



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE NANOMATERIALES HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO/NI-SALFEN PARA ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE
SUPRAMOLECULAR**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA

PAULINA HERNÁNDEZ PACHECO



CDMX

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

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

VOCAL: **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 207, 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 (S):

Paulina Hernández Pacheco

Agradecimientos

A la Dra. Martha Escárcega y al Dr. Gustavo Zelada por la guía y apoyo que me han brindado, tanto como profesores, investigadores y personas, ya que han sido fundamentales para mi formación académica y profesional, al igual que por ser proveedores de un ambiente de trabajo amigable y comprensivo.

A mis padres, Ruth y Eduardo, y amigos que han estado para mí durante toda esta aventura.

A mis mascotas, Canelito, Sonja, Katze, Koshka, Dobby y Mini, S por el amor y apoyo incondicional.

Al subprograma 127 “Formación Básica en Investigación”, por la oportunidad de formar parte y experimentar el mundo laboral de una manera guiada y amigable.

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IN201220 y Ciencia Básica SEP-CONACYT 283975.

ÍNDICE

I	ABREVIATURAS	6
II	ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS	10
1.	ANTECEDENTES	12
1.1	QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	12
1.2	AUTOENSAMBLAJE	13
1.3	COMPUESTOS TIPO NI-SALFEN	15
1.4	GRAFENO	16
1.5	ÓXIDO DE GRAFENO Y EOGO	17
1.6	ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR	19
1.7	NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA	20
2.	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GENERAL	23
2.2	OBJETIVOS PARTICULARES	23
3.	SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
3.1	GENERALIDADES	24
3.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO NI-SALFEN (1)	24
3.3	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO/ NI-SALFEN (2)	25
3.4	ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR	25
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1	GENERALIDADES	27
4.2	SÍNTESIS DEL COMPLEJO NI-SALFEN (1)	27

4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL HÍBRIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO/ Ni-SALFEN (2)	28
4.4 ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR	28
4.4.1 ESTUDIOS UTILIZANDO PY COMO TITULANTE.	29
4.4.2 ESTUDIOS UTILIZANDO BIPY1 COMO TITULANTE	31
4.4.3 ESTUDIOS UTILIZANDO BIPY2 COMO TITULANTE	34
4.4.4 ESTUDIOS UTILIZANDO BIPY3 COMO TITULANTE	36
4.4.5 ESTUDIO UTILIZANDO BIPY4 COMO TITULANTE	39
5. <u>CONCLUSIONES</u>	<u>42</u>
<u>II ANEXO</u>	<u>43</u>

I Abreviaturas

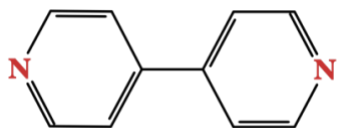
A.C.	Antes de Cristo
Abs	Absorbancia
arom	Aromático
Bipy1	4,4'-bipiridina
Bipy2	1,2-di(piridin-4-il)etano
Bipy3	1,3-di(piridin-4-il)propano
Bipy4	(<i>E</i>)-1,2-di(piridin-4-il)etano
CDC	Química de Constitución Dinámica (Chemistry of Dynamic Constitution)
CDSA	Autoensamblaje por interacciones de coordinación (Coordination Driven Self-assembly)
cm	Centímetros
δ	Desplazamiento químico
d	Doblete
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
dd	Doble de doble
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMSO-d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
EDS	Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EOGO	Grafeno Oxidado por las Orillas (Edge Oxidized Graphene Oxide)
eq	Equivalentes
ESI	Ionización por Electrospray (Electro-Spray Ionization)
eV	Electrón Volts
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared spectroscopy)
G	Especie huésped
g	gramos
GO	Óxido de Grafeno (Graphene Oxide)
h	Horas

H	Especie anfitrión
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
ITC	Calorimetría de titulación isotérmica (Isothermal Titration Calorimetry)
J	Constante de acoplamiento
L	Litros
m	Multiplete
MeOH	Metanol
mg	miligramos
MHz	Megahertz
mmol	milimol
MS	Espectrometría de Masas (Mass Spectrometry)
m/z	Relación masa/carga
Ni(OAc)₂·4H₂O	Acetato de níquel tetrahidratado
nm	nanómetros
NNI	Iniciativa Nacional de Nanotecnología (Nanotechnology National Initiative)
ppm	Partes por millón
Py	Piridina
q	Quintuplete
QTOF	Tiempo de vuelo con cuadrupolo (Quadrupole Time Of Flight)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RX	Rayos X
s	Singlete
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
st	Estiramiento
SXRD	Difracción de Rayos X de Monocristal (Single cristal X-Ray Diffraction)
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
u.a.	Unidades Arbitrarias
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria

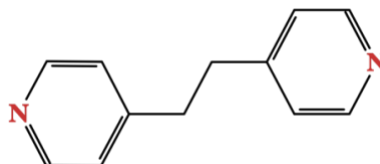
UV	Región del ultravioleta en el espectro de radiación electromagnética
Vis	Región de lo visible en el espectro de radiación electromagnética
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔH	Cambio en la entalpía
ΔS	Cambio en la entropía
λ	Longitud de onda
λ_{\max}	Longitud de onda del máximo de absorbancia
μL	Microlitros
μm	micrómetros
ν	Número de onda
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius

II Estructuras de compuestos

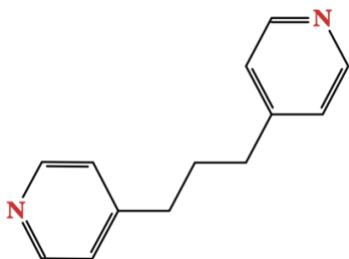
Bipy1
4,4'-bipiridina



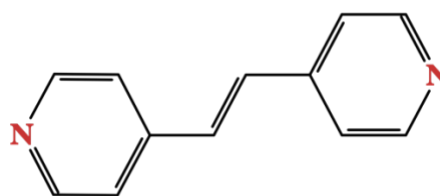
Bipy2
1,2-di(piridin-4-il)etano



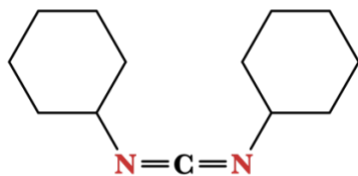
Bipy3
1,3-di(piridin-4-il)propano



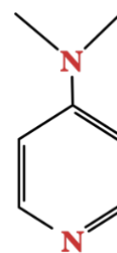
Bipy4
(E)-1,2-di(piridin-4-il)eteno



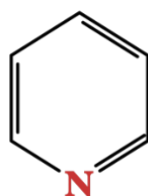
DCC
N,N'-diciclohexilcarbodiimida



DMAP
4-dimetilaminopiridina



Py
Piridina



1. Antecedentes

1.1 Química Supramolecular

Es difícil de señalar una fecha precisa en la que esta área de la química tuvo su inicio, sin embargo, el término fue utilizado por primera vez en dos publicaciones en el año 1978^[1]; consolidándose como una rama de la química en el año 1987, cuando tres investigadores, Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn y Charles J. Pedersen, fueron galardonados con el Premio Nobel de Química debido al “Desarrollo y uso de moléculas con interacciones de alta selectividad específicas a su estructura”^[1,2]. Específicamente, por sintetizar moléculas que imitan procesos biológicos importantes mediante moléculas que pueden identificarse entre ellas. Este no ha sido el único Premio Nobel que ha sido otorgado debido a una investigación en esta área, en el año 2016 se le otorgó este premio a Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart y Bernard L. Feringa debido a su “diseño y producción de máquinas moleculares”^[3], estas máquinas llevaban a cabo movimientos controlados al suministrárseles energía.

La química supramolecular ha sido definida como “La química más allá de la molécula” por el mismo Lehn, ya que tiene como objetivo diseñar y utilizar sistemas químicos funcionales basados en componentes moleculares que se mantienen unidos mediante fuerzas intermoleculares^[1]. Estos sistemas químicos estructurados tienen las características de ser discretos y bien definidos^[3].

Esta se considera como una disciplina multidisciplinaria e interdisciplinaria debido a que se constituye por muchas otras, como química orgánica, fisicoquímica, química de coordinación, química de los polímeros, ciencias biológicas, etc^[1,2].

Las entidades supramoleculares tienen la capacidad de llevar a cabo cambios continuos en su constitución, los cuales pueden ser internos, mediante el rearrreglo de sus componentes por las modificaciones en su conectividad; o externos, al intercambiar, adicionar o eliminar componentes. Por esto es por lo que se considera que estas entidades tienen una Química de Constitución Dinámica (CDC por sus siglas en inglés)^[4]; esto significa que estas entidades tienen características adaptativas, lo cual les da la propiedad de tener reacciones estímulo-respuesta, implicando que se pueden diseñar para realizar diversas funciones y tareas.

A lo largo de los años, esta rama de la química se ha explorado en múltiples áreas, algunos ejemplos de estas son: máquinas moleculares, sensores moleculares, absorción de gases, nanoreactores, catálisis química, sistema de entrega y diseño de fármacos, ingeniería del estado sólido, ciencias de

¹. Lehn, J.-M. (2017). Supramolecular chemistry: Where from? Where to?. *Chemical Society Reviews*, 46(9), 2378-2379.

². Huang, F., & Anslyn, E. V. (2015). Introduction: Supramolecular Chemistry. *Chemical Reviews*, 115(15), 6999-7000.

³. Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2016. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/press-release/>

⁴. Lehn, J.-M. (2009). Towards Complex Matter: Supramolecular Chemistry and Self-organization. *European Review*, 17(02), 263.

los materiales. Debido a la flexibilidad que ha demostrado tener esta disciplina, esta provee a la comunidad científica de una tierra fértil para el desarrollo de la creatividad y tecnología ^[1, 5].

1.2 Autoensamblaje

En los sistemas supramoleculares, cada molécula puede ser visualizada como un bloque de construcción que se une a otros mediante fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones electrostáticas, enlaces de coordinación, efectos hidrofóbicos, etc.) con el fin de crear estructuras complejas y ordenadas. Esto sucede de manera espontánea, autónoma, cooperativa y reversible, con el fin de formar la estructura más adecuada según los parámetros cinéticos y termodinámicos; a este proceso se le conoce como autoensamblaje ^[1, 6, 7].

Este proceso consta de 3 fases principales (figura 1) ^[4]:

1. El reconocimiento molecular para la unión selectiva de los componentes básicos.
2. El crecimiento de la estructura mediante la unión consecuyente y jerarquizada de múltiples componentes a la vez.
3. El proceso de finalización, el cual requiere de una señal dentro del diseño estructural que indique que el proceso se ha completado.

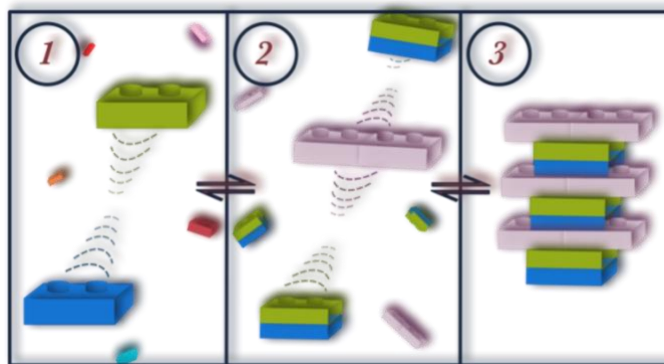


Figura 1. Ilustración de las fases principales en el proceso de autoensamblaje. 1) Reconocimiento molecular; 2) Unión consecuyente y jerarquizada de múltiples componentes de manera simultánea; 3) Finalización.

Las interacciones intermoleculares son considerablemente más débiles que las covalentes, sin embargo, la suma de ellas es suficiente para formar estructuras supramoleculares; algunas de estas fuerzas proveen de una mayor estabilidad al sistema que otras, lo cual le confiere la capacidad de armado jerárquico de estructuras, por lo que estas pueden ser diseñadas de forma premeditada ^[5].

El autoensamblaje en los materiales depende de las fluctuaciones y posiciones de las moléculas, lo anterior debido a movimientos aleatorios que están asociados a energía térmica; otra fuente de

⁵. Bhalla, V. (2018). Supramolecular Chemistry: From Molecule to Molecular Machines. Resonance, 23(3), 277-290.

⁶. Fialkowski, M., Bishop, K. J. M., Klajn, R., Smoukov, S. K., Campbell, C. J., & Grzybowski, B. A. (2006). Principles and Implementations of Dissipative (Dynamic) Self-Assembly. The Journal of Physical Chemistry B, 110(6), 2482-2496.

⁷. Dahman, Y. (2017). Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. 1ª ed. (207,228).

alteraciones de la energía térmica en el sistema es la formación o rompimientos de las interacciones supramoleculares, es por esto por lo que los cambios en las condiciones (temperatura, pH, humedad, radiación, incluso estímulos mecánicos) ayudan a iniciar la transición de una estructura a otra, lo cual le da al sistema la capacidad de adaptabilidad y reversibilidad ^[7,8].

El autoensamblaje puede clasificarse, con base en la descripción termodinámica de las estructuras resultantes, como estático y dinámico (figura 2); el primero implica que el sistema llegue a un estado de equilibrio, ya sea global o local, y que la estructura a la que se llega no disipe energía. Esto no significa que no requiere energía para formarse, si no que, al haberse formado la estructura, esta sea estable y, por lo tanto, ya no puede ser reconfigurada. Por otro lado, el autoensamblaje dinámico sucede cuando la estructura únicamente puede llevarse a cabo si el sistema disipa energía de manera continua y, dependiendo del flujo de energía que se le imponga, cambia la configuración de la estructura ^[7,9, 10].

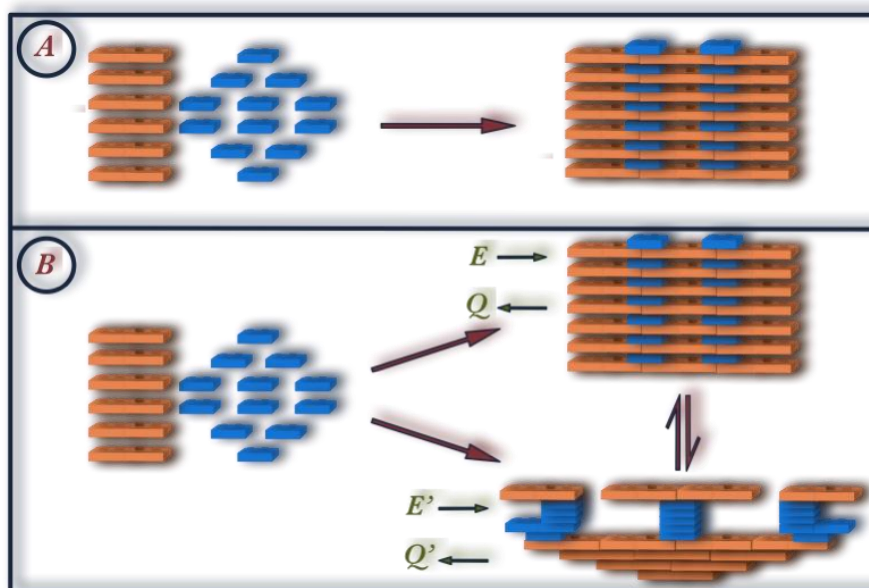


Figura 2. Representación gráfica del autoensamblaje A) Estático y B) Dinámico.

Una subcategoría del autoensamblaje es el que se lleva a cabo principalmente mediante enlaces de coordinación (CDSA por sus siglas en inglés, Coordination Driven Self-Assembly), esta clase de interacciones son altamente direccionales, reversibles y a pesar de ser de los más fuertes, son cinéticamente lábiles, lo que permite un proceso de autoensamblaje altamente selectivo y con una

⁸. Gagliardi, M., Pignatelli, F., & Mattoli, V. (2017). Time- and Solvent-Dependent Self-Assembly of Photochromic Crystallites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(43), 24245-24251.

⁹. Fialkowski, M., Bishop, K. J. M., Klajn, R., Smoukov, S. K., Campbell, C. J., & Grzybowski, B. A. (2006). Principles and Implementations of Dissipative (Dynamic) Self-Assembly. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(6), 2482-2496.

