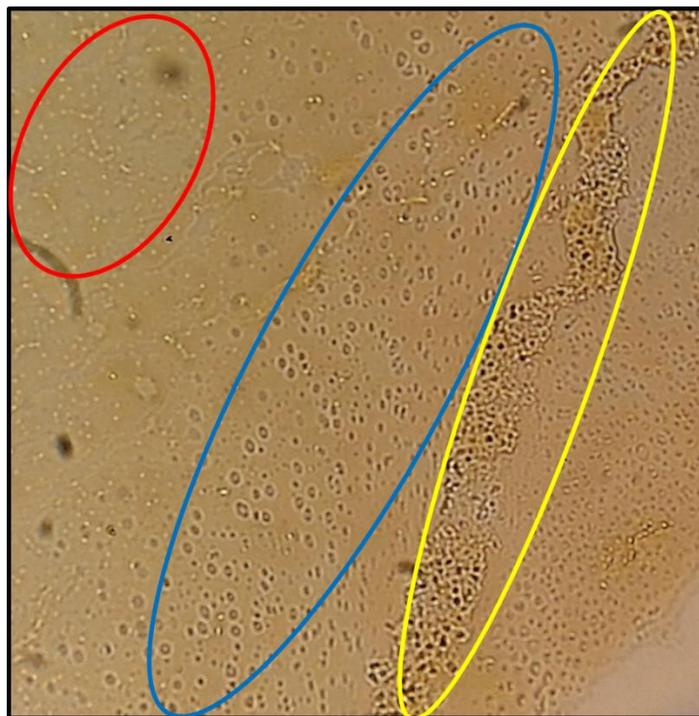


Figura 33. Imagen comparativa entre las distintas zonas de material ensamblado para el complejo 3 en DMSO.

4.6.1.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los resultados obtenidos por TEM (figura 34) permiten observar ensamblados que aparentemente se encuentran formados por un núcleo que se encuentra cubierto por una especie de película, esta película posiblemente sea predecesora de otra partícula de gran tamaño, pensando en el comportamiento observado en la escala micro en el que se propone la unión de materia para la formación de estructuras de mayor complejidad.

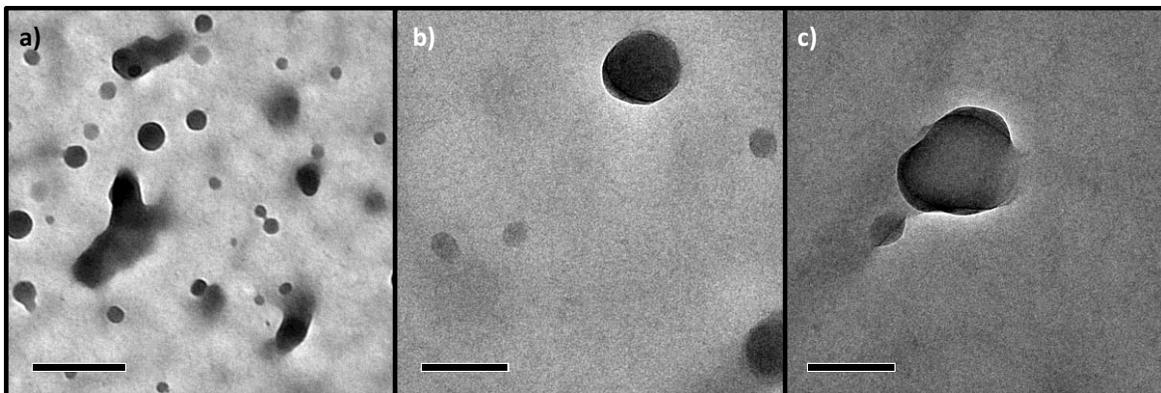


Figura 34. Resultados de los estudios de TEM para el complejo 3 en DMSO.

Los resultados obtenidos para la micrografía c de la figura anterior, podrían mostrar hasta dos cuerpos de diámetro mayor a 200 nm superpuestos para formar una estructura de mayor tamaño (figura 35). La unión de estas dos estructuras pueden ser un indicio del autoensamblaje que presenta el complejo 3 en estas condiciones.

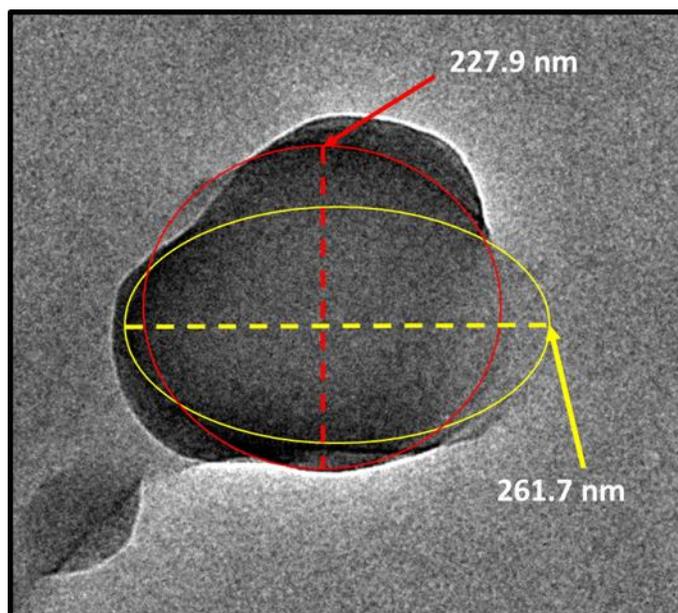


Figura 35. Ampliación de la micrografía c y medidas de las partículas.

Igualmente, la micrografía b de la figura 34 muestra un comportamiento parecido al observado en la micrografía c respectiva (ver figura 36).

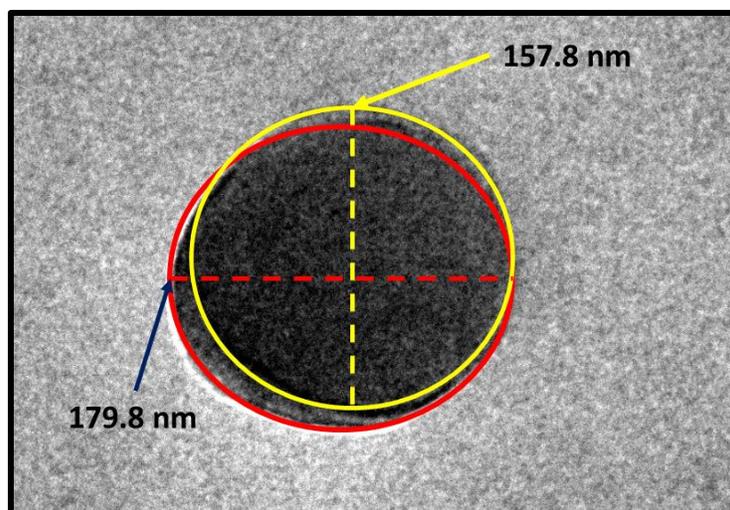


Figura 36. Ampliación de la micrografía b), medidas de las partículas.

4.6.2 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 3 en DMSO:Cloroformo (9:1).

4.6.2.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

La micrografía c de la figura 37 muestra el comportamiento observado en los estudios realizados solo con DMSO, en donde existen partículas con un ensamblaje del tipo núcleo-corteza, ya que en el centro de las partículas se observa una tonalidad distinta debido muy probablemente a la cantidad de materia existente.

Las partículas mencionadas tienden a unirse, vale la pena destacar que el medio utilizado está formado mayoritariamente por DMSO, que es un agente disruptor de puentes de hidrógeno, lo que podría significar que en este medio las interacciones predominantes son las del tipo π - π . En la parte inferior derecha de la micrografía c se observa un cúmulo de las partículas, lo que puede ser un resultado importante en lo que respecta a observar la capacidad de autoensamblaje del complejo 3.

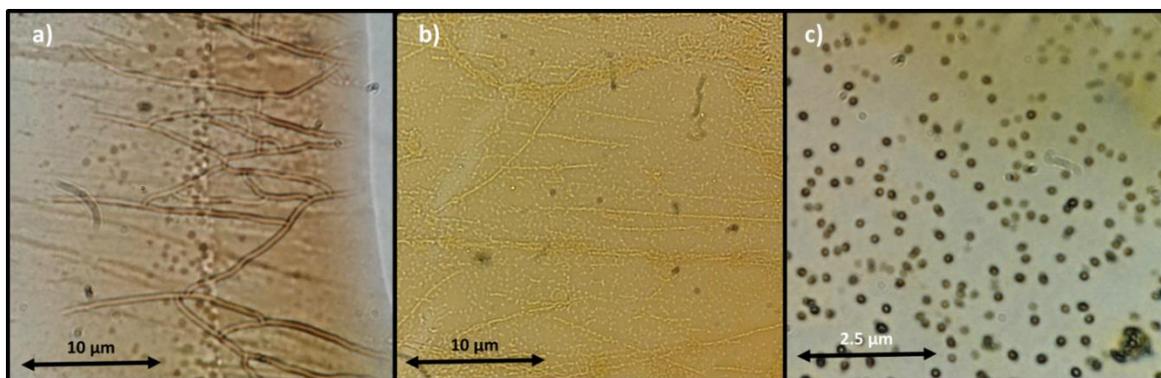


Figura 37. Resultados de los estudios de MO para el complejo 3 en DMSO:Cloroformo (9: 1).

La micrografía a muestra partículas del tipo observado en la micrografía c, lo que resalta en esta imagen son las líneas oscuras presentes, posiblemente se deban a el proceso de fractura de la película formada al momento de la evaporación del medio continuo, sin embargo, la micrografía b exhibe líneas de material autoensamblado.

La parte superior de la micrografía b muestra líneas de mayor grosor, aparentemente esta estructura de mayor tamaño está formada por más de una de las cadenas delgadas que se observan en la parte baja de la micrografía.

De manera interesante observamos que la densidad de materia que se observa en la micrografía b es mayor en comparación con las micrografías a y c, lo cual podría indicar la influencia de la concentración.

4.6.2.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los resultados obtenidos en la nanoescala (figura 38) muestran lo que posiblemente sea el comienzo del proceso de autoensamblaje. Al pensar en la técnica de dropcasting debemos tomar en cuenta que el volumen del medio continuo es dependiente del tiempo, mientras se tenga suficiente cantidad de disolvente posiblemente el autoensamblaje presente será dinámico, la materia autoensamblada sufrirá de fenómenos



de transferencia de masa por lo que estará en constante movimiento pero, es posible, que en el momento en que el tiempo sea el suficiente para que **la cantidad de disolvente sea igual a cero se obtendrá una “fotografía”** de lo que sucedía con la materia en la solución. Posiblemente la evidencia obtenida sea el mecanismo de formación de partículas autoensambladas de mayor complejidad, donde las pequeñas partículas sufren un proceso de migración debido al gradiente de concentración y reforzado por las posibles interacciones entre moléculas. Sin embargo, también puede suceder lo opuesto, que el material autoensamblado por estabilidad termodinámica se divida en cuerpos de menor tamaño.