¹⁰. Subramani, K., & Ahmed, W. (2012). Self-Assembly of Proteins and Peptides and Their Applications in Bionanotechnology and Dentistry. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*, 209-224.

estructura dinámica ^[11, 12, 13]. Este acercamiento tiene varias ventajas sintéticas como: la naturaleza reversible del enlace, la existencia de un mecanismo de auto corrección, es decir, una reacción que se puede realizar en un paso, con lo que se obtienen buenos rendimientos mediante la reacción. La estructura final se encuentra definida por varios factores externos como la naturaleza del disolvente, pH, temperatura, el ambiente coordinante de los cationes metálicos y el impedimento estérico existente.

Las estructuras pequeñas se encuentran favorecidas por entropía, mientras que las estructuras más grandes se encuentran favorecidas por entalpía siendo la primera la que se encuentra favorecida. Sin embargo, al utilizar ligantes rígidos, los arreglos grandes se favorecen debido a una ganancia significativa de entalpía, que sobrecompensa la pérdida entrópica ^[14].

1.3 Compuestos tipo Ni-Salfen

Una de las estrategias más útiles para diseñar estructuras supramoleculares es el aprovechar la rigidez de los bloques de construcción, ya que de esa manera se limitan considerablemente las interacciones posibles durante el proceso de autoensamblaje y, por lo tanto, limita las estructuras en competencia. Otros factores para considerar son la complementariedad geométrica y simétrica de los bloques de construcción ^[15].

En este tipo de complejos (figura 3) el ligante tipo salfen es rígido e impone una estructura plana cuadrada al complejo debido a la cavidad de tipo N_2O_2 que forma alrededor del centro metálico de Ni (II). Lo anterior significa que se dejan disponibles sitios de coordinación axiales que pueden ser utilizados para interactuar con bases de Lewis (mediante interacciones de coordinación, coulombicas, etc.) o incluso para formar estructuras autoensambladas mediante la interacción del centro metálico y átomos de oxígeno de la zona N_2O_2 de otros complejos. Debido a que el ligante también está compuesto por sistemas π -conjugados, el sistema es capaz de llevar a cabo interacciones de tipo π - π . Aunado a lo anterior, también existe la posibilidad de una funcionalización diseñada en el grupo arilo ^[16,17].

¹¹. Northrop, B. H., Yang, H.-B., & Stang, P. J. (2008). Coordination-driven self-assembly of functionalized supramolecular metallacycles. *Chemical Communications*, (45), 5896.

¹². Northrop, B. H., Zheng, Y.-R., Chi, K.-W., & Stang, P. J. (2009). Self-Organization in Coordination-Driven Self-Assembly. *Accounts of Chemical Research*, 42(10), 1554-1563.

¹³. Mallis, C. S., Saha, M. L., Stang, P. J., & Russell, D. H. (2019). Topological Characterization of Coordination-Driven Self-assembly Complexes: Applications of Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 30, 1654-1662.

¹⁴. Bhat, I. A., Zangrando, E., & Mukherjee, P. S. (2019). Coordination-Driven Self-Assembly of Discrete Molecular Nanotubular Architectures. *Inorganic Chemistry*, 58(16), 11172-11179.

¹⁵. Swiegers, G. F., Balakrishnan, S., & Huang, J. (2016). Assemblies and Self-Assembly. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.

¹⁶. Whiteoak, C. J., Salassa, G., & Kleij, A. W. (2012). Recent advances with π -conjugated salen systems. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 622-631.

¹⁷. Zelada-Guillén, G. A., Cuéllar-Sánchez, A. B., Romero-Ávila, M., & Escárcega-Bobadilla, M. V. (2019). Synthesis of a Novel Zn-Salphen Building Block and Its Acrylic Terpolymer Counterparts as Tunable Supramolecular Recognition Systems. *Molecules*, 24(12), 2245.

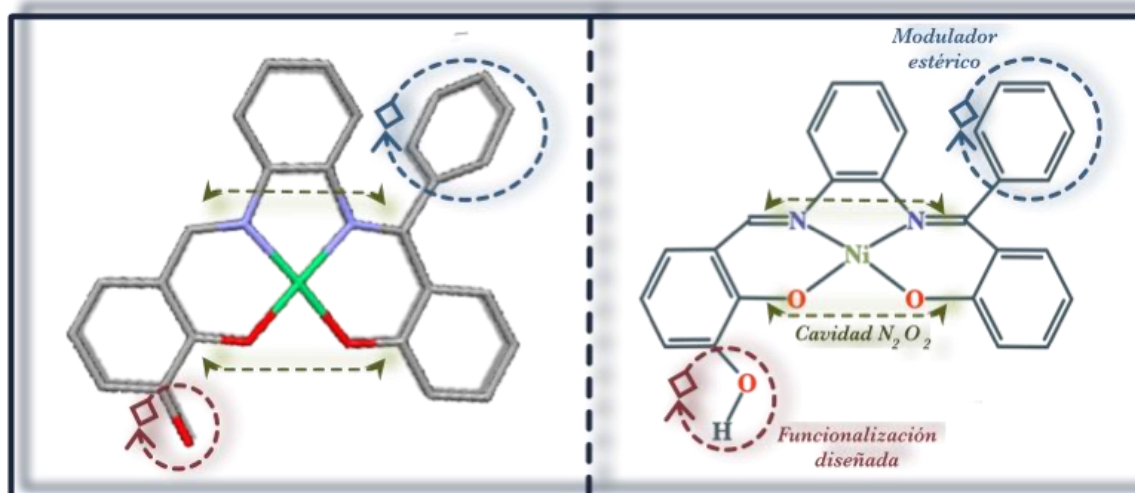


Figura 3. Estructura del complejo Ni-Salphen utilizado (derecha). Imagen de rayos X del complejo sintetizado (izquierda).

Es debido a las características físicas y químicas ya mencionadas de estos complejos, que se han dado a conocer por su gran utilidad como bloques de construcción en la química supramolecular, y se ha facilitado su aplicación en diferentes áreas. Algunos ejemplos de estos son quimiosensores, fotoemisores orgánicos en el área de optoelectrónica, catalizadores, agentes anticancerígenos, genosensores, almacenadores de energía pseudocapacitivos, etc ^[17,18, 19, 20, 21,22].

1.4 Grafeno

El término “grafeno” se origina debido al estudio de la intercalación de compuestos en el material predecesor, grafito, el cual es una forma del grafeno que se encuentra en la naturaleza de manera tridimensional. Según cálculos teóricos, los cristales bidimensionales de grafeno se consideraban inestables termodinámicamente, sin embargo, esto fue desacreditado en 2004 por los físicos de la Universidad de Manchester, Geim y Novoselov, por lo que fueron galardonados con el Premio

¹⁸. Deng, F., Li, X., Ding, F., Niu, B., & Li, J. (2018). Pseudocapacitive Energy Storage in Schiff Base Polymer with Salphen-Type Ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(10), 5325–5333.

¹⁹. Alfaihi, M. Y., Zein, M. A.-E., Shati, A. A., Alshehri, M. A., Elbehairi, S. E. I., Hafez, H. S. & Elshaarawy, R. F. M. (2019). Synthesis, photophysical behavior and biomolecular reactivity of new triphenylphosphonium-based Pd(II)salphen as new anticancer candidates. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 385, 112083.

²⁰. Mazlan, N. F., Tang, L. L., Karim, N. H. A., Heng, L. Y., Jamaluddin, N. D., Yusof, N. Y. M., Quay, D. H. X., Khalid, B. Acrylic-based genosensor utilizing metal salphen labeling approach for reflectometric dengue virus detection. *Talanta*, 2019, 198, 358–370.

²¹. Kigoshi, S., Kanakawa, A., Kanaoka, S., Aoshima, S. Tetradentate schiff base ligand/MCl_n initiating systems for the controlled cationic polymerization of isobutyl vinyl ether: Effects of the ligand framework. *Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2019, 57(9), 989–996.

²². Zelada-Guillen, G. A., Hernandez-Pacheco, P., Romero-Avila, M., Cañas-Alonso, R. C., Flores-Alamo, M., & Escarcega-Bobadilla, M. V. (2020). Acrylic Polymers containing a Ni-Salphen Complex: An Approach to Supramolecular and Macromolecular Systems. *ChemPlusChem*, 85(12), 2546–2556.

Nobel de física en el año 2010. Este descubrimiento dio origen a un crecimiento exponencial en la investigación del grafeno ^[23].

El grafeno (figura 4A) es un alótropo del carbono conformado por carbonos de hibridación sp^2 que se encuentran orientados en una red con forma de panal de abeja que forman capas finas. Este material es considerado como el hidrocarburo aromático policíclico por excelencia. El grafeno tiene la anchura de un átomo, es ópticamente transparente, es un conductor eléctrico, flexible, además de que es el material más fuerte conocido y es bastante ligero. Los enlaces entre los carbonos y la deslocalización de los electrones de enlace a lo largo de la red bidimensional, son la razón principal por la que este material tiene propiedades interesantes; sin embargo, estos atributos únicamente los posee el grafeno con muy bajos niveles de defectos o totalmente sin defectos ^[23].

El grafeno se puede sintetizar a partir de grafito (figura 4B), el cual es abundante y barato, y puede ser producido a gran escala mediante la delaminación y fragmentación de grafito de múltiples capas al aplicársele fuerzas micromecánicas bajo condiciones favorables. A este proceso se le conoce como exfoliación del grafito. La primera demostración de este procedimiento se reportó en 2008 utilizando N-metil pirrolidina como medio, auxiliado por ultrasonificación; hasta la fecha se conocen varios métodos de exfoliación al igual que agentes exfoliantes ^[23].

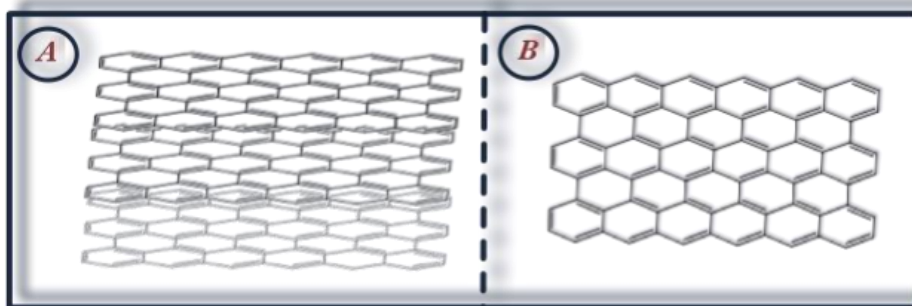


Figura 4. A) Representación estructural del grafito. B) Estructura del grafeno.

El mercado global del grafeno ha incrementado desde 2004 debido a sus aplicaciones en electrónica, semiconductores, baterías, entre otras, por lo que se desarrollan continuamente nuevos métodos para su producción a gran escala ^[23].

1.5 Óxido de grafeno y EOGO

El óxido de grafeno (figura 5A) (GO por sus siglas en inglés) no se encuentra en la naturaleza y su historia data de hace aproximadamente 150 años, cuando un químico británico de nombre Brodie lo llamó ácido grafitico u óxido de grafito. Fue hasta después de que surgiera la investigación sobre el grafeno en 2004 que se le comenzó a llamar óxido de grafeno ^[24].

²³. Kumar, C. V., & Pattammattel, A. (2017). Discovery of graphene and beyond. Introduction to Graphene, 1-15.

²⁴. Gao, W. (2015) Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. Springer. (2,61-70) ISBN978-3-319-15499-2.

El óxido de grafeno es una macromolécula carbonácea, no estequiométrica, que tiene la apariencia de una hoja bidimensional arrugada, hecha de carbono y con una cantidad de grupos epoxi, hidroxilo, carboxilo, cetona, éster e incluso lactol en sus planos basales y en su periferia; con un grosor de alrededor de un nanómetro y dimensiones laterales que van desde algunos nanómetros hasta varios micrómetros. Existen diferencias estructurales en estas especies y, estas variaciones, dependen del método de síntesis utilizado. Estos métodos, en general, involucran condiciones oxidativas muy agresivas, creando a su vez varios defectos en la estructura de carbón sp^2 , los cuales son prácticamente imposibles de arreglar. La mezcla de carbonos sp^2 y sp^3 en su estructura, hace que el óxido de grafeno sea corrugado, anfifílico y fluorescente, mientras que las entidades oxigenadas son responsables de que sea un material higroscópico y dispersable en agua, al igual que le confiere su reactividad química. Algunas otras de las propiedades de este material son su labilidad y su capacidad como conductor eléctrico^[25].

El EOGO (figura 5B) es, por sus siglas en inglés, óxido de grafeno oxidado por la periferia (Edge Oxidized Graphene Oxide), se produce mediante una oxidación más suave del grafeno, por lo que solo reacciona en su periferia, ya que en estas áreas es mucho más reactivo que en su plano basal^[25]. Al estar oxidado únicamente en la periferia, la oxidación produce únicamente ácidos carboxílicos, los cuales pueden utilizarse para su posterior funcionalización, mientras que el sistema conjugado del grafeno se conserva en la parte central, ayudando así a sus mantener sus propiedades conductoras, ópticas, térmicas, etc.

La facilidad para funcionalizar estas macromoléculas les confiere una enorme versatilidad en sus aplicaciones, unas de las más predominantes son como nanoobjetos inteligentes, materiales interactivos en el área de sensores, diagnósticos, etc. Este grupo de investigación ha estudiado la respuesta al pH de un material formado por óxido de grafeno ingertado con poli-DEAEMA y como esta respuesta puede ser alterada por el grado de funcionalización del óxido de grafeno^[26].

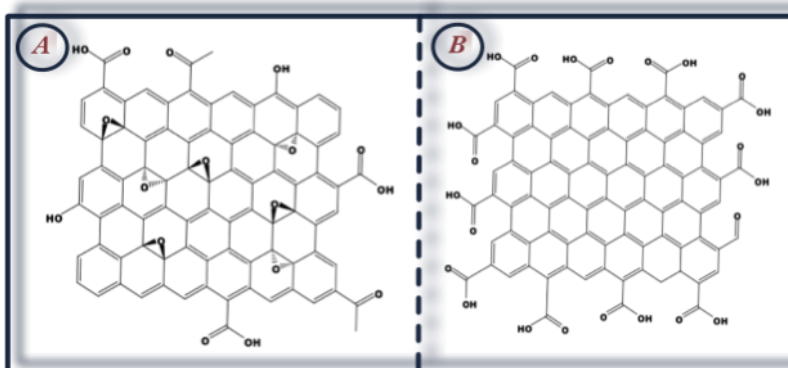


Figura 5. A) Representación estructural del GO. B) Estructura del EOGO.

25. Park, J., Kim, Y. S., Sung, S. J., Kim, T., & Park, C. R. (2017). Highly dispersible edge-selectively oxidized graphene with improved electrical performance. *Nanoscale*, 9(4), 1699–1708.

26. Noriega-Navarro, R., Castro-Medina, J., Escárcega-Bobadilla, M. V., & Zelada-Guillén, G. A. (2020). Control of pH-Responsiveness in Graphene Oxide Grafted with Poly-DEAEMA via Tailored Functionalization. *Nanomaterials*, 10(4), 614.

1.6 Estudios de autoensamblaje supramolecular

Uno de los principales problemas en la química supramolecular es el análisis cuantitativo de las interacciones intermoleculares de interés, y una de las maneras más asequibles para hacerlo es mediante el método de titulaciones supramoleculares. En estas el titulante, también conocido como huésped, se adiciona gradualmente al sistema (que está compuesto del titulado, también conocido como anfitrión), mientras se monitorea alguna propiedad física que se vea afectada por la interacción del huésped con el anfitrión (figura 6). Algunas de las interacciones que se monitorean con facilidad son: su resonancia química específica, mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN); el cambio en la energía calorífica, mediante una Titulación Calorimétrica Isotérmica (ITC por sus siglas en inglés); mediante bandas de absorción, mediante espectroscopía UV-Vis; o bandas de emisión, mediante espectroscopía de fluorescencia^[5,27].

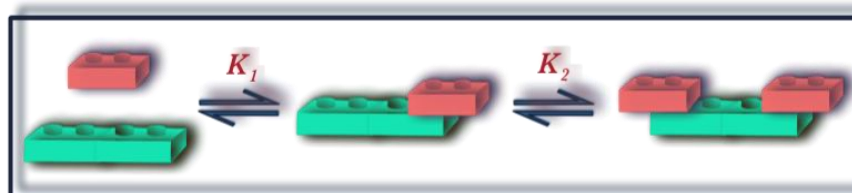


Figura 6. Representación esquemática de las reacciones de asociación para la interacción 1:2 entre el anfitrión y el huésped

Con los instrumentos modernos de RMN es posible obtener espectros de buena calidad al utilizar concentraciones de hasta 10^{-4} mol/L, por lo que esta técnica es útil para constantes de asociación mayores de 10^6 L/mol (considerando un sistema 1:1). El factor que limita esta técnica, para los fines de una titulación supramolecular, es si el sistema lleva a cabo una asociación rápida o lenta bajo las condiciones de trabajo^[25].

El segundo método más común para llevar a cabo una titulación supramolecular es el de espectroscopía UV-vis, ya que con un buen cromóforo se pueden utilizar concentración de hasta 10^{-7} mol/L, por lo que se pueden determinar constantes de asociación de hasta 10^9 L/mol (considerando un sistema 1:1); de igual manera se debe de considerar que con la concentración seleccionada se obtengan absorbancias que concuerden con lo indicado por la Ley de Lambert-Beer para la longitud de onda analizada. Adicionalmente es preferible que el huésped añadido no absorba radiación en la región de interés, ya que de esa manera se simplifica el sistema considerablemente^[25].

La tercera opción más popular y posiblemente la más sensible es la técnica de fluorescencia, ya que con esta se pueden utilizar concentraciones hasta nanomolares, por lo que es ideal para la determinación de constantes de asociación muy grandes. Por otro lado, las concentraciones utilizadas para esta técnica deben de ser relativamente bajas, con el fin de que la absorbancia a la longitud de onda de excitación de interés sea menor a 0.05, ya que arriba de esta concentración, la respuesta deja de tener una relación lineal de dependencia con la radiación absorbida. Esta técnica es particularmente útil cuando sólo una de las especies lleva a cabo una actividad fluorescente^[25].

²⁷. Thordarson, P. (2011). Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1305-1323.

Otra opción menos común es la de utilizar el método de calorimetría, la cual se basa en la medición del incremento de entalpía al adicionar el huésped al anfitrión. Esto se logra con un instrumento que mide el calor formado o absorbido (ITC), esta medición de calor se encuentra relacionada con el cambio de la entalpía por cada mol del compuesto formado. La ventaja de este método es que es sencillo calcular la energía libre de Gibbs (ΔG), la entropía (ΔS) y entalpía (ΔH) del sistema ^[25].

Al realizar estas titulaciones se obtiene una curva que se conoce como “isoterma de asociación”, este es un gráfico del cambio físico observado con respecto a la cantidad de huésped que se añade (figura 7); la información que se obtiene de estas curvas es la estequiometría de la reacción de asociación entre el anfitrión y el huésped, adicionalmente, los resultados de la titulación pueden tratarse mediante modelos matemáticos con el fin de obtener información termodinámica del sistema, como sus constantes de asociación, energía libre de Gibbs, entalpía y entropía ^[25, 28].

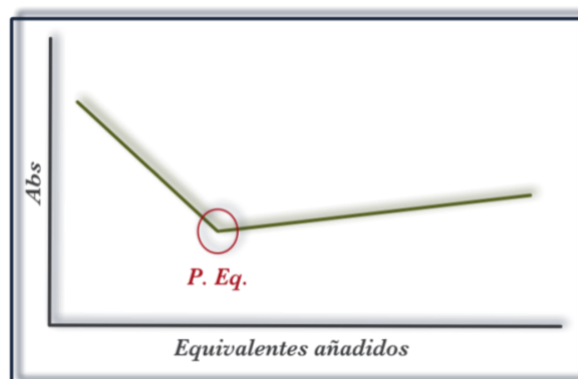


Figura 7. Esquema de una isoterma de asociación al utilizar espectroscopía UV-vis como método para monitorear las interacciones supramoleculares.

1.7 Nanociencia y nanotecnología

El prefijo “nano” proviene del prefijo griego que significa “enano” o algo muy pequeño y representa una mil millonésima parte de un metro (10^{-9} m); partiendo de esto, la nanociencia es el estudio de estructuras y moléculas en la escala de los nanómetros en un intervalo de entre 1 a 10^2 nm (Figura 8), para esto es que converge la física, la ciencia de materiales, la química y la biología; por otro lado, la nanotecnología es aquella que utiliza la nanociencia para aplicaciones prácticas al observar, armar, controlar y manipular la nanomateria. La Iniciativa Nacional de Nanotecnología de los Estados Unidos Americanos (NNI por sus siglas en inglés) define a la nanotecnología como una ciencia y tecnología que se conduce en la nanoescala, donde un fenómeno único permite aplicaciones novedosas en un amplio espectro de campos, desde química, física y biología, hasta medicina, ingeniería y electrónica. Esta definición sugiere la presencia de dos condiciones: la primera es que forme parte de la escala nanométrica, mientras que la segunda tiene que ver con que los avances sean novedosos, por lo que la ventaja debe de deberse a la nanoescala ^[29].

²⁸. Thordarson, P. *Bindfit*. Recuperado de: <http://supramolecular.org>

²⁹. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112.

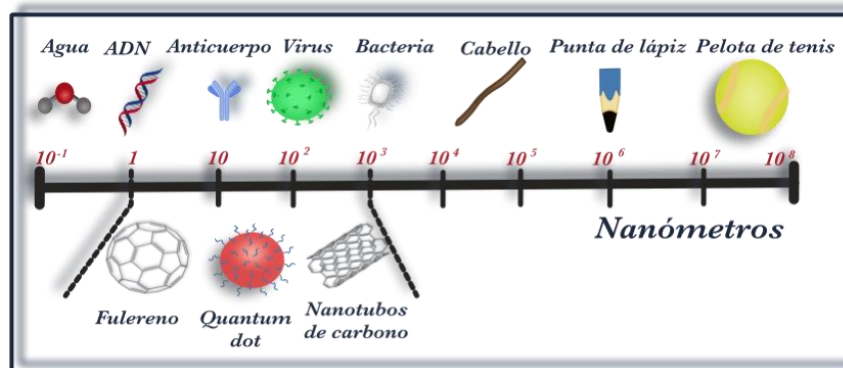


Figura 8. Esquema de la escala nanométrica.

El desarrollo de la nanociencia se puede rastrear hasta las épocas de los griegos, en el siglo V A.C., cuando los científicos de la época se preguntaban si la materia era continua y, por lo tanto, divisible infinitamente, o bien, si estaba compuesta de partículas pequeñas e indivisibles, a los que los científicos actualmente llaman átomos. El concepto de nanotecnología se introdujo en 1959 por el físico estadounidense Richard Feynman durante la junta anual de la Sociedad de Física Americana, lo que tuvo como consecuencia que la nanotecnología fuera reconocida formalmente como un área viable para la investigación ^[29,30].

La promesa y esencia de la nanociencia y la nanotecnología se basa en el hecho demostrado de que los materiales en la nanoescala tienen propiedades químicas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y ópticas que difieren considerablemente de las de los macromateriales. Estas diferencias hacen que las propiedades de los nanomateriales tengan mejores desempeños al utilizarse en aplicaciones similares ^[29].

Existen muchas razones específicas por las cuales se les ha dado gran importancia a la nanociencia y la nanotecnología; algunas de estas son las siguientes ^[29]:

- Debido a la capacidad de diseñar los materiales en nanoescala es posible alterar sus propiedades macroscópicas y microscópicas, como capacidad de carga, magnetización y punto de fusión, sin alterar su composición química.
- El desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología permite colocar nanodispositivos hechos por el hombre dentro de células vivientes, al igual que es posible hacer nuevos materiales mediante las características de autoensamblaje de la naturaleza.
- Los nanocomponentes tienen una relación grande de superficie/volumen, lo que los hace ideales para materiales compuestos, sistemas de reacción, sistemas de entrega de fármacos y almacenamiento de energía química.
- Los sistemas macroscópicos conformados por nanoestructuras pueden tener una densidad mucho mayor que los que se encuentran conformados por microestructuras; por lo cual pueden ser mejores conductores de la electricidad.

³⁰. Mansoori, G. A., Soelaiman, T. A. (2005). Nanotechnology- An Introduction for the Standards Community. *Journal of ASTM International*, 2(6), 1-22.

Lo anterior puede dar lugar a nuevos conceptos de dispositivos electrónicos, circuitos más pequeños y más rápidos, funciones más sofisticadas, y a una enorme capacidad de reducción en el consumo energético simultáneo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Llevar a cabo la síntesis del complejo Ni-Salfen y la del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/Ni-Salfen, caracterizarlos, y llevar a cabo los estudios de autoensamblaje supramolecular para conocer su estequiometría y constantes de asociación.

2.2 Objetivos Particulares

- ❖ Sintetizar y caracterizar el complejo Ni-Salfen funcionalizado para su posterior unión.
- ❖ Funcionalizar el EOGO con el complejo y caracterizar el nanomaterial resultante.
- ❖ Realizar los estudios de autoensamblaje mediante titulaciones supramoleculares de, tanto el complejo como el nanomaterial, utilizando como agentes titulantes una serie de compuestos heterocíclicos afines al centro metálico de Ni mediante titulaciones espectrofotométricas UV-Vis
- ❖ Conocer la estequiometría de estas reacciones y analizar los datos obtenidos mediante un modelo matemático tipo anfitrión/huésped para determinar la constante de asociación entre ellos.

3. Sección experimental

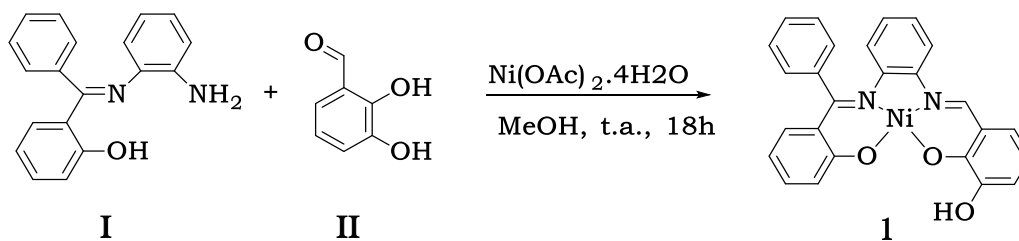
3.1 Generalidades

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales, exceptuando el reactivo **I**, el cual fue sintetizado por el equipo de trabajo siguiendo la metodología descrita en la literatura ^[31].

Las técnicas de análisis con el fin de llevar a cabo la caracterización de compuestos se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI). Las técnicas de ¹H RMN y ¹³C RMN se llevaron a cabo utilizando un equipo Varian modelo VNMRS de 400 MHz y los desplazamientos químicos indicados fueron referenciados al disolvente deuterado utilizado. El análisis de espectrometría de masas ESI-MS (QTOF) se realizó con un espectrómetro de marca Perkin Elmer, modelo AxION 2 TOF. Los espectros de IR se obtuvieron utilizando un equipo de FTIR Spectrum RXI de marca Perkin-Elmer. La difracción de rayos X de monocristal se llevó a cabo utilizando un difractor Oxford Gemini con un detector de área de 135 mm Atlas, equipado con un sistema criogénico Cryojet. La Microscopía Electrónica de Barrido se llevó a cabo con un equipo JEOL JSM-5900-LV con un sistema de detección EDS Oxford Aztek 100.

Todos los experimentos de titulación espectrofotométrica UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro Dynamica Halo X-B10.

3.2 Síntesis y caracterización del complejo Ni-Salfen (1)



Esquema 1. Síntesis del complejo Ni-Salfen (1).

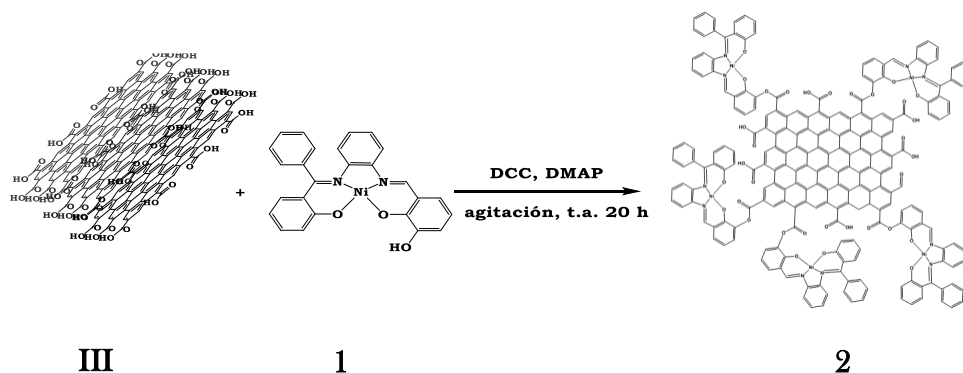
Para la síntesis del complejo Ni-Salfen (**1**) se adicionaron (76.8 mg, 0.556 mmol) de **I**, (162.1 mg, 0.562 mmol) de **II** y (143.2 mg, 0.575 mmol) de Ni(OAc)₂·4H₂O; se disolvieron en 8 mL de metanol, la mezcla de reacción se sonicó por 4 minutos y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 18 horas.

Se obtuvo un precipitado de color marrón oscuro con tonos violetas, el cual se secó y lavó con metanol, obteniéndose un sólido marrón purpúreo (255.5 mg, >99 %).

31. Kämpfe, A., Kroke, E., & Wagler, J. (2009). Hypercoordinate Silicon Complexes of (O, N, N' vs. O, N, O') Schiff Base Type N-(2-Carbamidophenyl)imines: Examples of Exclusively O-Silylated Carbamides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(8), 1027-1035.

^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ = 11.04 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.94 (d, J = 8.25 Hz, 1H), 7.55 - 7.57 (m, 3H), 7.38 (dd, J = 6.37, 2.75 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 7.65 Hz, 1H), 6.99 - 7.09 (m, 2H), 6.92 (t, J = 8.45 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 8.65 Hz, 1H), 6.66 (t, J = 7.76 Hz, 1H), 6.48 (q, J = 8.72, 8.42, 8.42 Hz, 2H), 6.18 (d, J = 8.45 Hz, 1H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, DMSO- d_6), δ = 170.12, 166.54, 156.12, 155.52, 142.90, 141.46, 135.30, 133.23, 130.22, 129.23, 129.10, 127.40, 125.74, 124.35, 123.86, 123.36, 120.86, 117.31, 117.14, 115.31, 114.75. ppm. FT-IR (ATR)/ cm^{-1} : 3666 (v arom O-H, st), 3057 (v arom C-H, st), 1616 (v cetimina C-N, st), 1595 (v aldimina C-N, st), 1032 (v arom C-O, st). Espectrometría de masas (ESI-MS-QTOF): 465.10944 m/z [Ni-Salfen] $^+$.

3.3 Síntesis y caracterización del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2)



Esquema 2. Síntesis del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2).

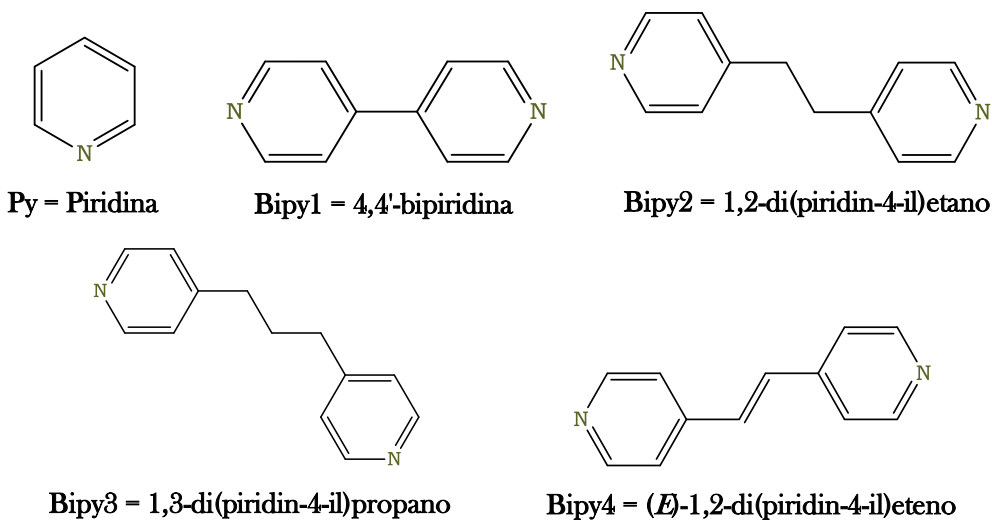
Se pesó el EOGO (III) (0.2 mg, 0.3 mmol de grupos carboxilato) y se micronizó en un mortero de ágata; el polvo resultante se utilizó como materia prima para la reacción, se disolvió en THF, (5 mL por cada 100 mg de EOGO) y se sonicó con un sonicador de punta por 5 minutos. Se pesaron y añadieron el DCC (65.6 mg, 0.318 mmol), el DMAP (40.9 mg, 0.335 mmol) y **1** (156.6 mg, 0.337 mmol); se sonicó el sistema nuevamente por 10 minutos más y posteriormente se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 20 horas. Se obtuvo un sólido negro que fue filtrado y lavado mediante un sistema millipore, usando una membrana de Nylon y 0.45 μm de poro, posteriormente se secó a 80 $^{\circ}\text{C}$ por 3 horas. Se obtuvo una masa del producto de 0.2070 g.