Pensando en los resultados obtenidos en la microescala, es posible que la tendencia de las partículas sea de unión lo que permita observar las cadenas antes mencionadas.

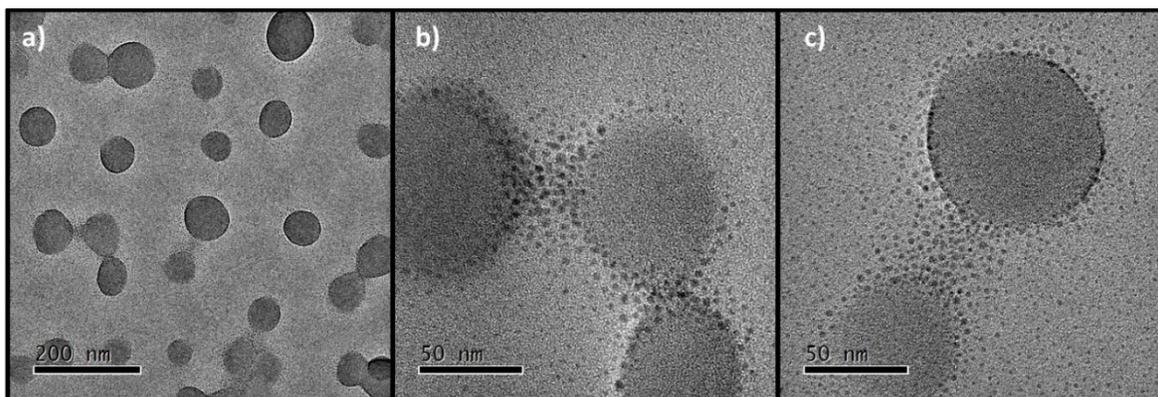


Figura 38. Resultados de los estudios de TEM para el complejo 3 en DMSO: Cloroformo (9:1).

Interesantemente la micrografía b de la figura anterior muestra estructuras en forma de esferas lo cual puede ser producto de la flexibilidad y geometría molecular del complejo 3 (ver figura 39). Es sabido que, en un sistema supramolecular típico, el patrón de autoensamblaje termodinámicamente predominante tiene relación con los grupos funcionales de las moléculas que lo conforman y con la flexibilidad de dichos bloques constructores.^{44,45}

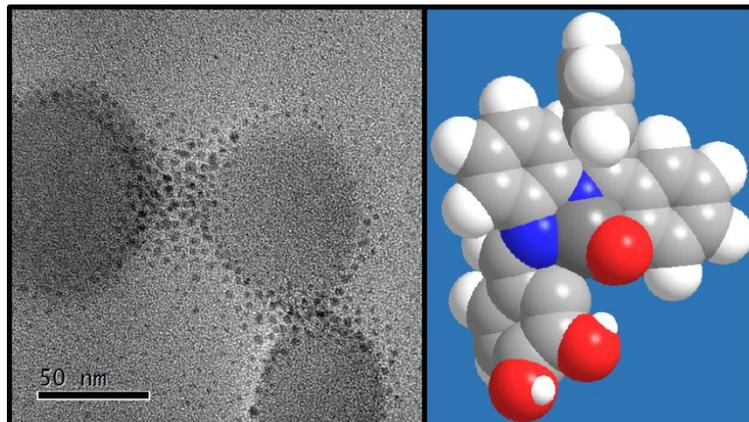


Figura 39. Imagen del autoensamblado observado en la micrografía b y la estructura molecular del complejo 3.

4.6.3 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 3 en DMSO:Acetona (9:1).

4.6.3.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

Los resultados obtenidos para el complejo 3 en DMSO:Acetona (figura 40) muestran un comportamiento parecido al observado en DMSO:Cloroformo ya que en las micrografías a y b se observan cantidades importantes de materia que forman estructuras, en este caso, las estructuras formadas son más bien cúmulos de materia amorfos. El cambio en la constante dieléctrica del medio a un valor mayor, por la presencia de acetona en comparación con el estudio con la mezcla DMSO:Cloroformo, puede ser el responsable del cambio en el tipo de ensamblaje observado en este caso.

La micrografía c de la figura 40 muestra el comportamiento observado anteriormente para el complejo 3 donde se observan autoensamblados de forma núcleo-corteza con una aparente adhesividad entre sí. Como se mencionó anteriormente, esta forma de autoorganización pueda deberse a un ensamblado del tipo micelar favorecido por el ya mencionado efecto disruptor que posee el DMSO.

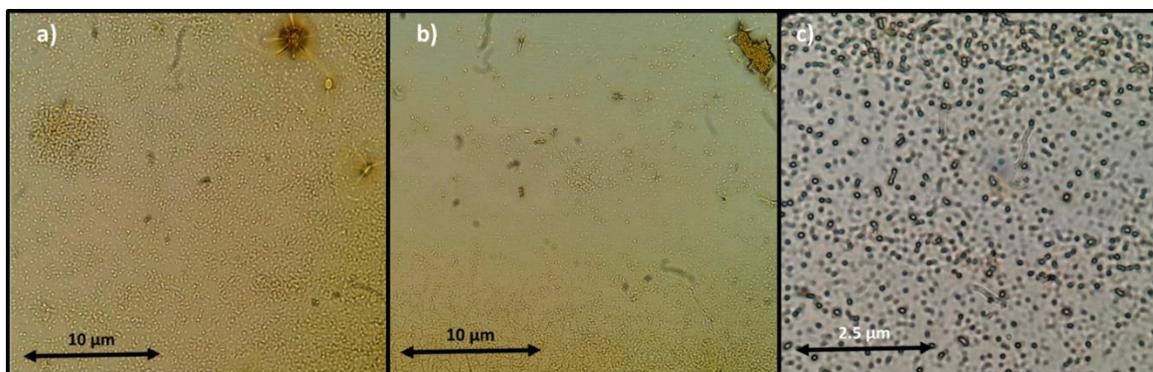


Figura 40. Resultados de los estudios de MO para el complejo 3 en DMSO:Acetona (9:1).

4.6.3.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las micrografías b y c de la figura 41 muestran partículas de gran tamaño en forma aparentemente ovoidal, estas partículas se encuentran rodeadas de otras partículas de menor tamaño, en algunos casos se observa que este material particulado se encuentra dentro del cuerpo de mayor tamaño.

Como se mencionó anteriormente este comportamiento posiblemente se deba al mecanismo de autoensamblaje que sigue el complejo 3, ya que se debe recordar que en el medio continuo el autoensamblaje esperado es del tipo dinámico.

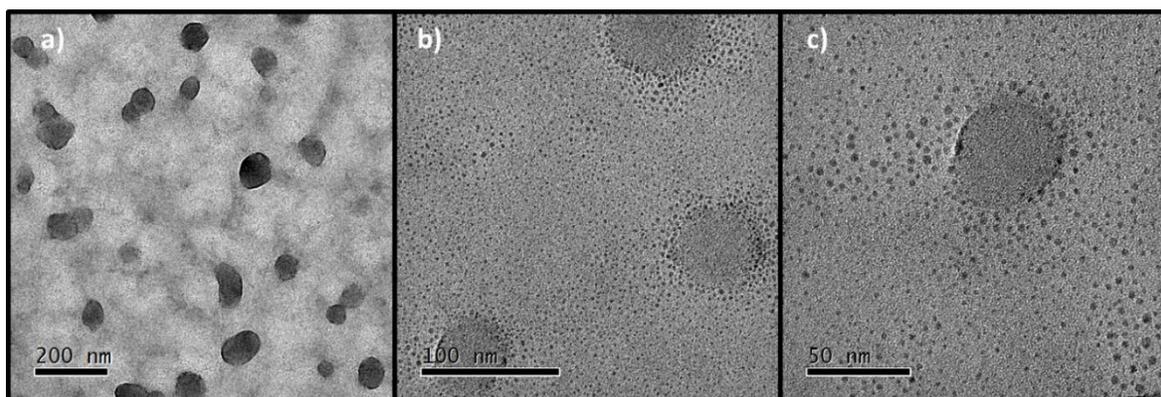


Figura 41. Resultados de los estudios de TEM para el complejo 3 en DMSO:Acetona (9:1).



La micrografía a de la figura 41 muestra formas autoensambladas de forma ovoidal que presentan adhesividad mutua. Al realizar un análisis del diámetro de dichas partículas se encontró que no tienen ninguna tendencia específica, mientras que el promedio del diámetro de los 20 cuerpos tomados en cuenta es de 66.6 nm.

4.7 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4.

4.7.1 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4 en DMSO.

4.7.1.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

En la figura 42, las micrografías a y c muestran ensamblados del tipo vesicular con bordes marcados posiblemente por la alta cantidad de materia presente en esta parte de la partícula. La micrografía b muestra la presencia de una película que conecta a vesículas aparentemente esféricas. Los cuerpos existentes en la micrografía c muestran un comportamiento similar donde las vesículas presentan adhesividad entre sí. La micrografía a muestra un comportamiento donde el material autoensamblado se conecta formando una red.

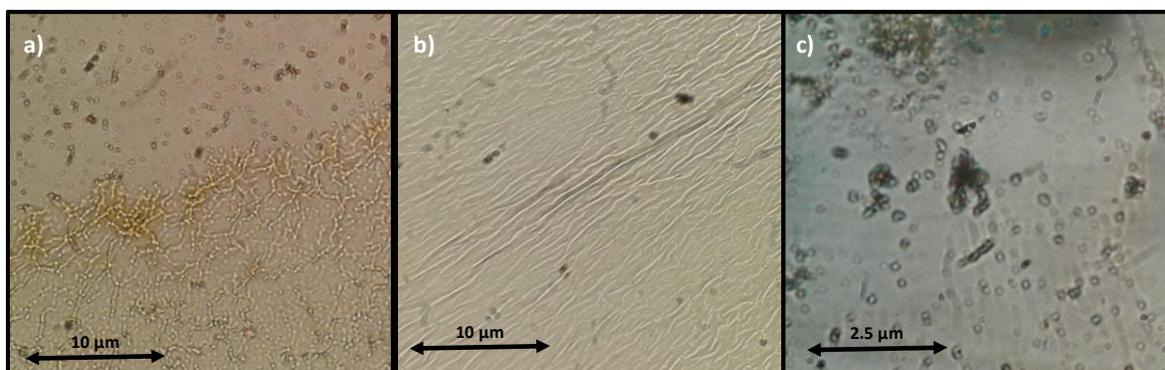


Figura 42. Resultados de los estudios de MO para el complejo 4 en DMSO.

Un acercamiento a la micrografía c de la figura anterior (ver figura 43) permite observar un ensamblaje que podría ser el precursor de los



ensamblajes de red observados anteriormente al formarse líneas por la unión de varias partículas vesiculares.



Figura 43. Ampliación de la micrografía c de la evaluación por MO para el complejo 4 en DMSO.

4.7.1.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los resultados obtenidos por TEM de la figura 44 muestran autoensamblados aparentemente esféricos con una alta concentración de materia en su interior, esto puede deberse al efecto disruptor de los puentes de hidrógeno intermoleculares que favorece la formación de puentes intramoleculares. Por tal motivo podemos suponer que la parte aromática de nuestro compuesto puede estar orientada hacia fuera de la vesícula.

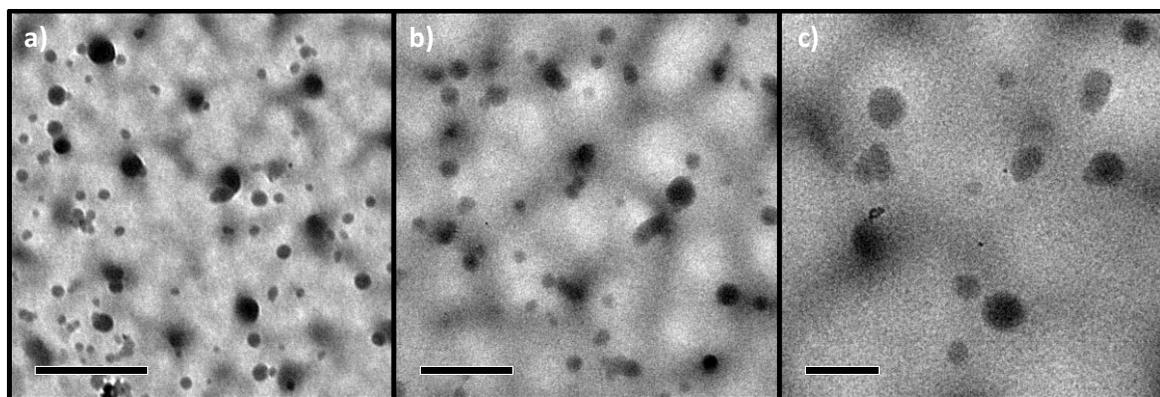


Figura 44. Resultados de los estudios de TEM para el complejo 4 en DMSO



El diámetro promedio de las partículas es de 113 nm, mientras que tales partículas presentan adhesividad entre ellas mismas. A pesar del efecto presente en el disolvente mencionado anteriormente la afinidad interfacial podría ser la responsable de la adhesividad.

4.7.2 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4 en DMSO:Cloroformo (9:1).

4.7.2.1 Evaluación por microscopía óptica (MO).

Los resultados obtenidos para el complejo 4 a partir de la mezcla DMSO:Cloroformo (figura 45) muestran un comportamiento muy similar al obtenido en el estudio anterior realizado únicamente con DMSO. Esta similitud entre resultados puede deberse a la estabilidad del compuesto para formar estos tipos de ensamblados, que quizá se deba a la alta geometría del complejo 4.

Como se ha mencionado, la concentración de materia parece ser un factor que influye de manera directa en el tamaño de los ensamblados por eso se ven dominios con distintos comportamientos. La micrografía b muestra un dominio en la parte superior de alta concentración de materia en donde se observan los corpúsculos esféricos interconectados, por otro lado, en la parte inferior se observan partículas aisladas.

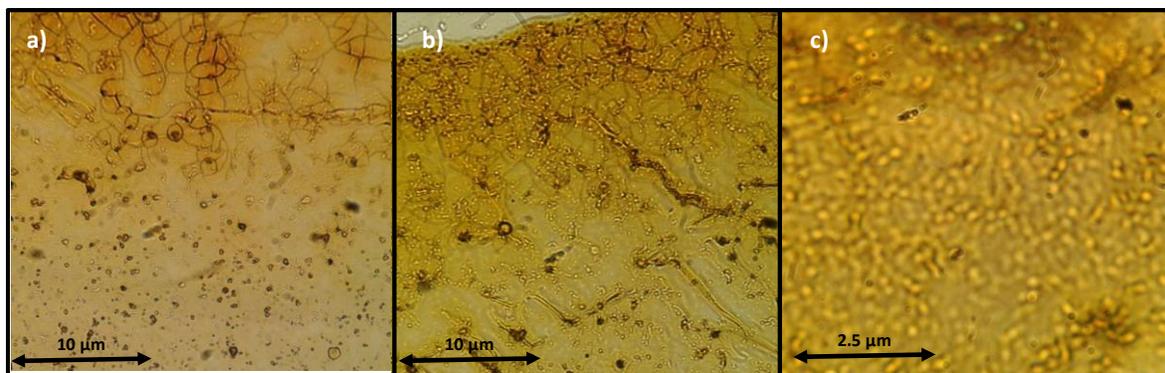


Figura 45. Resultados de los estudios de MO para el complejo 4 en DMSO:Cloroformo (9:1).



4.7.2.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

De manera análoga a los resultados obtenidos por MO, el comportamiento observado en la nanoescala muestra partículas esféricas de densidad homogénea y alta simetría, lo cual puede deberse a la alta geometría del complejo 4.

Para este caso el tamaño promedio de las vesículas es de 186 nm lo que posiblemente indique una relación entre el tamaño y la polaridad del medio.

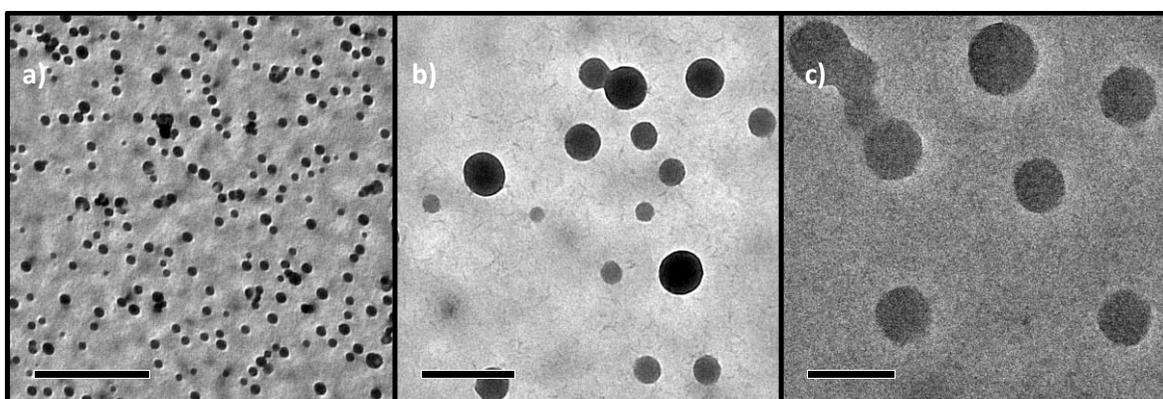


Figura 46. Resultados de los estudios de TEM para el complejo 4 en DMSO:Cloroformo (9:1).

4.7.3 Estudios en la micro y la nanoescala para el complejo 4 en DMSO:Acetona (9:1).

4.7.3.1 Evaluación por microscopía óptica (MO)

El comportamiento observado en la figura 47 refuerza la hipótesis sobre la estabilidad conferida a los autoensamblados gracias a la geometría de la molécula.

Se observa un comportamiento del tipo vesicular del tipo núcleo-corteza con alta adhesividad. Dicha adhesividad puede ser la precursora del comportamiento observado en la micrografía a, en donde se observa una red originada por la conexión de las vesículas.

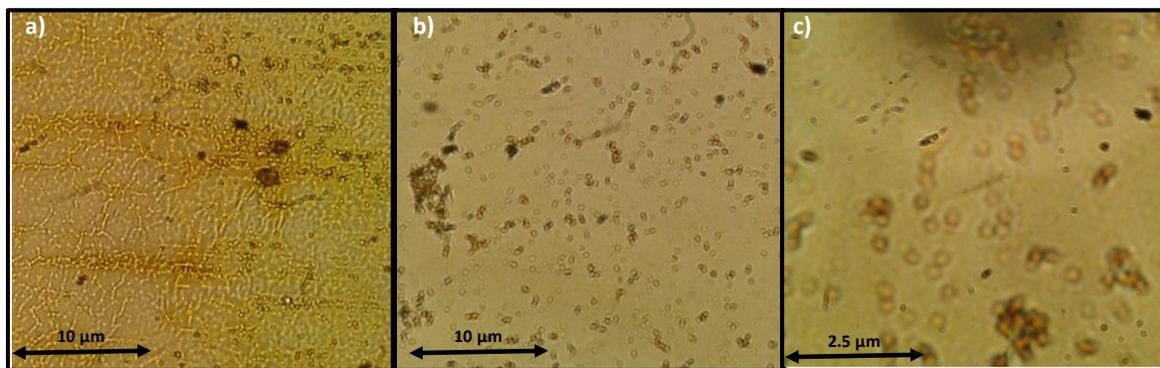


Figura 47. Resultados de los estudios de MO para el complejo 4 en DMSO:Acetona (9: 1).

En la micrografía c se observan cuerpos conectados de hasta doce miembros que forman cadenas, en esta misma imagen y en la micrografía b se pueden observar agregados amorfos con una mayor concentración de materia.

4.7.3.2 Evaluación por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El comportamiento del complejo 4 en la mezcla de disolventes DMSO:acetona presenta un comportamiento similar al observado en otros medios. Se pueden ver ensamblados del tipo esféricos con un grado de adhesividad debido a las interacciones interfaciales. También, se observa una gran cantidad de materia concentrada en el centro de las vesículas, se propone que el cumulo de materia en el interior se deba al favorecimiento de los puentes de hidrógeno intramoleculares ya que en este sistema la parte polar de la molécula se encontraría orientada hacia el centro de la esfera.

El tamaño promedio de las vesículas es de 114 nm muy parecido al observado en DMSO puro, por esto se puede volver a mencionar la dependencia del tamaño de los ensamblados y la polaridad del medio, en donde un medio poco polar favorece el crecimiento de los autoensamblados.