(IR, ATR) cm^{-1} : 3173 (v COO-H, st), 1718 (v ester OC-O, st), 1652 (v cetimina C-N, st), 1646 (v aldimina C-N, st), 1214 (v arom C-O-CO, st), 1034 (v arom C-O, st). SEM presentado en la sección de anexos.

3.4 Estudios de autoensamblaje supramolecular

Los estudios de autoensamblaje se llevaron a cabo mediante titulaciones supramoleculares espectrofotométricas UV-Vis. Para el análisis del autoensamblaje del complejo se utilizó una disolución de **1**, el anfitrión, con una concentración de 5×10^{-5} mol L^{-1} utilizando THF como disolvente y empleando como huéspedes **Py**, **Bipy1**, **Bipy2**, **Bipy3** y **Bipy4** con una concentración de 3×10^{-3} mol L^{-1} en el mismo disolvente. Por otro lado, para el análisis del autoensamblaje del

material se utilizó una disolución de **2**, el anfitrión, con una concentración de 0.25 mg mL^{-1} ($[\text{Ni-Salfen}] = 1.19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) utilizando, nuevamente, THF como disolvente y como agentes titulantes **Py**, **Bipy1**, **Bipy2**, **Bipy3** y **Bipy4**, con una concentración de $7.74 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Se midió el espectro de absorción tanto de las disoluciones de las sustancias anfitrionas, individualmente, como las de cada una de las disoluciones de los heterociclos huéspedes.



Esquema 3. Titulantes utilizados para los estudios espectrofotométricos.

En un experimento típico de titulación, en una celda de cuarzo de 1 cm se añadieron 2.7 mL de la disolución a titular (nuestro anfitrión), posteriormente se añaden 900 μL de cada titulante, conocido también como huésped, en adiciones de 5 μL hasta llegar a 110 μL (2.4 equivalentes), 10 μL hasta llegar a 150 μL (3.3 equivalentes), 50 μL hasta llegar a 500 μL (11.1 equivalentes) y 100 μL hasta llegar a 900 μL (20 equivalentes). Es importante mencionar que todas las titulaciones superaron el punto de equivalencia respectivo a cada caso, a pesar de que el volumen total añadido de titulante sufrió variaciones a raíz de necesidades por motivos de practicidad experimental.

Con los datos de absorbancia obtenidos de cada titulación, considerando la corrección correspondiente debido al factor de dilución asociado, se encontró el punto de equivalencia y por volumetría empleando, en cuanto fuese necesario, el método clásico de intersección de curvas de regresión lineal por mínimos cuadrados. En el caso del análisis del complejo, los datos obtenidos se analizaron mediante el software Bindfit^[27, 28] empleando el método L-BFGS-B, para así obtener las constantes de asociación correspondientes del complejo con cada titulante en condiciones prístinas (1).

4. Resultados y discusión

4.1 Generalidades

En este capítulo se presentan los resultados que se obtuvieron en la síntesis y caracterización, tanto del complejo Ni-Salfen (**1**), como del nanomaterial híbrido (**2**); así mismo, se muestran los resultados de los análisis cuantitativos del autoensamblaje supramolecular realizado mediante titulaciones supramoleculares mediante ambos métodos, espectrometría UV-Vis.

Todos los espectros, imágenes y gráficos asociados a las técnicas de caracterización se encuentran en la sección de anexos.

4.2 Síntesis del complejo Ni-Salfen (**1**)

El proceso de síntesis del complejo Ni-Salfen (**1**) se llevó a cabo utilizando el método descrito en la sección experimental en un solo paso, utilizando metanol como disolvente y bajo agitación a temperatura ambiente por 18 horas con un rendimiento > 99 %.

En el espectro de ^1H RMN, donde se observa un singulete característico de la aldimina en un desplazamiento químico de 8.43 ppm, lo cual comprueba la existencia de la condensación de la amina con el carbonilo de **I** y **II** respectivamente; de igual manera se observa la presencia de los hidrógenos aromáticos en la región de entre 7.94 y 6.18 ppm con una integración de los 16 protones correspondientes; por otro lado, se observa distintivamente la señal correspondiente al fenol en un desplazamiento químico de 11.04 ppm.

Otra de las técnicas utilizadas es ^{13}C RMN, donde se observan las 8 señales de carbonos aromáticos cuaternarios, de ellos, tres base de oxígeno (170 y 166 ppm de los carbonos unidos a los oxígenos que se encuentran coordinados al centro metálico y en 152 ppm la señal del carbono del fenilo) y dos base de nitrógeno (155 y 156 ppm), al igual que 14 carbonos terciarios aromáticos entre 115-143 ppm, donde dos de estas señales son considerablemente más grandes que el resto y se encuentran asociadas a dos de los carbonos que se consideran equivalentes en el anillo aromático que no se encuentra sustituido en el complejo, cabe destacar la señal que pertenece al carbono cuaternario de la cetimina, 121 ppm.

Se analizó mediante espectroscopía IR con el fin de precisar a profundidad los grupos funcionales presentes en el producto, los más prominentes son O-H en un número de onda de 3666 cm^{-1} , C-H aromático en 3057 cm^{-1} , C-N de la cetimina en 1616 cm^{-1} y el de la aldimina en 1595 cm^{-1} y la vibración del enlace C-O aromático en 1032 cm^{-1} .

En el análisis elemental se observa el ion molecular en 465.10944 m/z , el cual es consistente con la masa molecular del complejo Ni-Salfen objetivo.

Se logró realizar el crecimiento de un monocristal del complejo (**1**) en cloroformo, y este resultó apropiado para su análisis mediante la técnica de SXRD, confirmando de manera contundente que la estructura del producto obtenido es la del complejo Ni-Salfen deseado (Anexo).

4.3 Síntesis y caracterización del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2)

La síntesis del nanomaterial híbrido (2) se llevó a cabo mediante el método descrito anteriormente, obteniendo finalmente 0.2070 g del producto, el cual se identificó como el nanomaterial híbrido de EOGO con el complejo Ni-Salfen mediante un acercamiento estructural, mediante imágenes de SEM, y otro elemental, más específicamente, analizando los grupos funcionales que se encuentran presentes en el producto, incluyendo una comparación con el complejo (1), además de contarse también con el espectro de IR del EOGO prístino.

Partiendo desde el punto de vista funcional, al observar la comparación de los espectros de espectroscopía de IR (anexo), encontramos las señales correspondientes del complejo en el producto, siendo las más prominentes en 1718 cm^{-1} la señal correspondiente del estiramiento del enlace C=O del éster formado, en 1652 cm^{-1} debido a la señal correspondiente al estiramiento del enlace C-N de la cetimina y el 1646 cm^{-1} el del estiramiento del enlace C-N de la aldimina, en 1214 cm^{-1} se observa la señal asociada al enlace C-O-C=O del éster, en 1034 cm^{-1} el estiramiento del enlace C-O aromático; por otra parte, se encuentran las señales asociadas al EOGO, en 3173 cm^{-1} se observa la señal asociada al enlace O-H, como en 1573 cm^{-1} se observa la señal del estiramiento del enlace C=O, en 1213 cm^{-1} se observa la señal C-OH, todas estas del ácido carboxílico remanente.

Por otro lado, desde el punto de vista morfológico se tiene el análisis mediante SEM, tanto el EOGO prístino, como del nanomaterial híbrido (2), con este podemos analizar los gráficos de composición de cada espectro obtenido por cada zona mediante EDS, donde se observa la diferencia en la composición de ambos compuestos, ya que en el nanomaterial (2) se observa la presencia del centro metálico de Ni(II) en una proporción baja, aunque significativa, como es esperado; de igual manera, en las micrografías obtenidas, se observa que el EOGO prístino tiene una apariencia más esponjosa y desordenada, mientras que en las imágenes electrónicas del nanomaterial híbrido (2) se observan agregados más definidos, que al ir incrementando el acercamiento de la escala, se observan más claramente las entidades supramoleculares que se formaron.

4.4 Estudios de autoensamblaje supramolecular

Este análisis de autoensamblaje supramolecular contempla la interacción del centro metálico de Ni(II) con cada una de estas bases de Lewis piridínicas, por lo que, para confirmar que en efecto se está observando esta contribución en el nanomaterial híbrido (2) es necesario llevar a cabo el análisis en el complejo de Ni-Salfen (1) de forma individual, por lo que a continuación se presentan los resultados partiendo desde una base comparativa entre el comportamiento de las especies (1) y (2) según el huésped seleccionado.

Como se esclareció en la sección experimental, la estrategia para llevar a cabo las titulaciones supramoleculares consiste en fijar el volumen añadido de la especie anfitrión y el de cada una de las adiciones de la especie huésped, con base en esto se establecen las concentraciones de las disoluciones de tal forma que las absorbancias detectadas sean compatibles con la Ley de Lambert-Beer.

Con esto en mente, inicialmente se analizaron los espectros de tanto, las sustancias anfitrión, como los de los heterociclos huésped con el fin de verificar que fuera posible diferenciar entre el efecto por la interacción con cada huésped de la mera presencia del huésped en disolución. Posteriormente, se midieron los espectros de absorción de cada una de las adiciones y de estos gráficos se seleccionó una longitud de onda donde se definiera de manera más clara el punto de equivalencia sobre el gráfico de isoterma de asociación tras haber ajustado debido a los factores de dilución correspondiente; de este gráfico se obtiene la estequiometría de la reacción de asociación mediante la intersección de las rectas anteriores y posteriores al punto de equivalencia, las cuales se obtuvieron a través de regresiones lineales por el método de mínimos cuadrados. En el caso del complejo, estos datos fueron tratados mediante el modelo matemático descrito anteriormente ^[27, 28] con el fin de obtener la/las respectivas constantes de asociación, según fuese la estequiometría de la reacción.

4.4.1 Estudios utilizando Py como titulante.

Se considera un modelo huésped/anfitrión, donde la especie anfitrión es el complejo Ni-Salfen (**1**) y el huésped es Py, donde el segundo es añadido al primero hasta llegar a los 10.11 equivalentes. Al graficar todos los espectros de absorción de este experimento (Figura 9) se observa un efecto hipocrómico importante en todo el intervalo espectral (menor absorbancia a mayor avance en la titulación), acompañado de un efecto batocrómico menos notorio (desplazamiento al rojo), que para el caso de $\lambda_{\text{máx}}$ fue de 2 nm.

Estas variaciones en la capacidad que tiene la estructura supramolecular para absorber radiación en el espectro del UV-Vis implican que, si bien la composición en el complejo es la misma, el entorno electrónico del mismo ha cambiado debido a las interacciones supramoleculares formadas (por ejemplo, a través del centro metálico); es importante aclarar que la mera presencia de Py sin asociar no altera el espectro medido, debido a que este absorbe a una longitud de onda menor a la analizada en la figura 9.

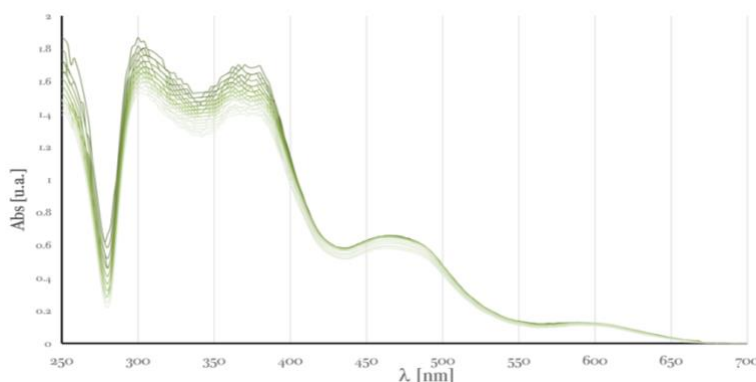


Figura 9. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (**1**) con Py, donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

Se seleccionó la longitud de onda de 342 nm para realizar el gráfico de isoterma de asociación (figura 10) y tras el tratamiento previamente descrito, se obtuvo más información sobre el proceso de asociación; todo lo anterior se encuentra reflejado en la tabla 1.

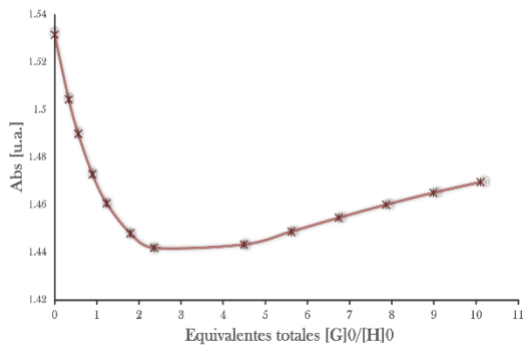


Figura 11. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (**1**) con Py, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Parámetro	Valor
Estequiometría (Huésped:Anfitrión)	2:1
$K_{a1} \left[\frac{L}{mol} \right]$	1.24×10^4
$K_{a2} \left[\frac{L}{mol} \right]$	1.74×10^3

Tabla 1. Datos obtenidos de la titulación supramolecular del complejo (**1**) con Py en THF.

Considerando que el complejo (**1**) tiene una geometría rígida de tipo planar cuadrada y la estequiometría obtenida, se propone que el sistema supramolecular formado al adicionar Py consiste en una molécula de Py en cada uno de los dos sitios axiales que se encuentran disponibles para interactuar con el centro metálico, siendo el átomo donador el nitrógeno en Py, como se muestra en la figura 12. Los valores de la constante de asociación entre Py y el complejo (**1**) reflejan que la interacción entre la primera molécula de Py y el centro metálico de (**1**) se da de una manera más eficiente que la segunda, sin embargo, no es una diferencia significativa ya que no sobrepasa el orden de magnitud.

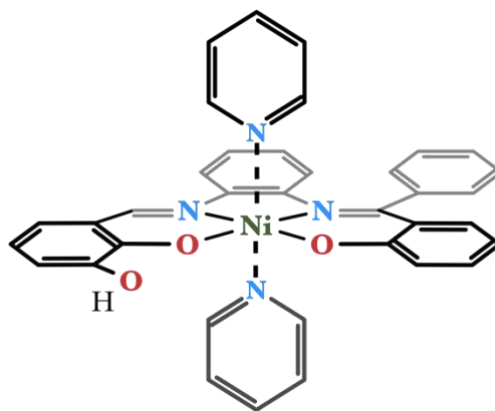


Figura 12. Propuesta de interacción H/G para el complejo Ni-Salfen (**1**) con Py.

Bien ahora, cuando la especie anfitrión es el nanomaterial híbrido de EOGO/Ni-Salfen (**2**) se obtienen los espectros de absorción que se observan en la figura 13, en la que se advierte, análogamente, un efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo de trabajo, lo cual es consistente con la interacción de Py con los centros metálicos de Ni (II) presentes en el nanomaterial.

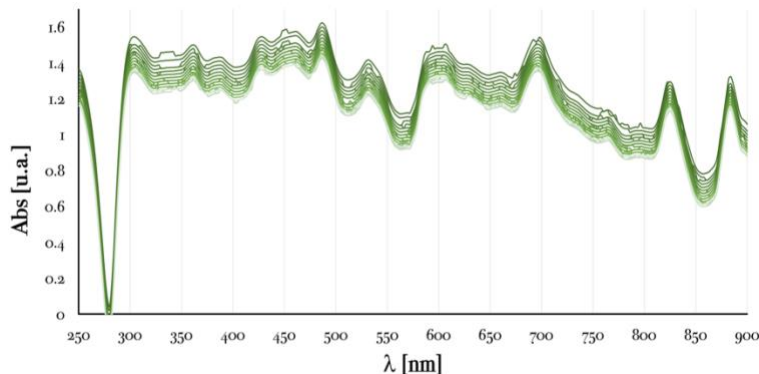


Figura 13. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (2) con Py (4.35 eq), donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

La longitud de onda seleccionada para la realización del gráfico de isoterma de asociación (figura 14) fue de 486 nm, donde se estimó que la estequiometría ocurrida fue de 1:1 para la asociación entre los centros metálicos del nanomaterial y Py.