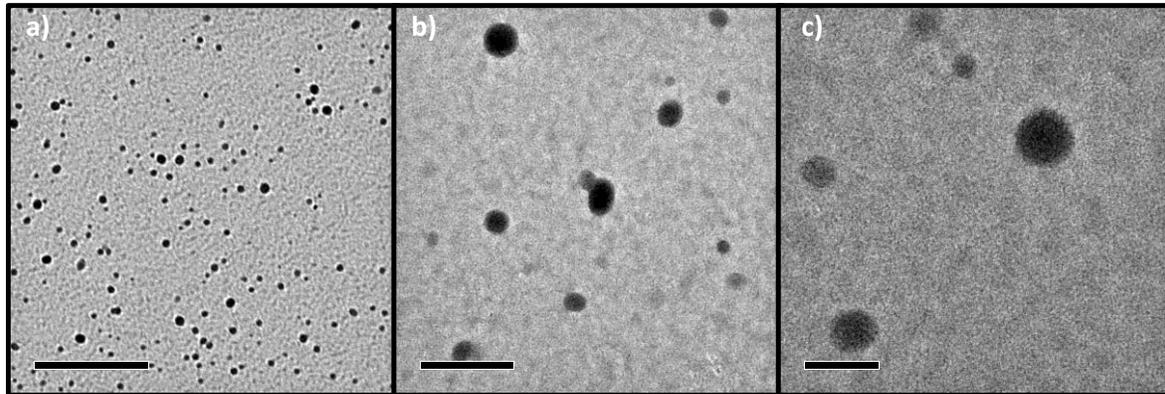


Figura 48. Resultados de los estudios de TEM para el complejo 4 en DMSO:Acetona (9: 1).



5. Conclusiones

- Los objetivos planteados con respecto a la síntesis y caracterización de los compuestos nuevos 1-4 se cumplieron exitosamente al conseguir altos rendimientos para cada una de las síntesis y lograr la identificación plena de cada uno dichos compuestos.
- Los estudios en disolución revelaron la formación de un tautómero del ligante 1 en DMSO-D₆ con una proporción de 1:0.6.
- Los estudios en disolución realizados para el ligante 2 no revelaron la presencia de especies tautoméricas aun variándose el disolvente. Dichos estudios también revelaron el comportamiento solvofóbico del ligante 2 frente al cloroformo.
- Los estudios realizados mediante MO mostraron la posible relación entre el tamaño de los autoensamblados y la polaridad del medio donde a mayor polaridad los autoensamblados tienden a ser de menor tamaño.
- Los estudios de autoensamblaje en la micro y nanoescala mostraron una potencial dependencia de la orientación de los grupos funcionales con respecto de la constante dieléctrica del medio, donde medios polares apróticos podrían favorecer interacciones dipolares entre ensamblados.
- El uso de DMSO como medio continuo afecta directamente el autoensamblaje de los compuestos aquí utilizados debido, en parte, a su baja presión de vapor y el efecto disruptor de los puentes de hidrógeno intermoleculares.
- La geometría simétrica del ligante 2 y el complejo 4 propician un dominio termodinámico de la estructuración dando así la formación de arquitecturas con alta estabilidad y de forma repetitiva.



6. Bibliografía

¹Lehn J. M.; Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture).; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 1988, 27, 89-112.

²Chang R.; Chemistry, 9° Edition, *MacGraw-Hill*, México, 2007.

³Cram D. J.; The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 1988, 27, 1009-1020.

⁴Cram D. J. y Cram J. M.; Host-Guest Chemistry.; *Science*, 1974, 183, 803-809.

⁵Cram D. J.; Helgenson R. C.; Sousa. L. R.; Timko J. M. Newcomb M.; Moreau P.; De Jong F.; Gokel G. W.; Hoffman D. H.; Domeier L. A.; Peacock S. C.; Madan K. y Kaplan L.; Chiral Recognition in Complexation of Guests by Designed Host Molecules.; *Pure Appl. Chem.*; 1975, 43, 327-349.

⁶Steed J. W.; Atwood J. L. y Gale P. A. Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, *Wiley & Sons*, Reino Unido, 2012.

⁷Turro N. J.; Supramolecular Structure and Dynamics.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*; 2005, 102, 10765.

⁸Varshey D. B., Sander. J. R. G., Friščić T. y MacGillivray L. R.; Supramolecular Interactions. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, *Wiley & Sons*, Reino Unido, 2012.

⁹Cram D. J. y Cram J. M.; Container Molecules and their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1994.



¹⁰Pinalli R.; Dalcanale E.; Ugozzoli F. y Massera C.; Resorcinarene-based cavitands as building blocks for crystal engineering.; *CrystEngComm.*; 2016, 18, 5788-5802.

¹¹Selbo J. G.; Haycraft J. J. y Eckhardt C. J.; Elastic and Thermodynamic Properties of Dianin's Inclusion Compounds and Their Guest-Host Interactions.; *J. Phys. Chem. B.*; 2003, 107, 11163-11169.

¹²Whitesides G. M.; Simanek E. E. y Gorman C. B.; Chemical Synthesis: Approaches to Synthesis Based on Non-Covalent Bonds; *Kluwer U.S.A.*; 1996, 565-585.

¹³Whitesides G. M. y Boncheva M.; Beyond molecules: Self-assembly of Mesoscopic and Macroscopic components; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*; 2002, 99, 4769-4774.

¹⁴Lawrence D. S.; Jiang T. y Levett M.; Self-Assembling Supramolecular Complexes, *Chem. Rev.*; 1995, 95, 2229-2260.

¹⁵Goshe A. J.; Steele I. M.; Ceccarelli C.; Rheingold A. L. y Bosnich B.; Supramolecular recognition: On the Kinetic lability of thermodynamically stable host-guest association complexes; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*; 2002, 99, 4823.

¹⁶Goshe A. J.; Crowley J. D. y Bosnich B.; Supramolecular Recognition: Use of Cofacially Disposed Bis-terpyridyl Square-Planar Complexes in Self Assembly and Molecular Recognition.; *Helv. Chim. Act.*; 2001, 84, 2971-2985.

¹⁷Anslyn E. V. y Dougherty D. A.; Modern Physical Organic Chemistry.; *University Science Books.*; U.S.A.; 2006.

¹⁸Li Zhan. T. L. y Li Z. W.; Hydrogen Bonded Supramolecular Materials.; *Springer.*; Berlin.; 2015.



¹⁹Rodríguez G. D. y Schenning A. P. H. J.; Hydrogen-Bonded Supramolecular π -Functional Materials.; *Chem. Mater.*; 2011, 23, 310-325.

²⁰Langford S. J. y Stoddart F. J.; Chemical Synthesis: Self-Assembly in Chemical Synthesis; *Kluwer U.S.A.*; 1996, 381-401.

²¹Mendes A. C.; Baran E. T.; Reis R. L. y Azevedo H. S.; Self-assembly in nature: using the principles of nature to create complex nanobiomaterials.; *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.*; 2013, 5, 582-612.

²²Philp D. y Stoddart J. F.; Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 1996, 35, 1154-1196.

²³Geer M. F. y Shimizu L. S.; Self-Assembly and Self-Organization: Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, *Wiley & Sons*, Reino Unido, 2012.

²⁴Jha P. K.; Kuzovkov V.; Grzybowski B. A. y de la Cruz M. O.; Dynamic self-assembly of photo-switchable nanoparticles.; *Soft Matter*; 2012, 8, 227-234.

²⁵Tretiakov V. K.; Bishop K. J. M. y Grzybowski B. A.; The dependence between forces and dissipation rates mediating dynamic self-assembly.; *Soft Matter*; 2009, 5, 1279-1284.

²⁶Grzybowski B. A.; Wilmer C. E.; Kim J.; Browne K. P. y Bishop K. J. M.; Self-assembly: from crystals to cells.; *Soft Matter*; 2009, 5, 1110-1128.

²⁷Whitesides M. G.; Nanoscience, Nanotechnology and Chemistry.; *Small*; 2005, 1, 172-179.

²⁸Grimsdale C. A. y Müllen K.; The Chemistry of Organic Nanomaterials.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2005, 44, 5592-5629.



²⁹National Cancer Institute [Imagen] The Size of Things [Fecha de consulta 23 de agosto del 2016] Disponible en <http://nano.cancer.gov/learn/understanding>

³⁰Mansoori A. G.; Principles of Nanotechnology.; *World Scientific*, USA, 2005.

³¹Morang A. y Jeliak R.; "Bottom-up" transparent electrodes.; *J. Colloid Interface Sci.*; 2016, 7, 267-289.

³²Grzybowski A. B. y Huck S. W. T.; The nanotechnology of life-inspired systems.; *Nat. Commun.*; 2016, 11, 585-592.

³³Cozzi G. P.; Metal-Salen Schiff base complex in catalysis: practical aspects.; *Chem. Soc. Rev.*; 2004, 33, 410-421.

³⁴Qin W., Long S.; Panunzio M. y Biondi S.; Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool.; *Molecules*; 2013, 18, 12264-12289.

³⁵Wade L. G.; Química Orgánica; 5° Ed.; *Pearson*; Madrid; 2004.

³⁶Asatkar A. K.; Senanayak P. S.; Bedi A.; Panda S.; Narayan K. S. y Zade S. Sanjio.; Zn(II) and Cu(II) complexes of a new thiophenebased salphen-type ligand: solution-processable high-performance field-effect transistor materials.; *Chem. Commun.*; 2014, 50, 7036-7039.

³⁷Escárcega B. M. V.; Salassa G.; Belmonte M. M.; Adán E. E. C. y Kleij W. A.; Versatile Switching in Substrate Topicity: Supramolecular Chirality Induction in Di and Trinuclear Host Complexes.; *Chem. Eur. J.*; 2012, 18, 6805-6810.

³⁸Escárcega B. M. V.; Zelada G. G. A.; Pyrlin V. S.; Wegrzyn M.; Ramos M. D. M.; Giménez E.; Stewart A.; Maier G. y Kleij W. A.; Nanorings and rods interconnected by self-assembly mimicking an artificial network of neurons.; *Nat. Commun.*; 2013, 4:2648, 1-12.



³⁹Johnson A. S.; Nanoscopy for nanoscience: how super-resolution microscopy extends imaging for nanotechnology.; *Nanomed. Nanobiotechnol.*; 2015, 7, 266-281.

⁴⁰Schaefer E. H.; Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine.; *Springer*, Berlin, 2010.

⁴¹Nin V. G. y Echeverría O.; Introducción a la Microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas.; *Fondo de cultura económica*, México, 2000.

⁴²Robert M. Haak; Antonello D.; Eduardo C.; Escudero-Adán; Martínez M. B.; Martin E; Benet B. E.; Arjan W. K.; *Inorg. Chem.*; 2011, 50, 7934-7936.

⁴³Kang-Hyun L.; Seung-Heon L.; Hoseop Y.; Jazbinsek M.; Jun W. K.; Rotermund F. y O-Pil K.; Multi-functional supramolecular building blocks with hydroxy piperidino groups: new opportunities for developing nonlinear optical ionic crystals; *CrystEngComm*, 2016, 18, 5832-5841.

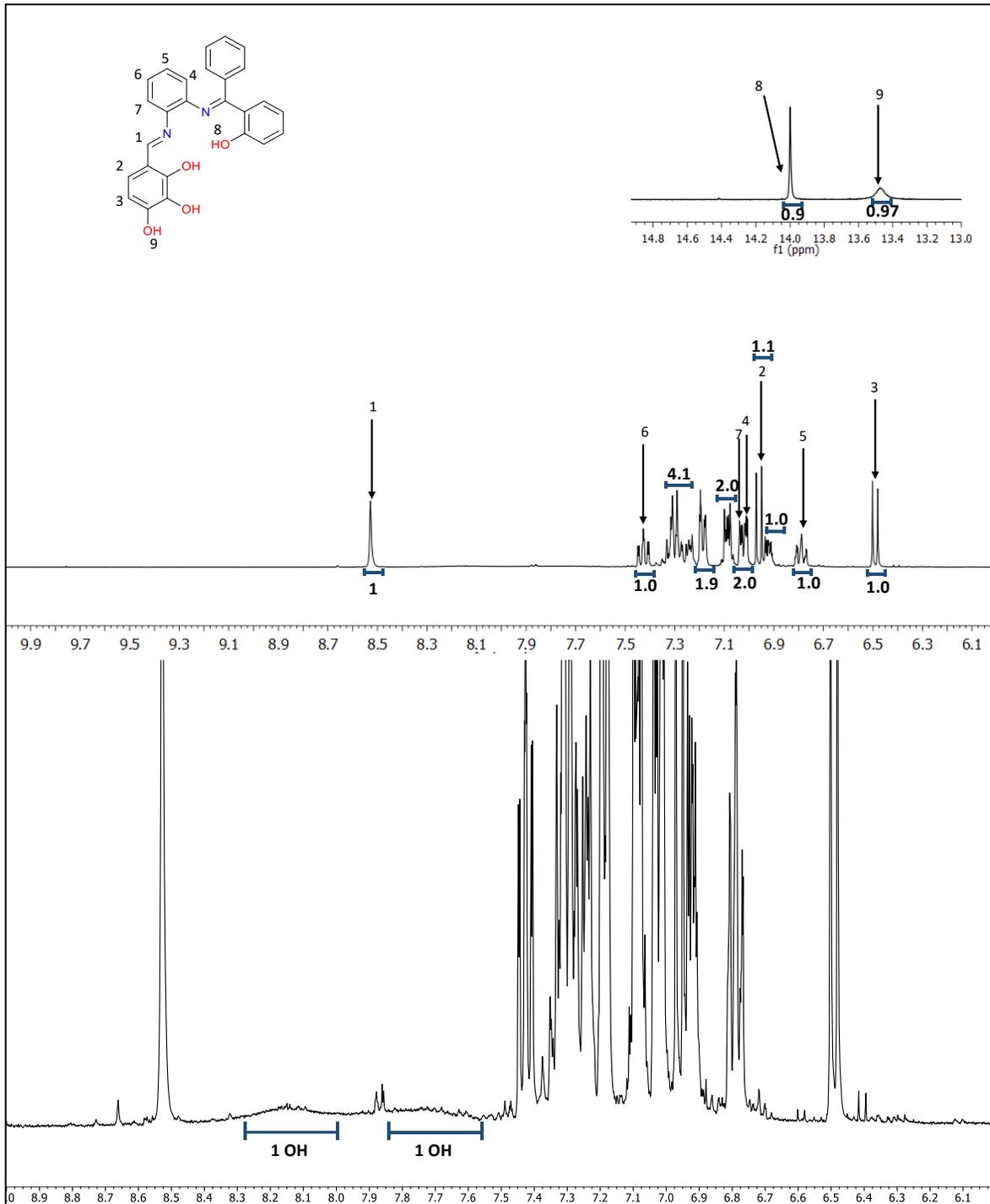
⁴⁴Gröschel A. H.; Walther A.; Löbbling T. I.; Schacher F. H.; Schmalz H. y Müller A. H. E.; Guided Hierarchical Co-assembly of Soft Patchy Nanoparticles; *Nature*, 2013, 503, 247-251.

⁴⁵Gröschel A. H.; Schacher F. H.; Schmalz H.; Borisov O. V.; Zhulina E. B.; Walther A. y Müller A. H. E.; Precise Hierarchical Self-assembly of Multicompartment Micelles; *Nature*, 2011, 3:710, 1-10.



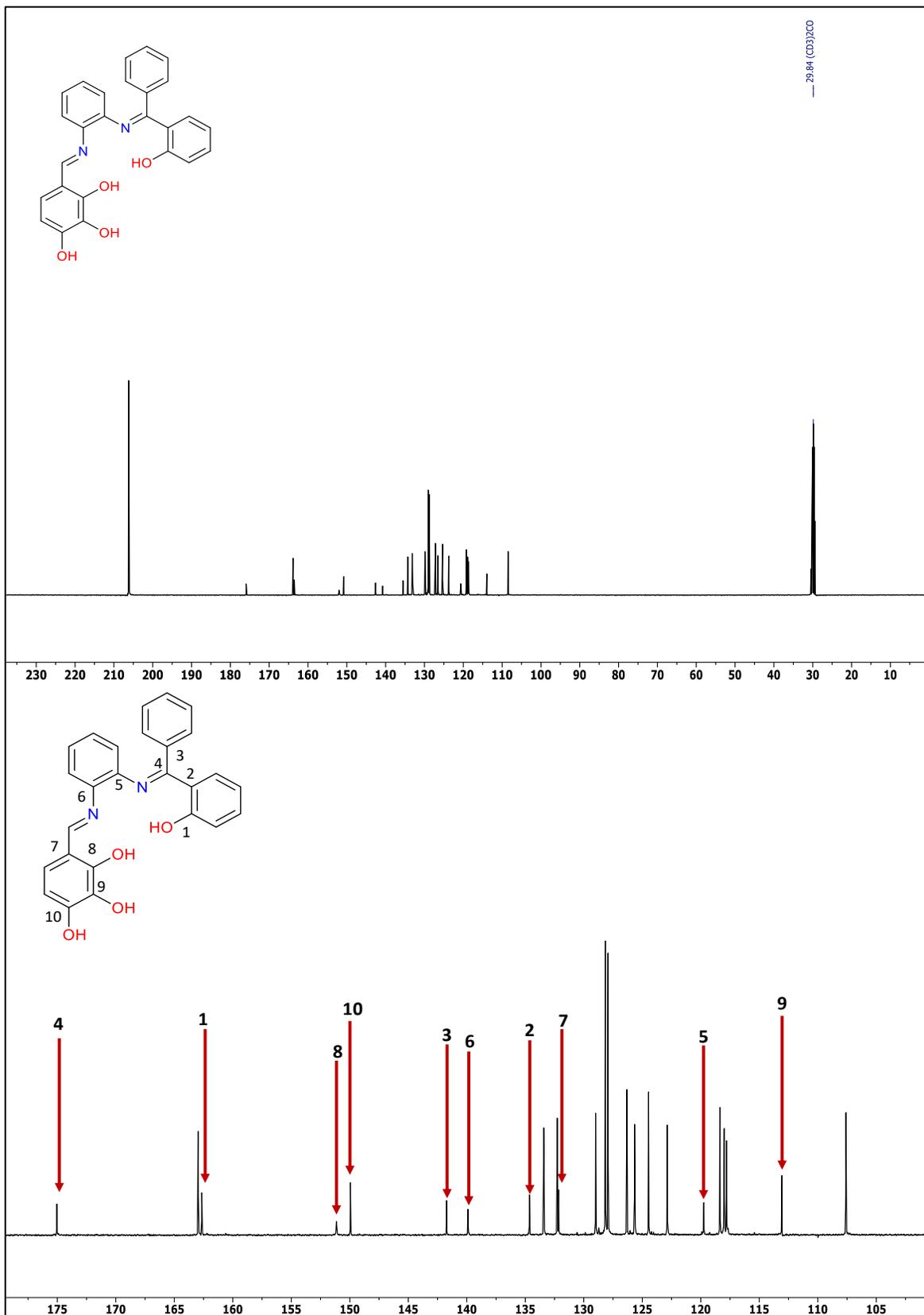
7. Apéndice

Espectro de ^1H RMN (400 MHz, Acetona- d_6) del ligante 1.