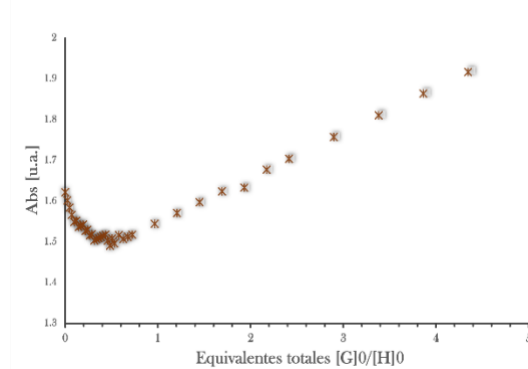


Figura 14. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (2) con Py, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

La estequiometría resultante implica que únicamente un equivalente de Py fue apto de asociarse con un centro metálico, a diferencia del comportamiento observado en el sistema únicamente conformado por el complejo (1) (tabla1), donde interaccionaron dos equivalentes de Py por cada centro metálico, la explicación propuesta para este fenómeno es que Py fue capaz de desplazar las interacciones supramoleculares existentes en el sistema hasta cierto punto, pero no fue suficiente para lograr introducir una segunda unidad de Py al centro metálico.

4.4.2 Estudios utilizando Bipy1 como titulante

Al analizar la variación que ocurre en el comportamiento del sistema supramolecular al añadir a Bipy1 como huésped (9.54 equivalentes), mediante el cambio en su absorbancia en la región del UV y visible como se observa en la figura 15, se observa un efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo de trabajo al inicio de la titulación de (1), lo que señala un indudable cambio en el ordenamiento del sistema como resultado de la interacción entre las especies huésped y anfitrión; sin embargo, posteriormente este efecto se invierte a uno hipercrómico únicamente en el intervalo de longitudes de onda de 290-310 nm, generando una pequeña región aparentemente isosbética

en 302-306 nm; esto se debe a que en este intervalo absorbe radiación el huésped (anexo), por lo que al añadir un marcado exceso de esta especie ya no puede interactuar con el complejo (1), dando como resultado una contribución adicional de absorción (<10 %) debido a la especie Bipy1 libre.

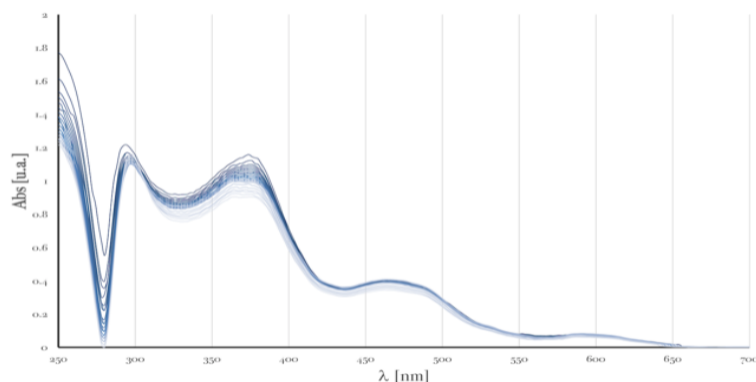


Figura 15. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (1) con Bipy1, donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

La longitud de onda seleccionada para realizar el gráfico de isoterma de asociación (figura 16) es de 294 nm y con la información derivada del proceso de tratamiento de datos se obtiene la información que se expone en la tabla 2.

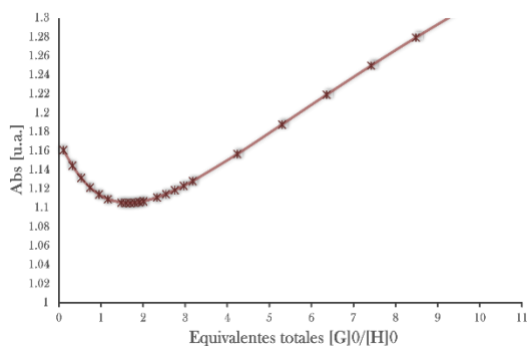


Figura 16. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (1) con Bipy1, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Parámetro	Valor
Estequiometría (Huésped:Anfitrión)	2:1
$K_{a1} \left[\frac{L}{mol} \right]$	1.25×10^4
$K_{a2} \left[\frac{L}{mol} \right]$	2.11×10^{-9}

Tabla 2. Datos obtenidos de la titulación supramolecular del complejo (1) con Bipy1 en THF.

Con base en los resultados obtenidos, considerando nuevamente la estructura rígida del complejo y los sitios axiales disponibles, al igual que el hecho de que Bipy1 es rígida y voluminosa se propone un autoensamblaje como el que se muestra en la figura 17. Las constantes halladas indican que la asociación entre la primera molécula de Bipy1 y el complejo (1) se da de forma efectiva, sin embargo, la segunda asociación se da con mayor dificultad.

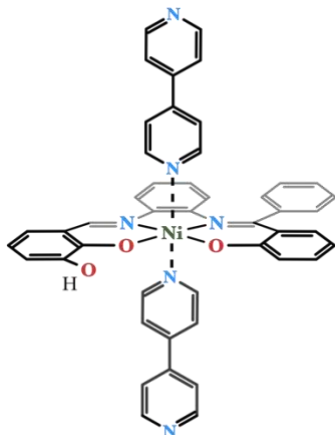


Figura 17. Propuesta de interacción H/G para el complejo Ni-Salfen(1) con **BiPy1**.

Por otro lado, al intercambiar la especie anfitrión por el nanomaterial **(2)** se obtiene el espectro de absorción para el procedimiento experimental que se sitúa en la figura 18, donde se aprecia un efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo de trabajo, semejante al comportamiento con el otro anfitrión, lo cual es congruente con la premisa de que se llevan a cabo interacciones entre el anfitrión y el huésped.

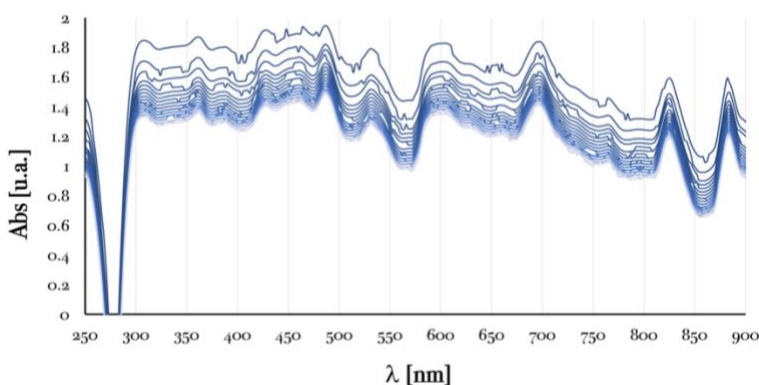


Figura 18. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen **(2)** con Bipy1 (14.41 eq), donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

Se seleccionó la longitud de onda de 488 nm para la creación del gráfico de isoterma de asociación (figura 19) y de este se extrajo la estequiometría de la reacción de asociación entre el huésped y el anfitrión, siendo esta 2:1 respectivamente.

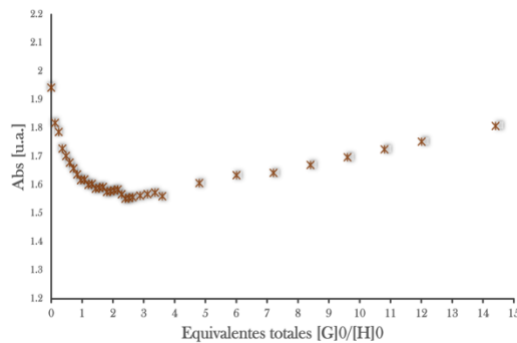


Figura 19. Isoterma de asociación para la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (**2**) con Bipy1, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Las estequiometrías concordantes entre las reacciones de asociación para ambos anfitriones con el huésped en cuestión implican que en este caso el huésped fue capaz de asociarse de manera análoga en ambos casos; esto se debe probablemente al ya antes mencionado hecho de que es rígida y más voluminosa que el anterior huésped (Py), abriéndose paso con ayuda de su componente estérico por el autoensamblaje hojuelado del nanomaterial de manera más sencilla al haber realizado la primera interacción con el centro metálico y de esa manera, facilitando la interacción de una segunda molécula de **Bipy1** con el centro metálico.

4.4.3 Estudios utilizando **Bipy2** como titulante

El siguiente huésped que fue utilizado para analizar el comportamiento del sistema fue Bipy2 (9.24 eq), esto se refleja en el espectro de absorción que se encuentra en la figura 20, donde se observa un efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo de trabajo, lo cual confirma la interacción entre Bipy2 y el complejo Ni-Salfen (**1**).

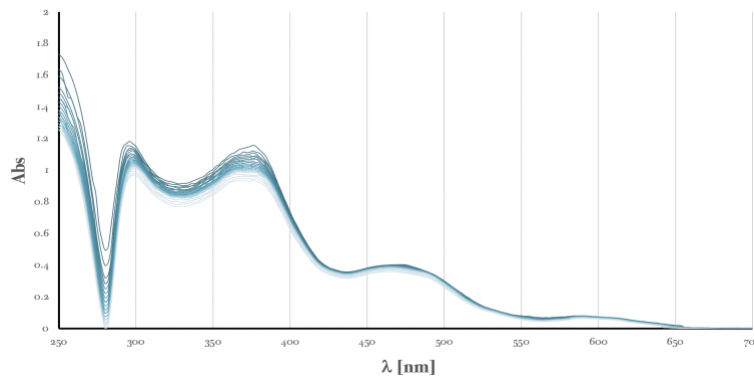


Figura 20. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (**1**) con Bipy2, donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

La longitud de onda seleccionada para el gráfico de isoterma de asociación (figura 21) es 294 nm y para concretarla fue necesario realizar las correcciones por factor de dilución respectivas; de esta extrajo la información sobre la estequiometría de la reacción de asociación mediante la intersección de las rectas anteriores y posteriores al punto de equivalencia, a continuación, esta información fue

tratada mediante el modelo matemático [27, 28] anteriormente establecido. Con el tratamiento anteriormente descrito se obtuvieron los datos contenidos en la tabla 3.

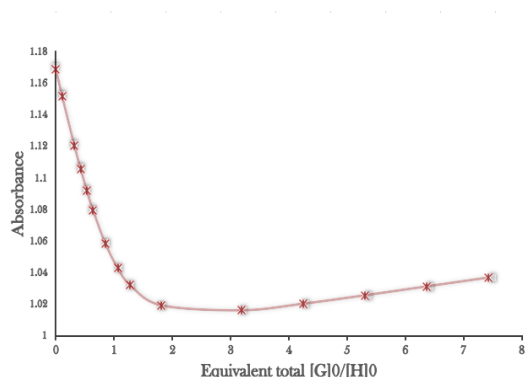


Figura 21. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (**1**) con Bipy2, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Parámetro	Valor
Estequiometría (Huésped:Anfitrión)	2:1
$K_{a1} \left[\frac{L}{mol} \right]$	1.24×10^5
$K_{a2} \left[\frac{L}{mol} \right]$	5.81×10^1

Tabla 3. Datos obtenidos de la titulación supramolecular del complejo (**1**) con Bipy2 en THF.

Con base en la información presentada previamente se propone que el sistema supramolecular formado consiste en un equivalente del complejo Ni-Salfen (**1**) y uno de Bipy2 interactuando con cada uno de los dos sitios axiales disponibles, como se muestra en la figura 22. Las constantes de las reacciones de asociación para esta pareja anfitrión/huésped indican que la asociación del primer equivalente de Bipy2 se da de manera muy efectiva, mientras que la segunda se ve un poco más dificultada.

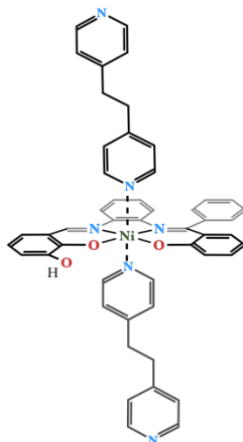


Figura 22. Propuesta de interacción H/G para el complejo Ni-Salfen(**1**) con BiPy2.

Al analizar, ahora, el efecto de la adición de Bipy2 en sistema del nanomaterial (**2**) anfitrión, se obtiene el espectro de absorción que se muestra en la figura 23; en este se percibe nuevamente un efecto hipocrómico a lo largo del intervalo de trabajo, lo cual indica un cambio en la conformación en el ensamblaje inicial debido a la interacción entre de BiPy2 con el centro metálico del nanomaterial.

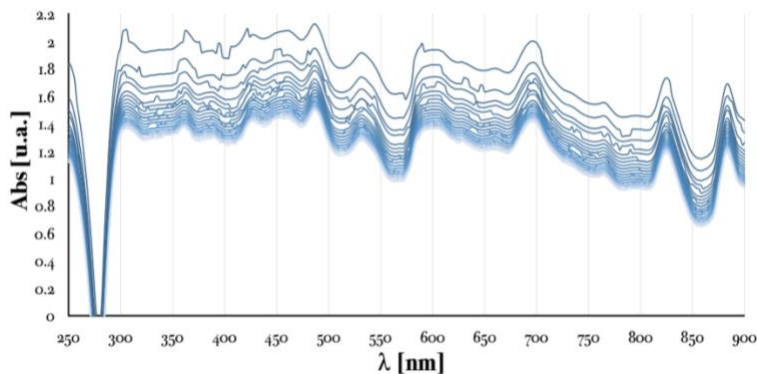


Figura 23. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (**2**) con Bipy2 (22.90 eq), donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

La longitud de onda seleccionada para la creación del gráfico de isoterma de asociación (figura 24) para esta reacción es de 488 nm; posteriormente se identificó que la estequiometría observada es 3:1 para el huésped y el anfitrión respectivamente.

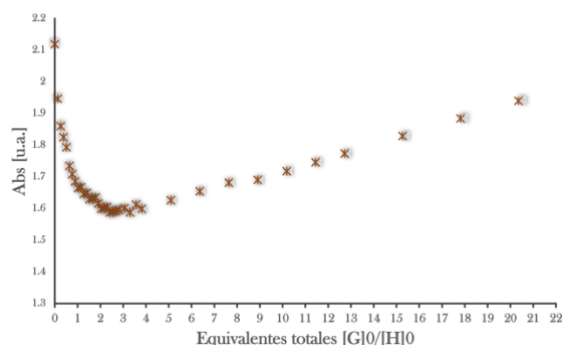


Figura 24. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (**2**) con Bipy2, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Al comparar las estequiometrías de las reacciones de asociación entre Bipy2 y cada una de las especies anfitrionas se observa una divergencia entre ellas, siendo que para el sistema del nanomaterial (**2**) es necesaria la adición de un equivalente más de la especie huésped. Considerando que del experimento con el complejo (**1**) sabemos que este huésped sólo es capaz de interactuar con el centro metálico de Ni(II) con un máximo de dos equivalentes de su especie, la necesidad de añadir un equivalente de huésped para llevarse a cabo el desplazamiento de las interacciones supramoleculares preexistentes podría estar relacionado de alguna manera con la naturaleza más flexible de este huésped.

4.4.4 Estudios utilizando **Bipy3** como titulante

Al utilizar Bipy3 como huésped en el sistema del complejo Ni-Salfen (**1**) y analizar su comportamiento a través del cambio en las bandas de absorción de la estructura supramolecular resultante mediante espectroscopía UV-vis, se obtiene el conjunto de espectros de absorción de este procedimiento experimental (figura 25), donde se observa un efecto hipocrómico a lo largo de todo

el intervalo de trabajo, lo cual indica que, en efecto, se lleva a cabo una interacción entre el complejo (1) y Bipy3.