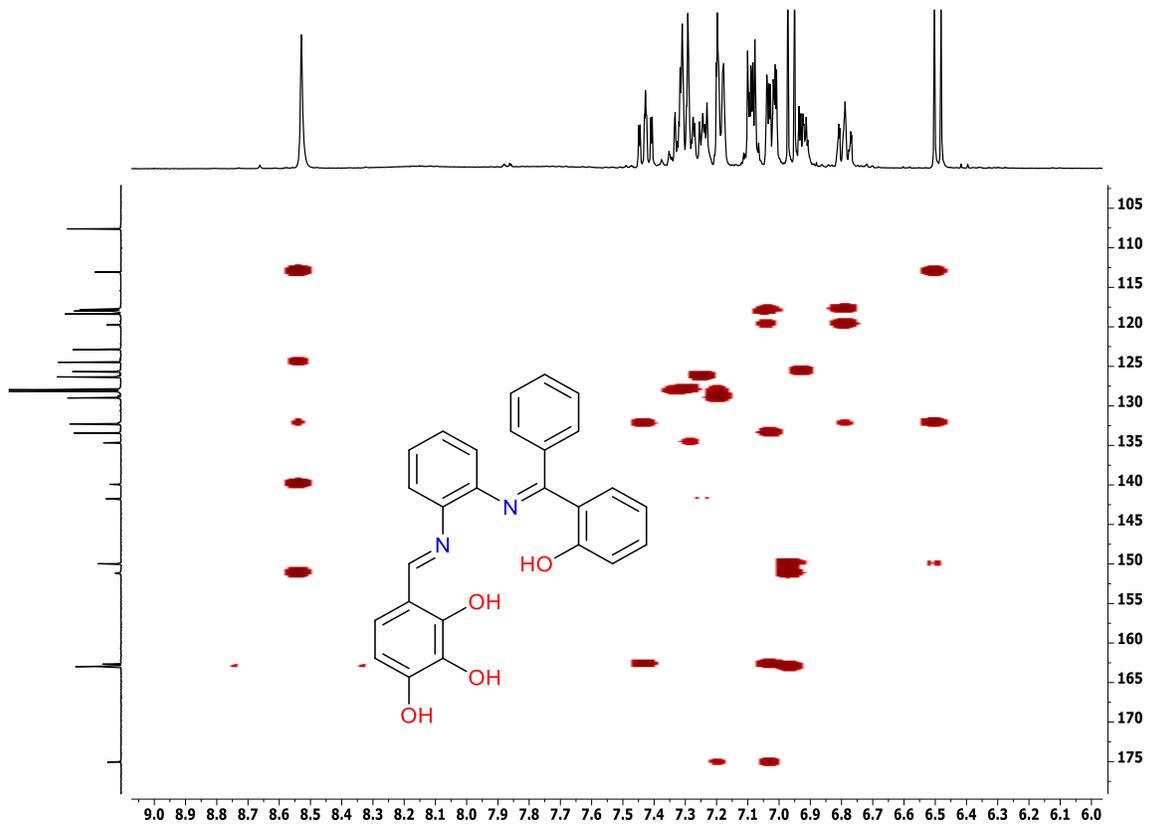


Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del ligante 1



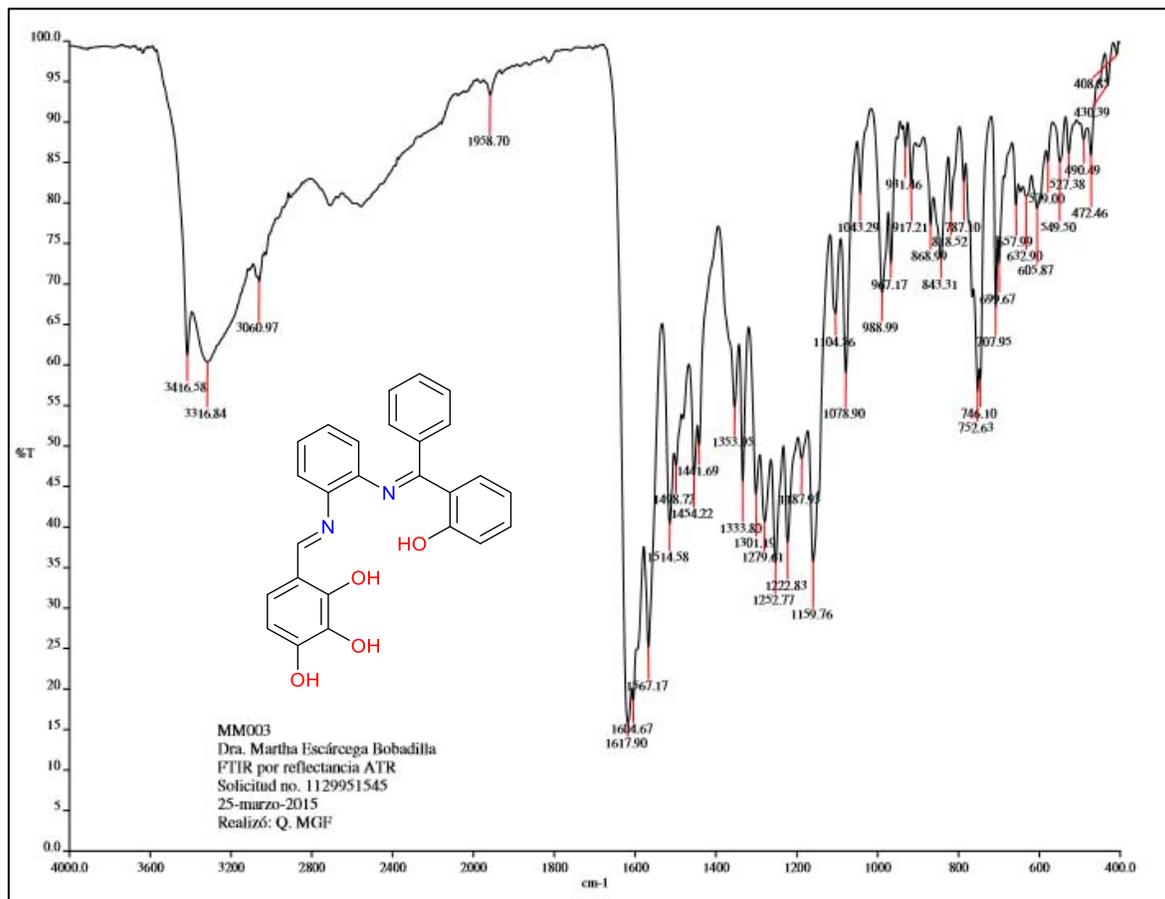


Espectro tipo HMBC del ligante 1



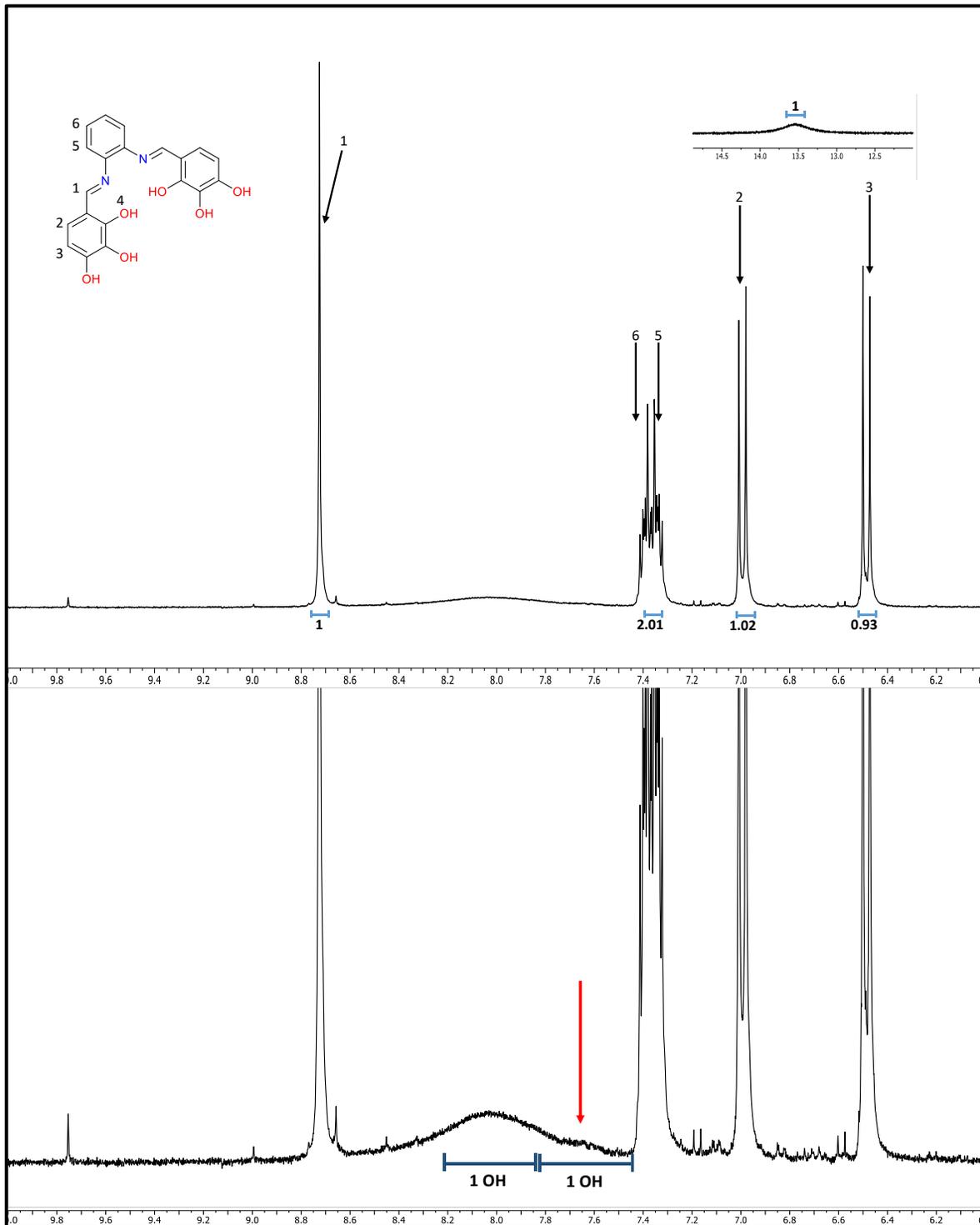


Espectro de IR del ligante 1



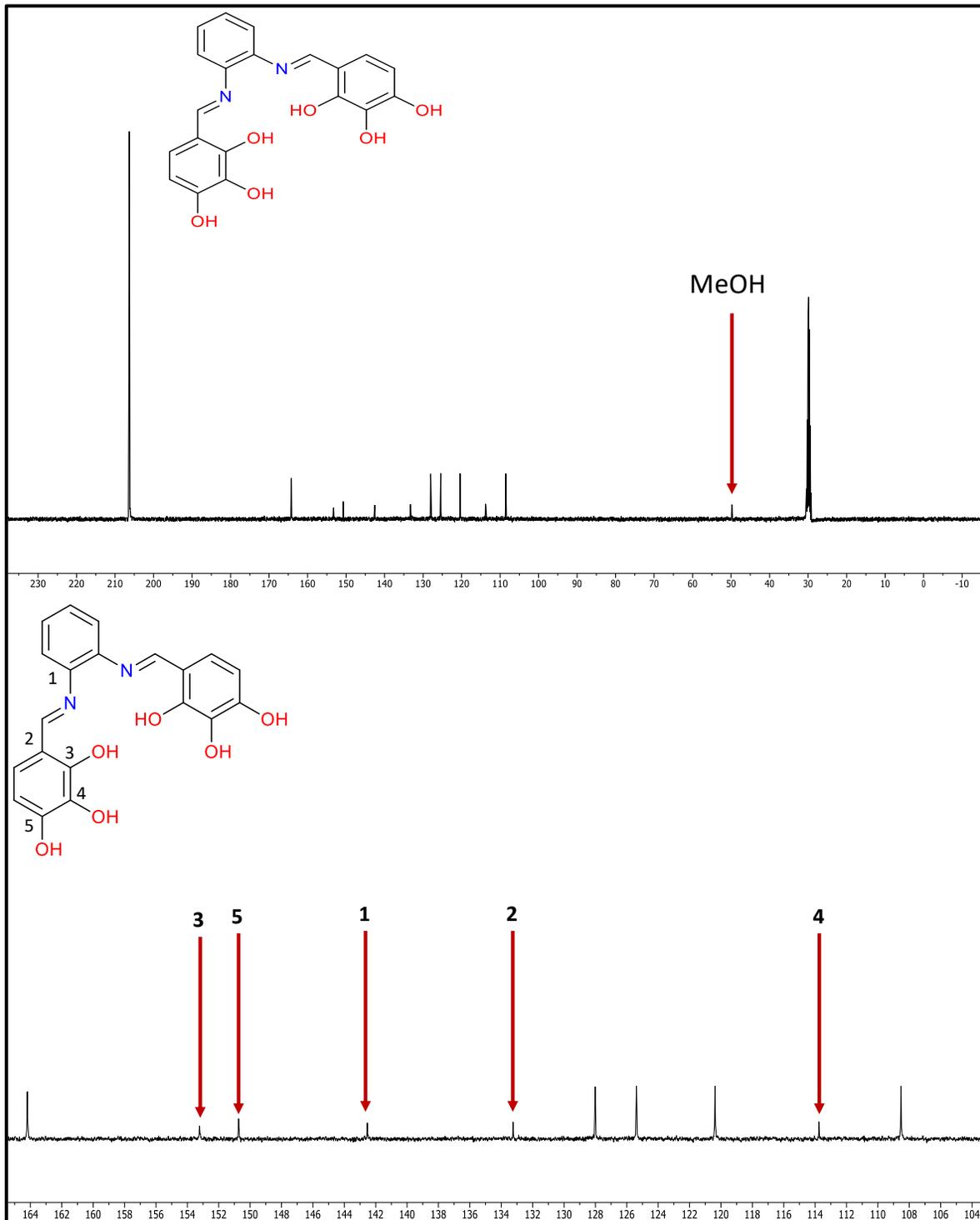


Espectro de ^1H RMN (400 MHz, Acetona- d_6) del ligante 2.