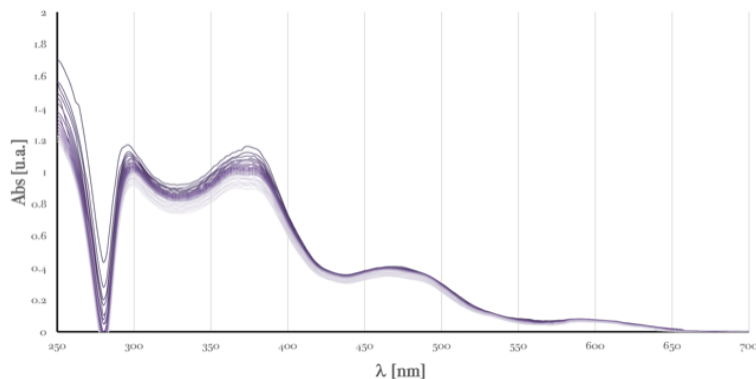


Figura 26. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (1) con Bipy3, donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

Para continuar con el tratamiento de datos es necesario llevar a cabo la construcción del gráfico de isoterma de asociación (figura 23), para lo cual se seleccionó la longitud de onda en la cual se distingue de manera más clara el punto de inflexión, en este caso particular esta fue $\lambda = 292$ nm. Tras este periodo en el cual se realizó el tratamiento de los datos obtenidos de manera directa, se extrajo la información contenida en la tabla 4.

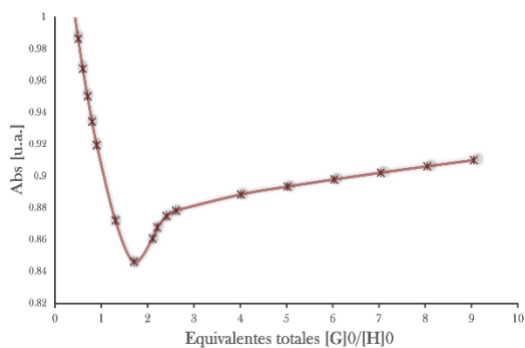


Figura 23. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (1) con Bipy3, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Parámetro	Valor
Estequiometría (Huésped:Anfitrión)	2:1
$K_{a1} \left[\frac{L}{mol} \right]$	6.13×10^4
$K_{a2} \left[\frac{L}{mol} \right]$	1.89×10^7

Tabla 4. Datos obtenidos de la titulación supramolecular del complejo (1) con Bipy3 en THF.

Considerando los resultados obtenidos y expuestos anteriormente se propone que el sistema supramolecular que resulta como consecuencia de la interacción entre Bipy3 con el complejo Ni-Salfen (1) se encuentra conformada (figura 28) de tal manera que por cada molécula del complejo (1) se encuentran dos de Bipy3, una en cada sitio axial libre que presenta el complejo (1) debido a su estructura rígida de tipo planar cuadrada. Las constantes de asociación para estas reacciones implican que la primera interacción se da de forma efectiva, pero ya lograda esta interacción, la segunda se da con una facilidad aún mayor.

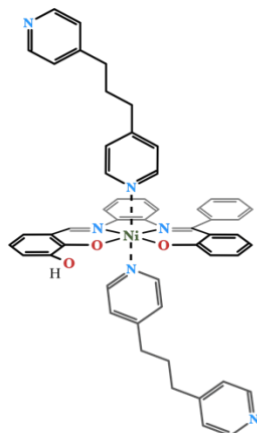


Figura 28. Propuesta de interacción H/G para el complejo Ni-Salfen(1) con **BiPy3**.

Al cambiar la especie anfitrión por el nanomaterial híbrido (**2**) se generan una serie de espectros de absorción como los que se muestran en la figura 29, donde muestra consistentemente un efecto hipocrómico a lo largo del intervalo del análisis, indicando la formación de interacciones entre el anfitrión y Bipy3.

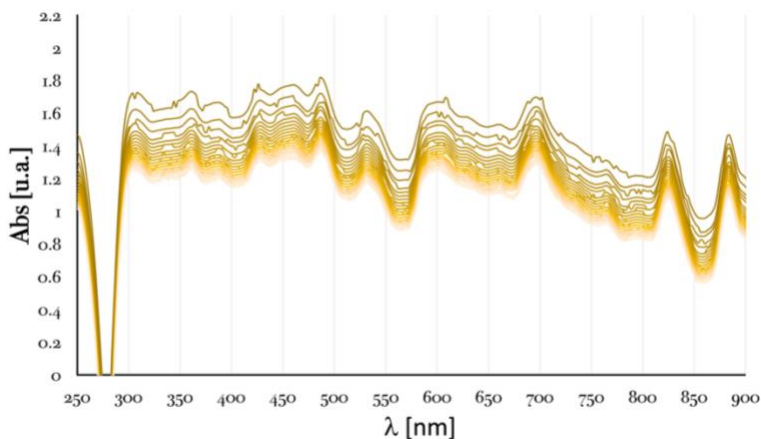


Figura 29. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (**2**) con Bipy3 (19.01 eq), donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

Al procesar los datos provistos por la figura 29 se determinó que la longitud de onda más apropiada para el gráfico de isoterma de asociación (figura 30) es la de 488 nm; a partir de esto se determinó la estequiometría de la reacción como 2:1 para el huésped y el anfitrión respectivamente.

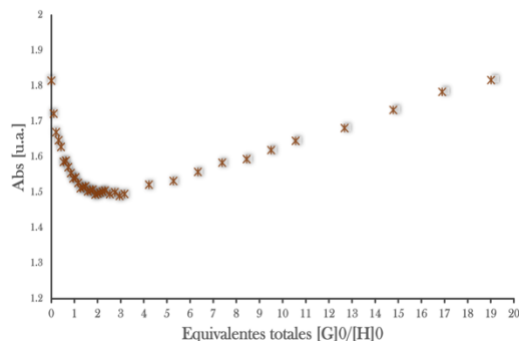


Figura 30. Isoterma de asociación para la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen (**2**) con Bipy3, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Las estequiometrías de las reacciones de asociación para ambos anfitriones con el huésped en cuestión son concordantes, lo que implica que en este caso el huésped fue capaz de desplazar satisfactoriamente las interacciones que conformaban a los ensambles originales; esto se debe probablemente al ya antes mencionado hecho de que Bipy3 es más voluptuosa que el anterior huésped, Py, abriéndose así paso también de manera estérica por el ensamble inicial. Esto sucede de esta manera debido a que, a pesar de ser relativamente flexible debido a la cadena alquílica puente, esa extensión en la cadena, con respecto a su Bipy predecesora, la restringe más y la hace más voluminosa.

4.4.5 Estudio utilizando Bipy4 como titulante

El último huésped con el que se analizó el sistema fue Bipy4 (9.05 eq), resultando en la serie de espectros de absorción que se muestran en la figura 31, donde se observa en la región de entre 280 a 328 nm un efecto hipercrómico que posteriormente en la titulación se vio invertido, mientras que en el resto del espectro se observa un efecto hipocrómico a lo largo de todo el experimento; por lo que se observan dos regiones isosbéticas, la primera en el intervalo de longitudes de onda de 290-292 nm y la segunda en el intervalo de 324-332 nm, esto indica que existe más de una especie en disolución y esta es Bipy4, que absorbe, de manera potente, radiación en las longitudes de onda afectadas.

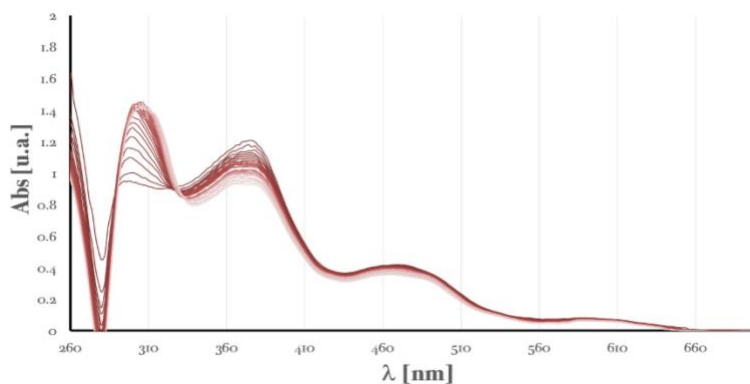


Figura 31. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (**1**) con Bipy4, donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

Debido a la notoria presencia de la contribución en la absorbancia debido a la presencia de la especie Bipy4 en las áreas mencionadas, se eligió una longitud de onda que se encontrara fuera de este intervalo, 374 nm, para realizar el gráfico de isoterma de asociación (figura 32), dando como resultado la información que se encuentra en la tabla 5.

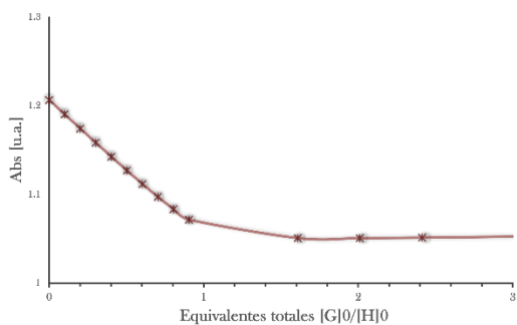


Figura 32. Isoterma de asociación para la titulación supramolecular del complejo Ni-Salfen (**1**) con Bipy4, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Parámetro	Valor
Estequiometría (Huésped:Anfitrión)	1:1
$K_{a1} \left[\frac{L}{mol} \right]$	1.45×10^6

Tabla 5. Datos obtenidos de la titulación supramolecular del complejo (**1**) con Bipy4 en THF.

Con base en la estequiometría obtenida para esta reacción de asociación, sabemos que únicamente una molécula de Bipy4 se asocia con el centro metálico del complejo (**1**), se propone que la razón de esto sea debido a la estructura del huésped, ya que los dos anillos de piridina se encuentran unidos mediante dos carbonos con un enlace sp^2 entre ellos, haciéndolo una especie rígida y larga, por lo que le es posible interactuar con dos centros metálicos diferentes, de tal forma que en promedio cada anfitrión interactuaría con un huésped (figura 33). La constante para esta asociación es considerablemente grande, por lo que el desplazamiento de los equilibrios relacionados con la estructura supramolecular inicial de este sistema se lleva a cabo de manera eficaz.

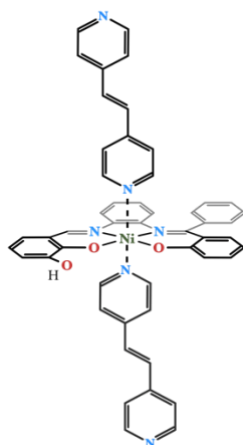


Figura 33. Propuesta de interacción H/G para el complejo Ni-Salfen(**1**) con BiPy4.

Cuando la especie anfitrión es el nanomaterial híbrido (**2**) se obtiene un espectro de absorción para el análisis (figura 34) donde se distingue claramente un efecto hipocrómico a lo largo del intervalo de longitudes de onda analizados, lo cual es congruente con un cambio en el acomodo del compuesto debido a la interacción con Bipy4.

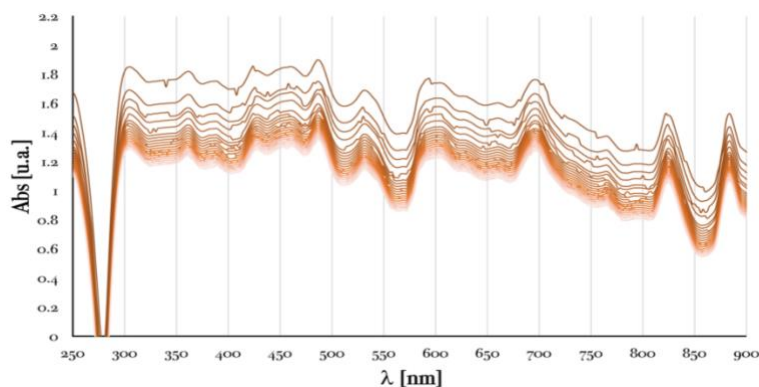


Figura 34. Espectro de absorción de la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen **(2)** con Bipy4 (23.64 eq), donde el tono más oscuro es el espectro del anfitrión y el más claro es el de la última adición del huésped.

Se seleccionó la longitud de onda de 488 nm para la creación del gráfico de isoterma de asociación (figura 35), a partir del cual se definió la estequiometría para esta reacción de asociación como 3:1 para las especies huésped y anfitrión respectivamente.

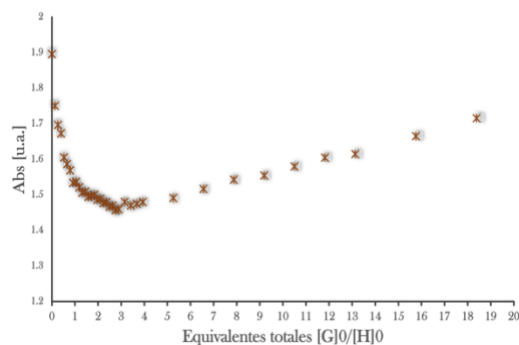


Figura 35. Isotherma de asociación para la titulación supramolecular del nanomaterial de óxido de grafeno/Ni-Salfen **(2)** con Bipy4, donde G es la especie huésped y H es la especie anfitrión.

Comparando estos resultados con los obtenidos con el complejo **(1)**, se observa una tendencia distinta entre los resultados derivado de que para que suceda la reacción de asociación entre el nanomaterial híbrido **(2)** y Bipy4 es necesario añadir 3 equivalentes del segundo, mientras que el análisis entre el complejo **(1)** de partida y este mismo huésped demuestra que la interacción que se lleva a cabo en promedio es entre una molécula de Bipy4 por cada centro metálico; el exceso que fue necesario añadir hace alusión a la fuerza del ensamblaje en el nanomaterial híbrido, respecto a las interacciones viables con el huésped añadido en cuestión **(2)**.

5. Conclusiones

- * Se realizó satisfactoriamente la síntesis (>99 %) y caracterización del complejo (1) mediante ^1H RMN, ^{13}C RMN, IR, MS y SXRD.
- * Se realizó la funcionalización del EOGO con el complejo (1) de manera homogénea en el nanomaterial híbrido (2) y se caracterizó mediante IR y SEM-EDS.
- * Se realizaron las titulaciones supramoleculares mediante espectroscopia UV-Vis de, tanto el complejo (1), como del nanomaterial híbrido Ni-Salfen/EOGO, utilizando 5 compuestos piridínicos.
- * Se determinó la estequiometría de la reacción de asociación de cada anfitrión con su respectivo huésped:

○ Py:1	2:1	○ Bipy2:2	3:1
○ Py:2	1:1	○ Bipy3:2	2:1
○ Bipy1:1	2:1	○ Bipy3:2	2:1
○ Bipy1:2	2:1	○ Bipy4:1	1:1
○ Bipy2:1	2:1	○ Bipy4:2	3:1
- * Se determinaron las constantes de asociación para las reacciones entre el complejo Ni-Salfen (1) y los huéspedes.

○ Py:1	$k_1=1.24 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$	$k_2=1.74 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$
○ Bipy1:1	$k_1=1.25 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$	$k_2=2.11 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}$
○ Bipy2:1	$k_1=1.24 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$	$k_2=5.81 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1}$
○ Bipy3:1	$k_1=6.13 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$	$k_2=1.89 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}$
○ Bipy4:1	$k_1=1.45 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$	
- * Se propusieron hipótesis para el comportamiento observado del autoensamblaje supramolecular para estos sistemas.

II Anexo

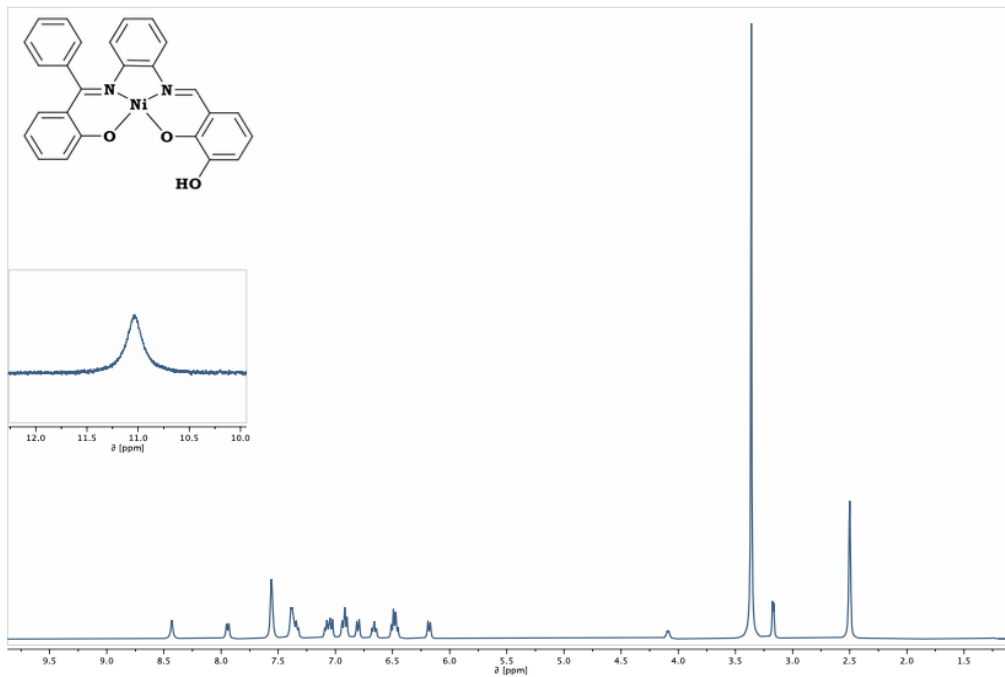
ÍNDICE

CARACTERIZACIÓN	44
Complejo Ni-Salfen (1)	44
¹ H RMN	44
¹³ C RMN	44
IR ATR	45
Espectrometría de masas	45
Rayos X	46
Nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2)	46
IR ATR	46
SEM	47
EOGO Prístino	51
IR ATR	51
SEM	52
TITULACIONES ESPECTROFOTOMÉTRICAS SUPRAMOLECULARES	55
Espectros de absorción de los huéspedes	55
Py	55
Bipy1	56
Bipy2	56
Bipy3	56
Bipy4	57
Isotermas de asociación	57
Complejo Ni-Salfen (1)	57
Py	57
Bipy1	58
Bipy2	58
Bipy3	58
Bipy4	59
Nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2)	59
Py	59
Bipy1	60
Bipy2	60
Bipy3	60
Bipy4	61

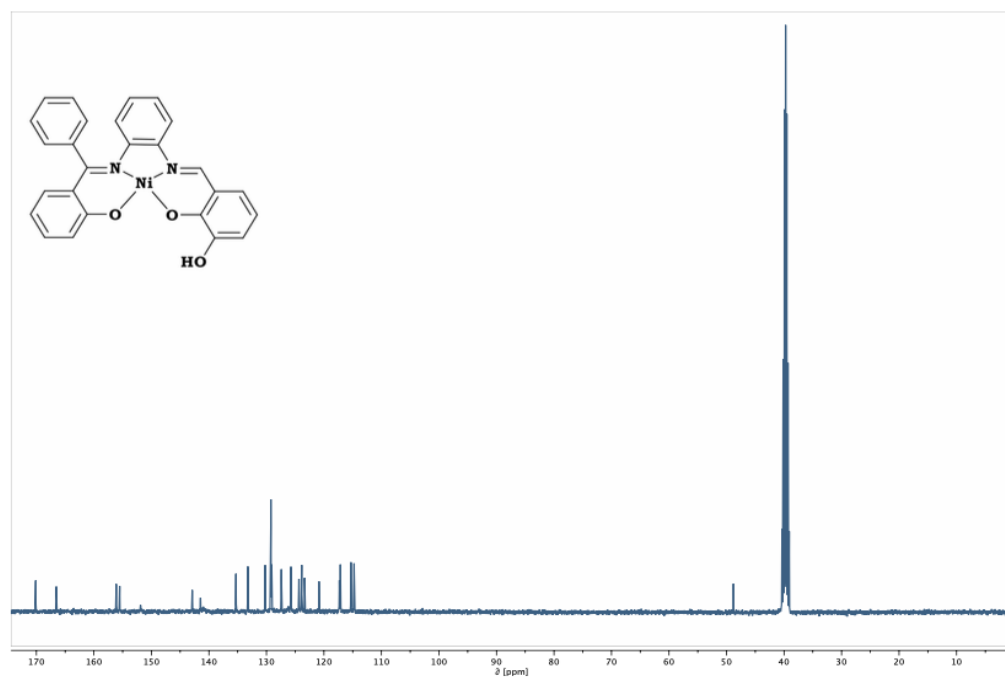
Caracterización

Complejo Ni-Salfen (1)

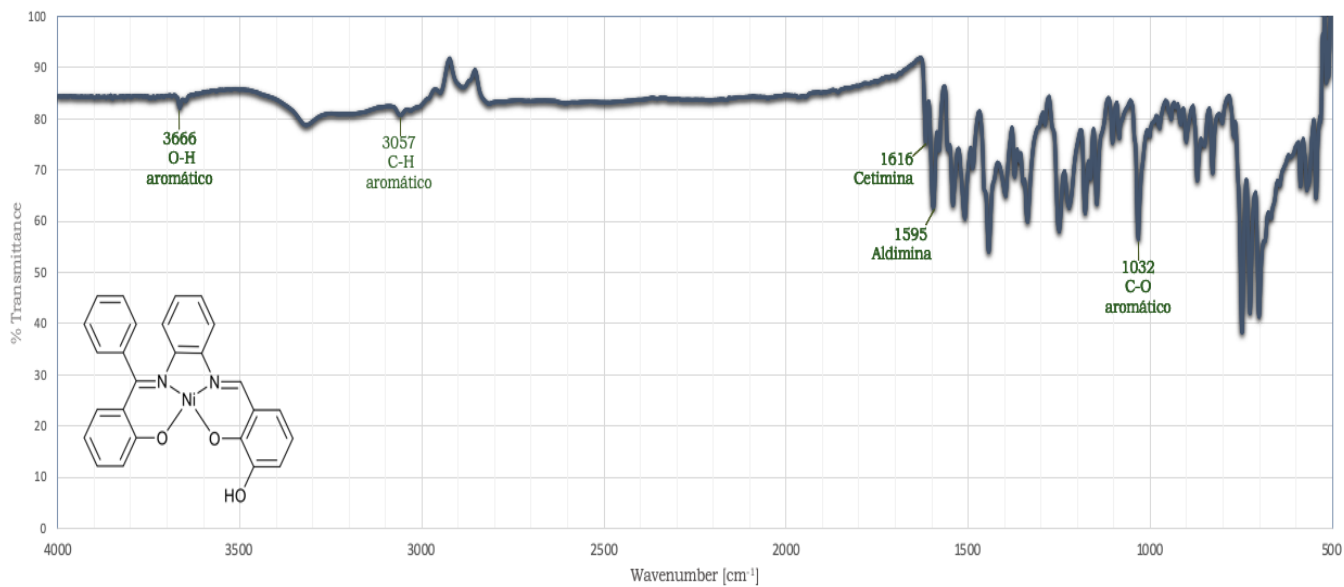
¹H RMN



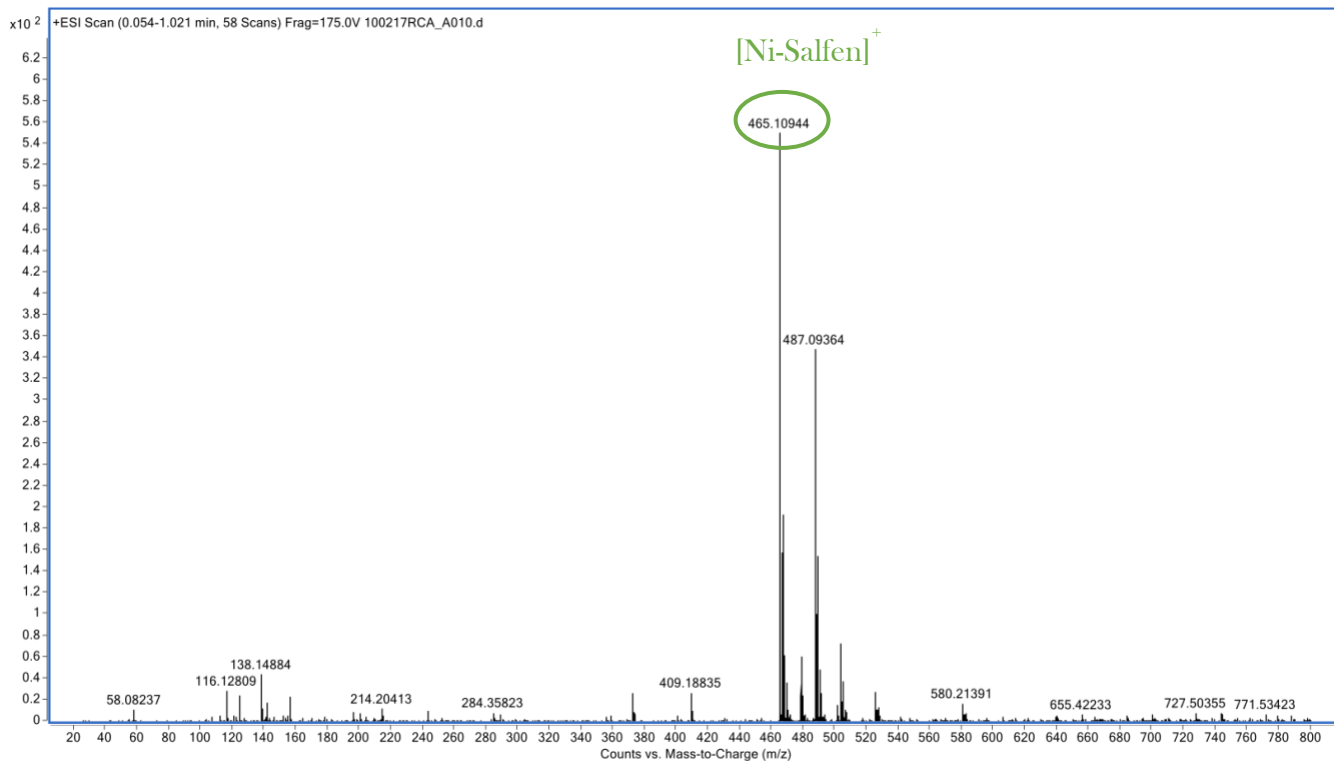
¹³C RMN



IR ATR



Espectrometría de masas



Rayos X

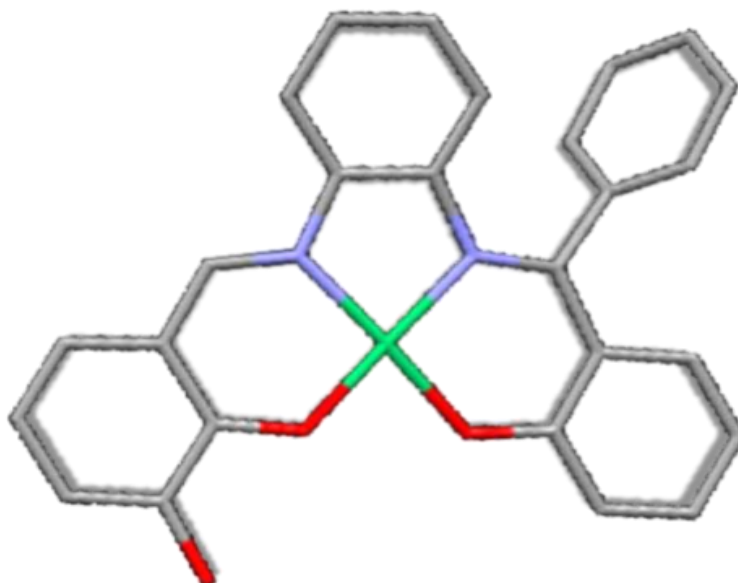
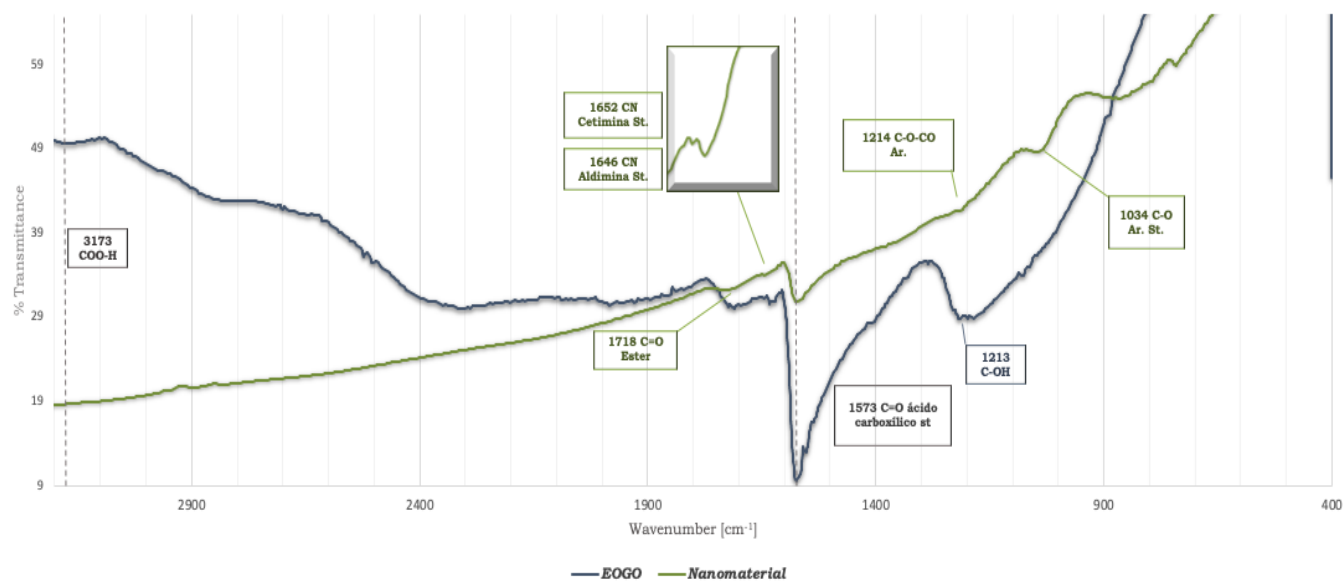


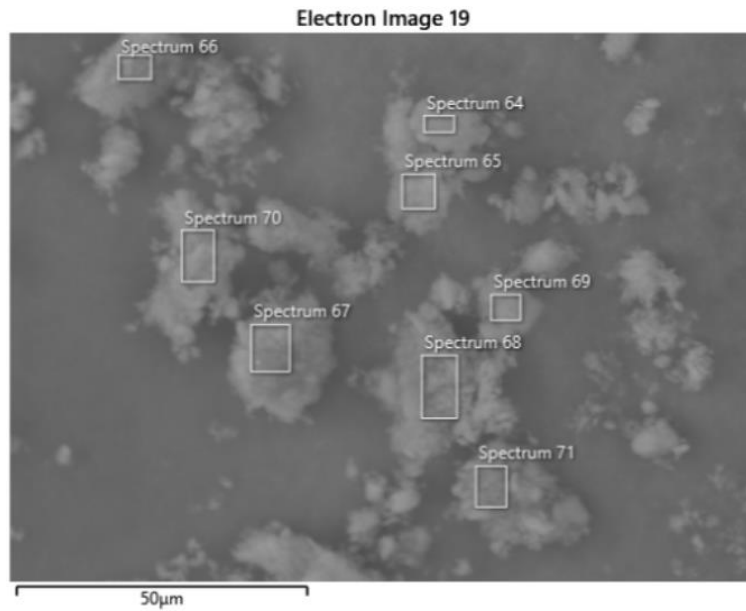
Imagen de rayos X de monocristal del producto obtenido.

Nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2)

IR ATR



SEM



Imágen de microscopía de barrido electrónico del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) considerando diversos sitios de análisis.