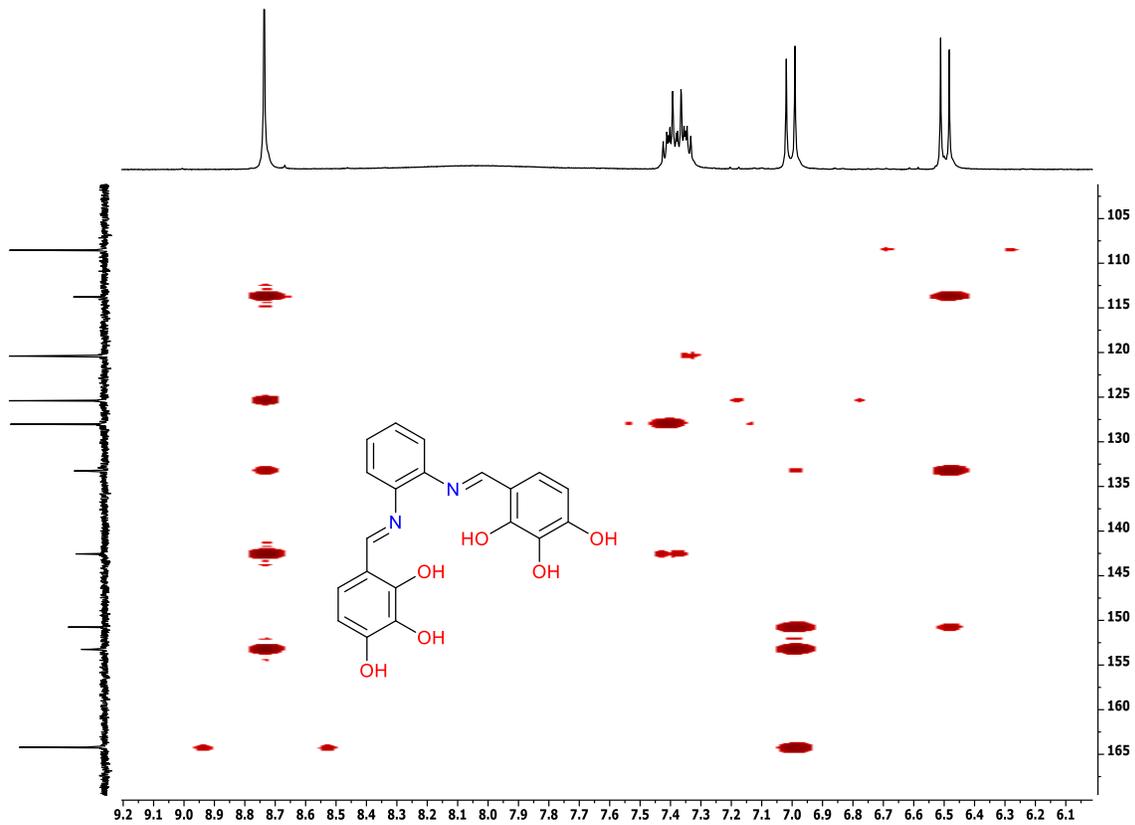


Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del ligante 2



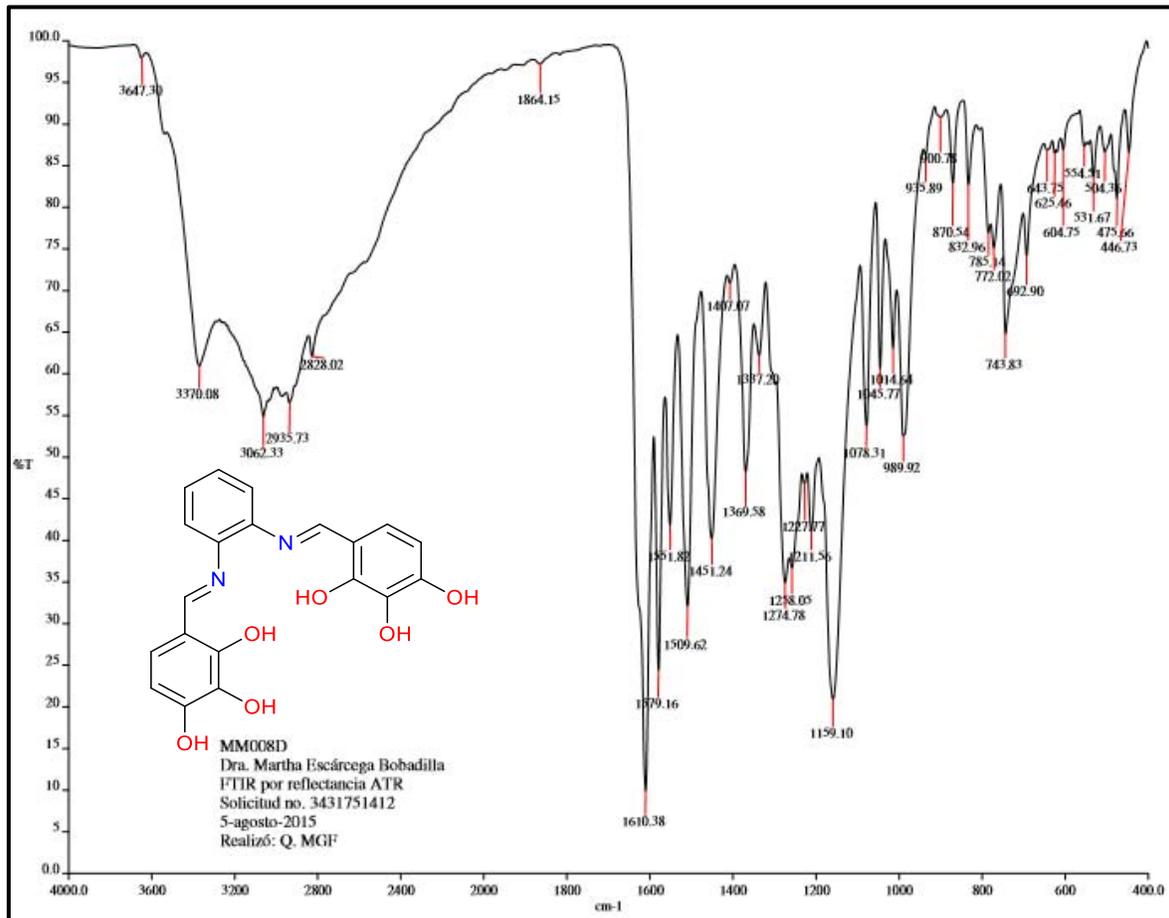


Espectro tipo HMBC del ligante 2



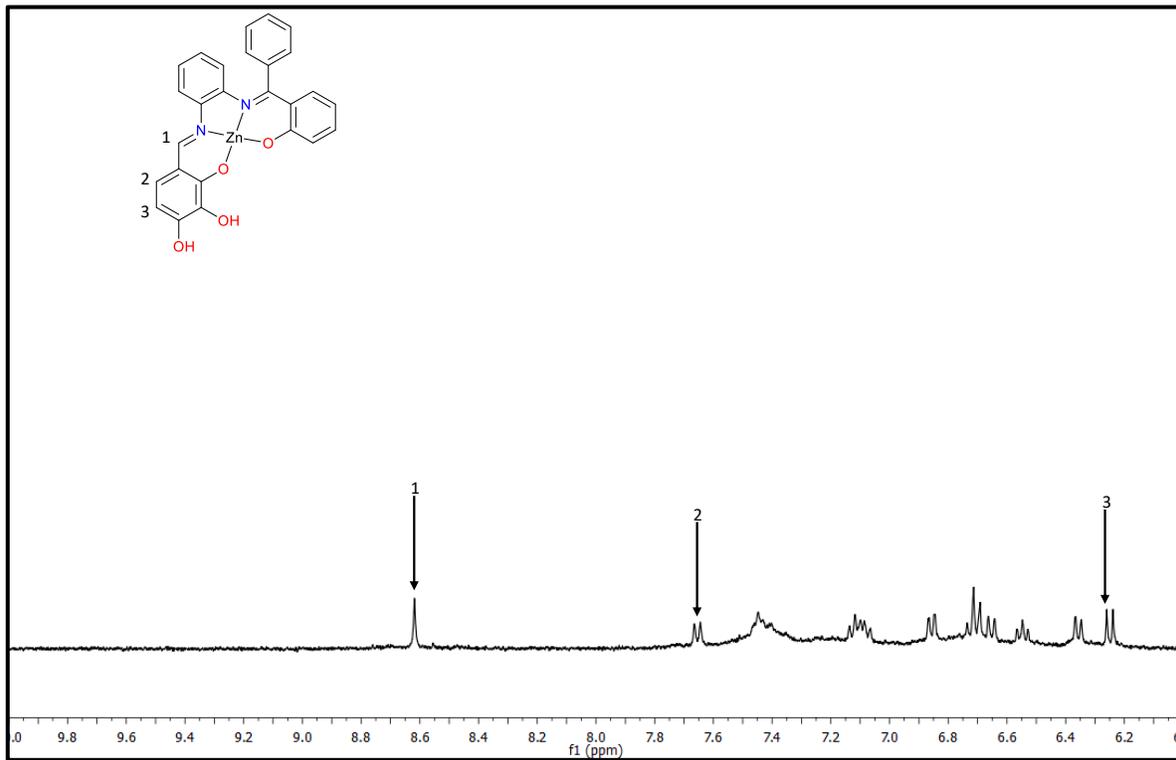


Espectro de IR del ligante 2



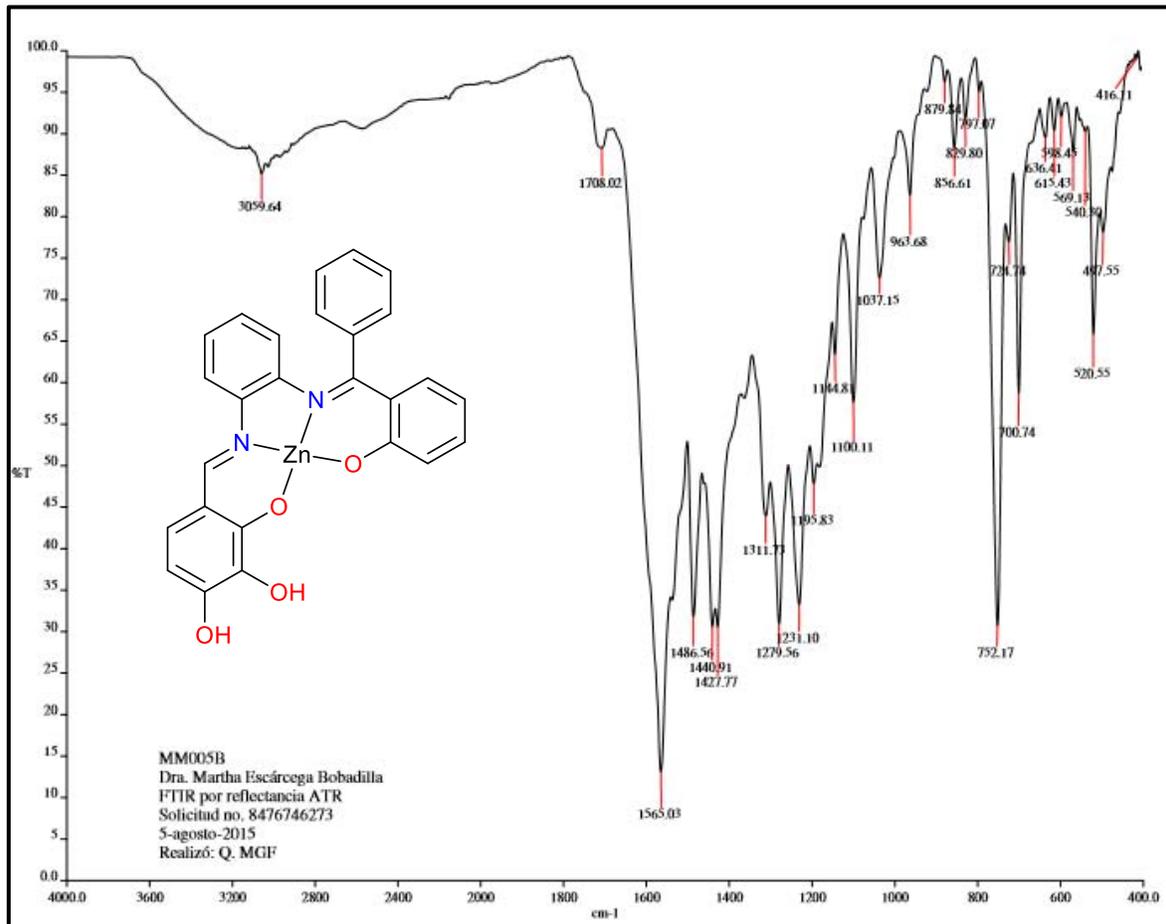


Espectro de ^1H RMN del complejo 3



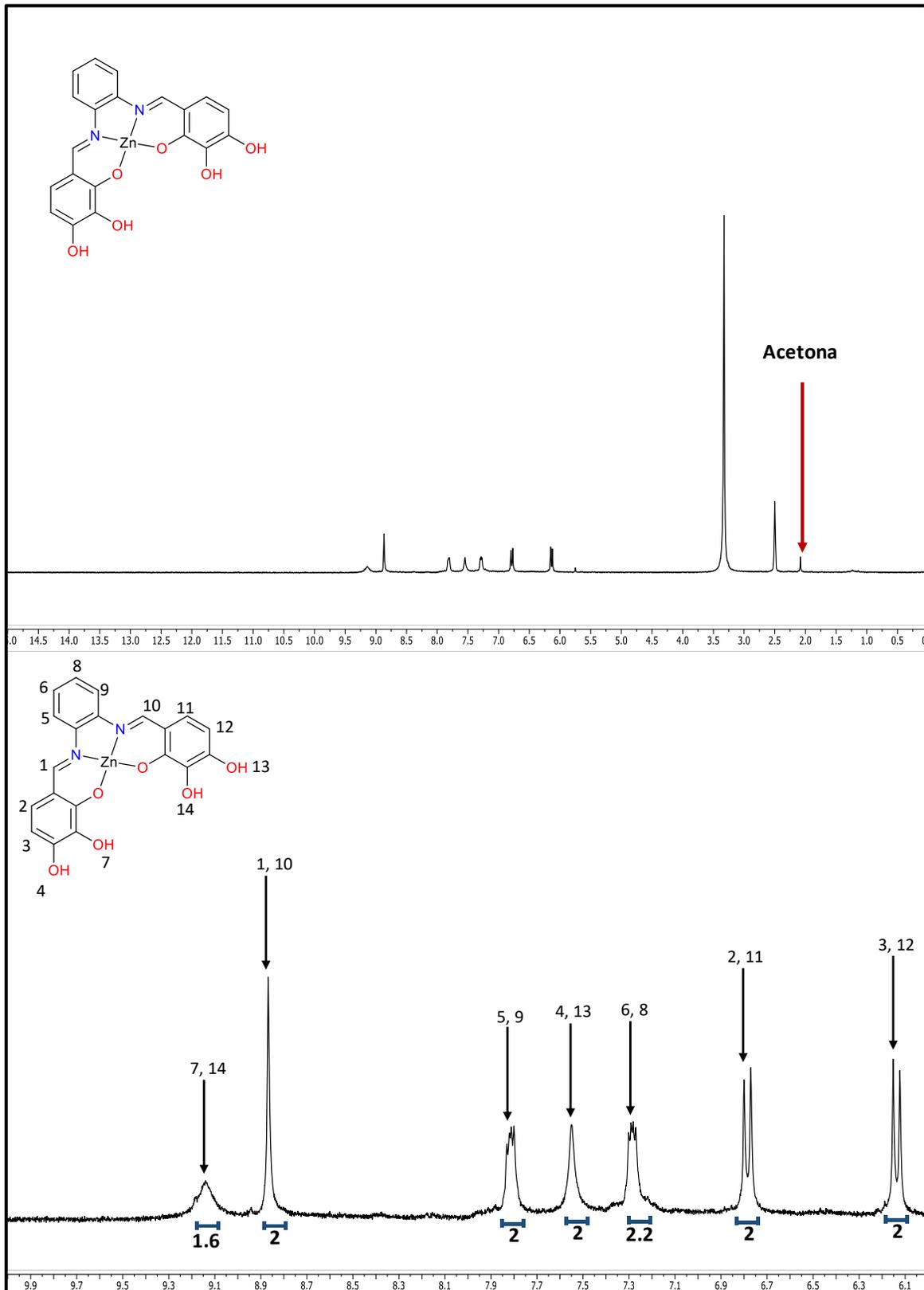


Espectro de IR del complejo 3



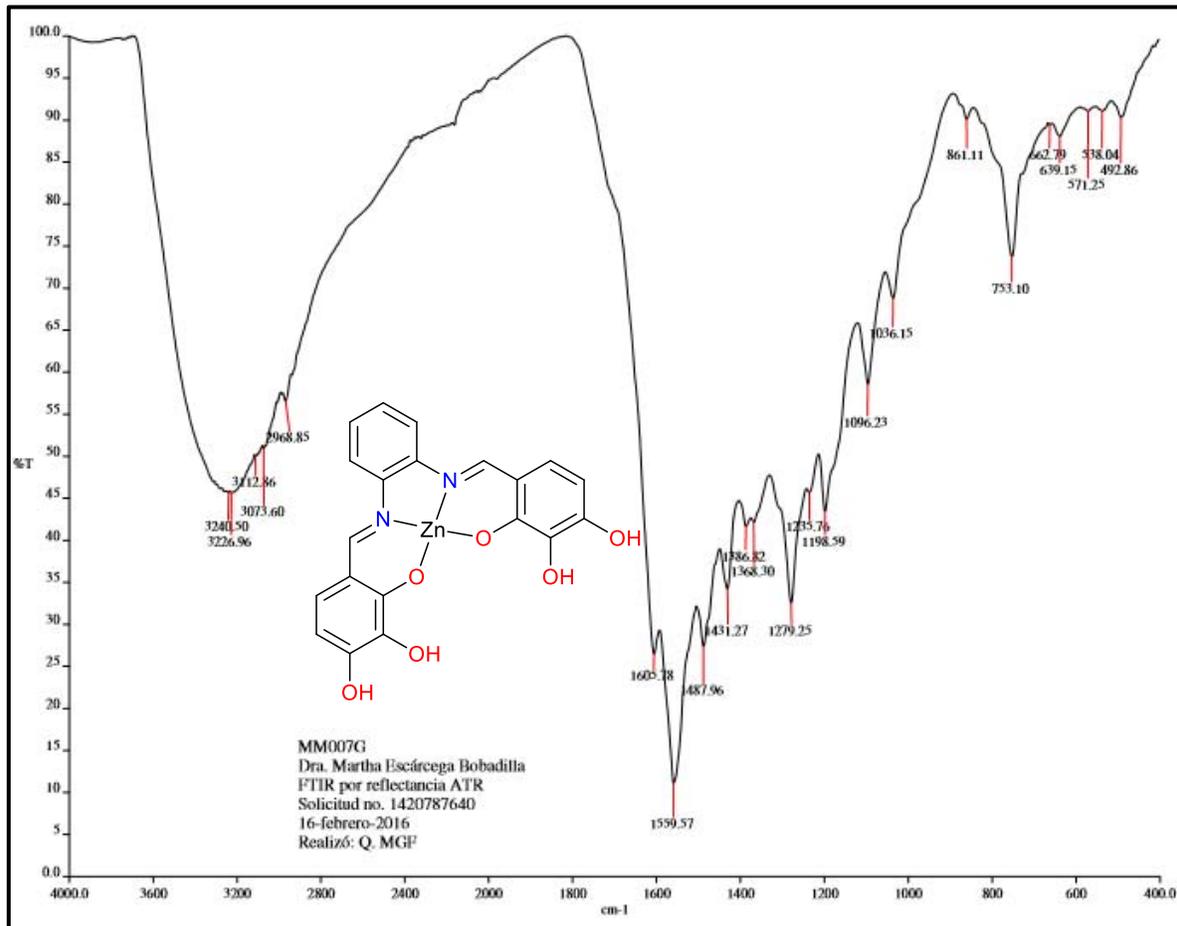


Espectro de ^1H RMN del complejo 4





Espectro de IR del complejo 4



MM007G
Dra. Martha Escárcega Bobadilla
FTIR por reflectancia ATR
Solicitud no. 1420787640
16-febrero-2016
Realizó: Q. MGF