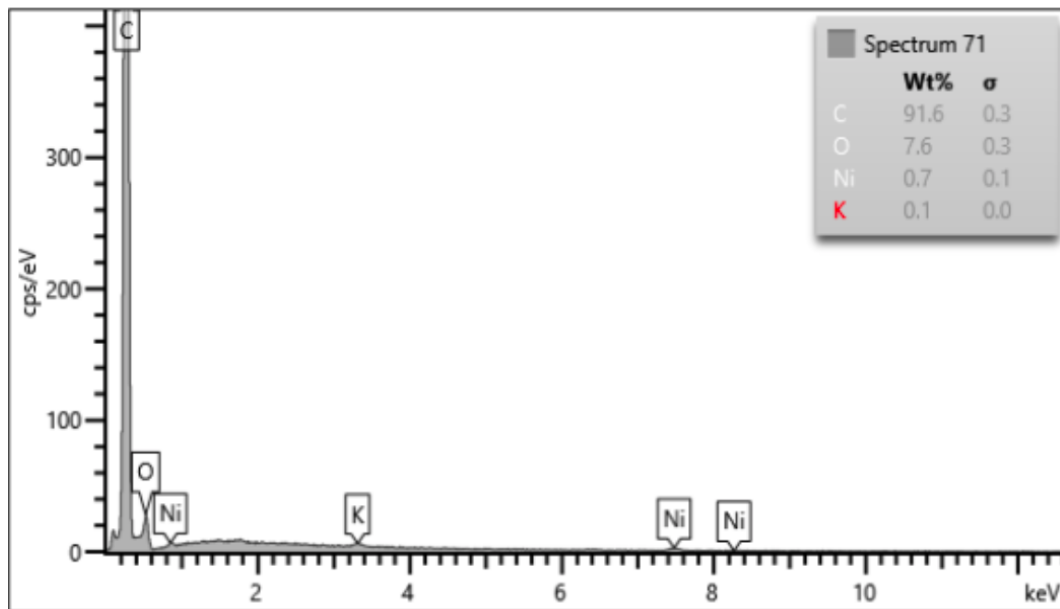


Gráfico de la composición en la zona del espectro 71.

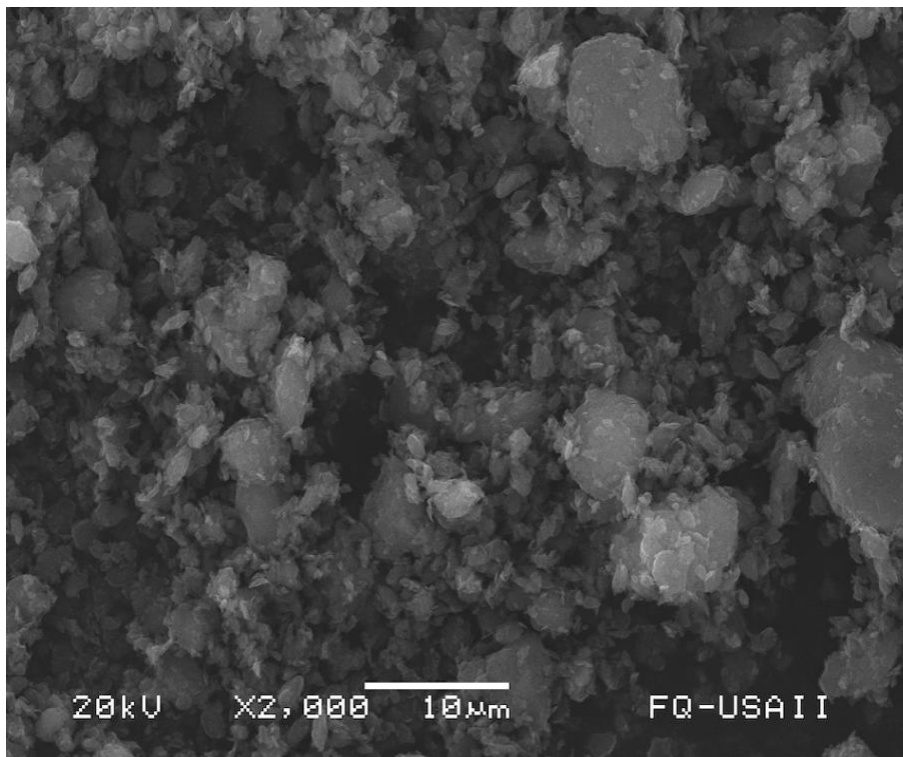


Imagen electrónica del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 10 μm .

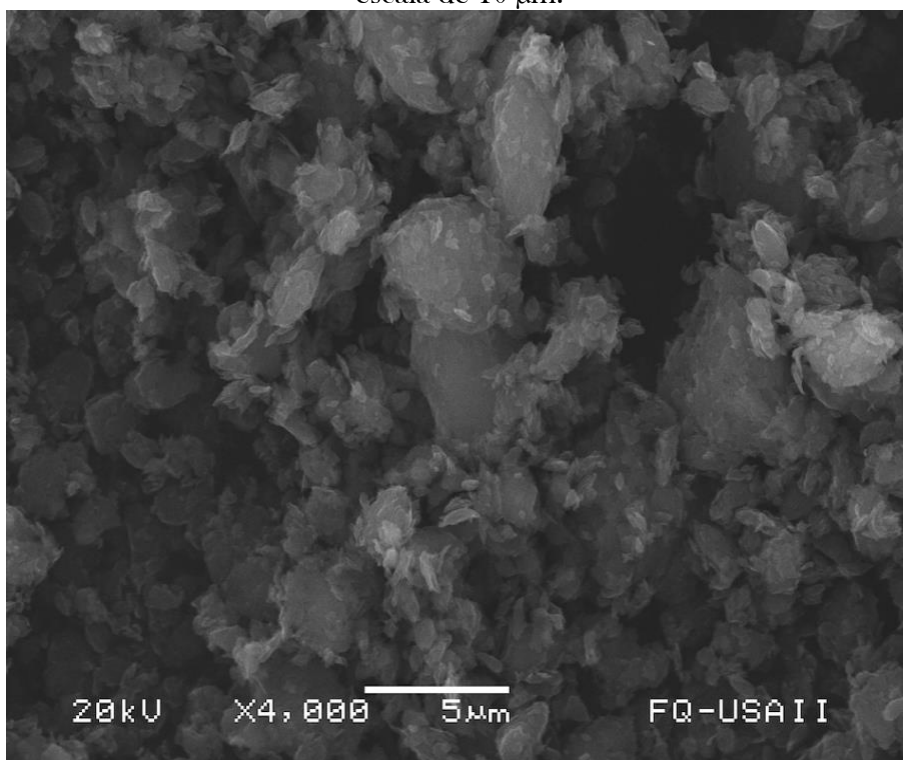


Imagen electrónica del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 5 μm .

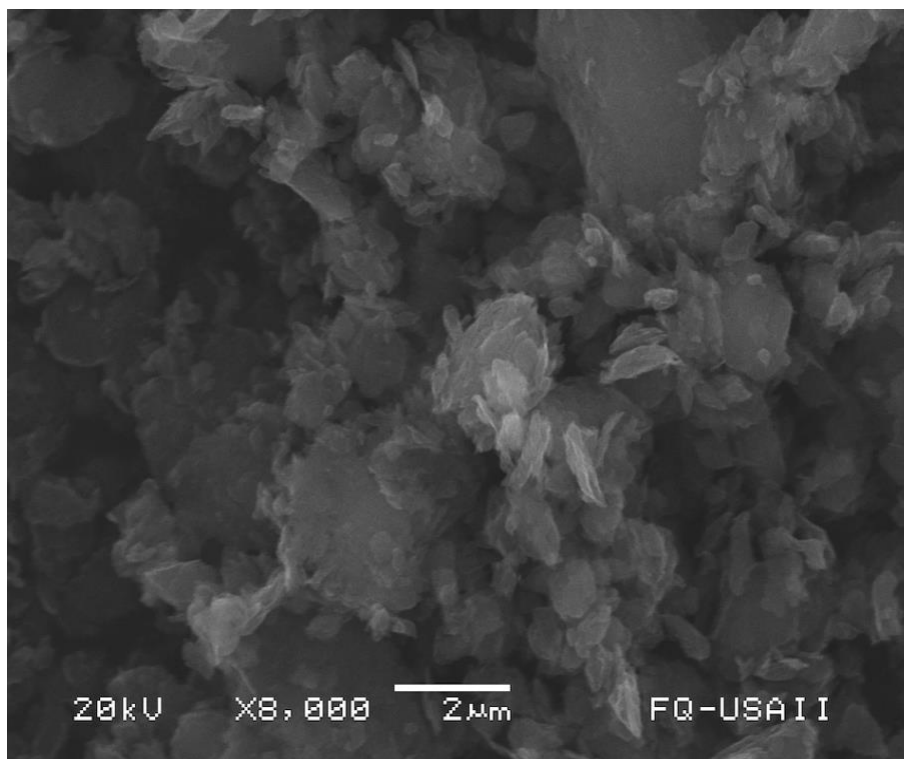


Imagen electrónica del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 2 µm.

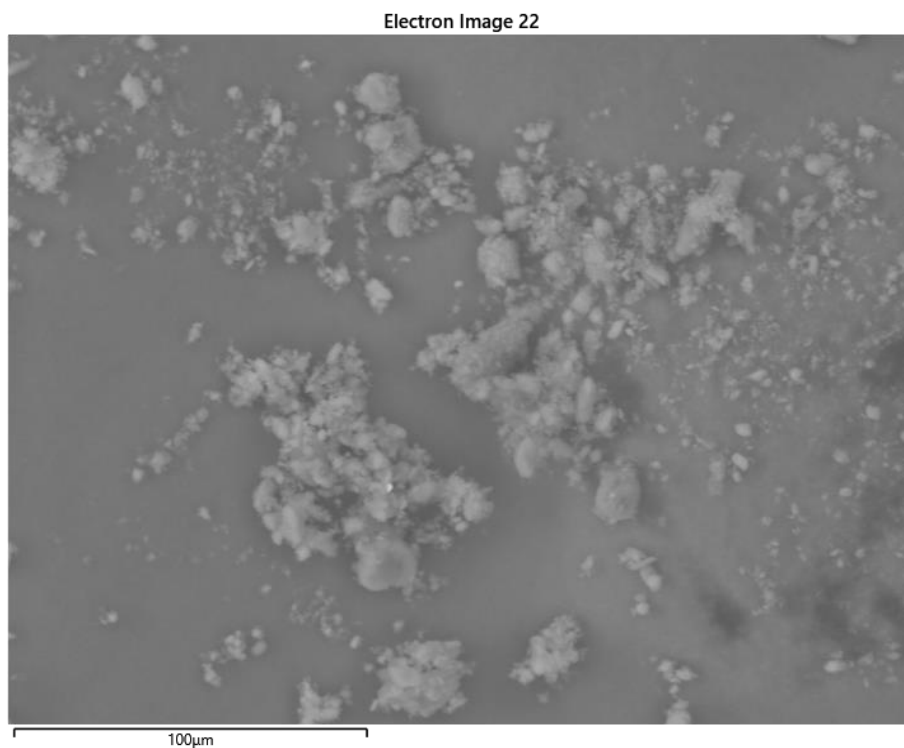


Imagen electrónica del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 100 µm como referencia para el mapeo elemental de la superficie del material.

C K α 1_2

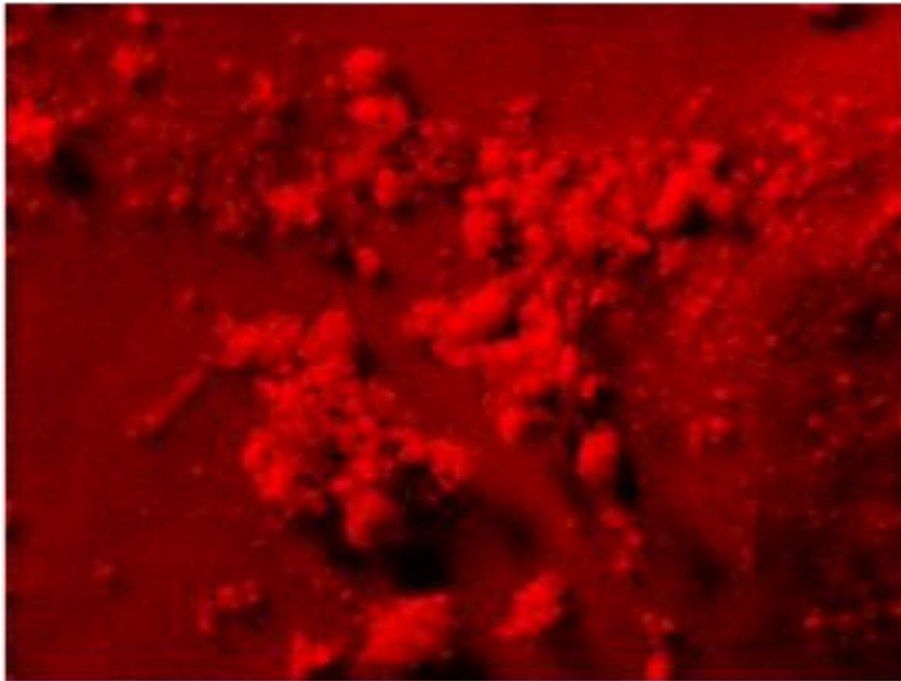


Imagen del mapeo electrónico del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 100 μ m para carbono.

O K α 1

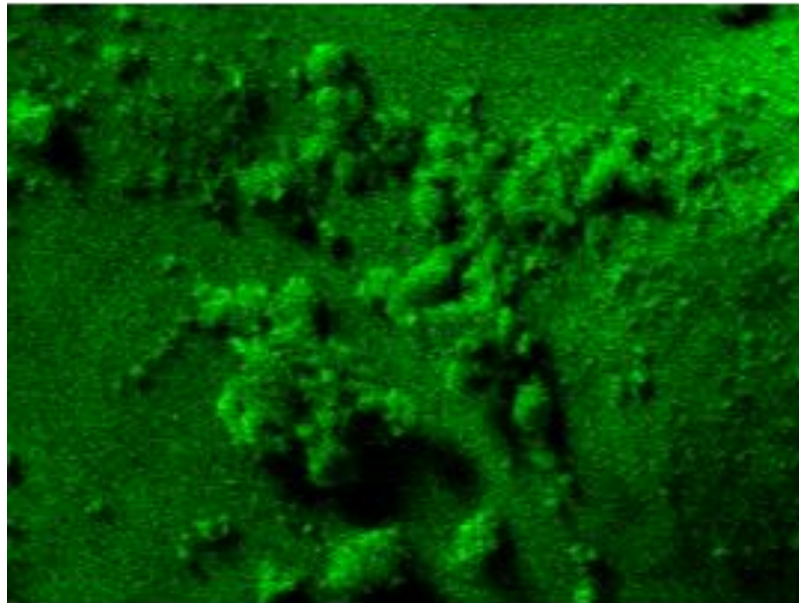


Imagen del mapeo electrónico del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 100 μ m para oxígeno.

Ni K α 1

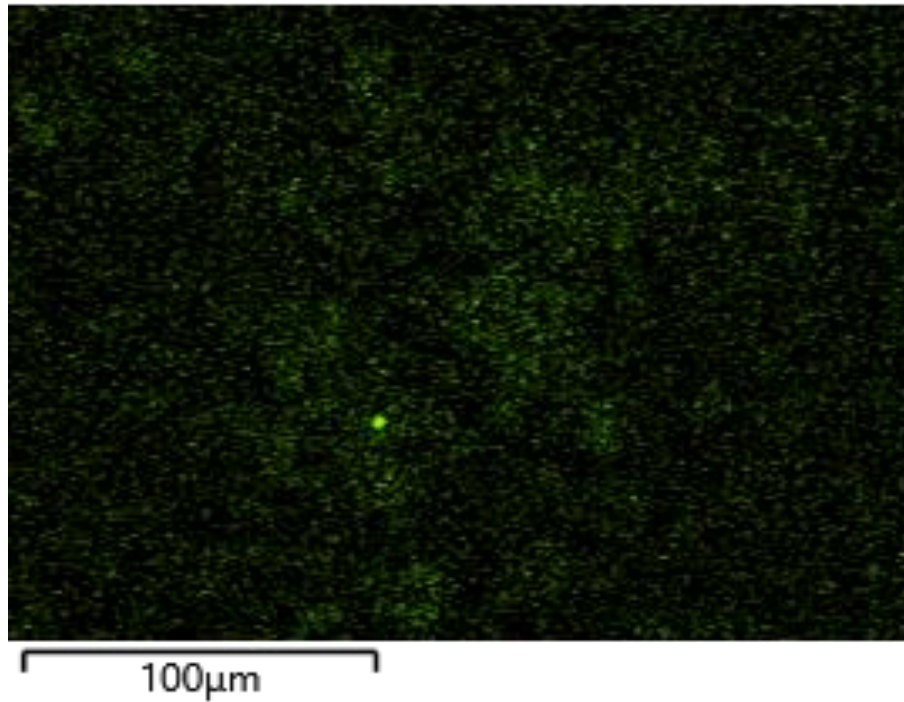
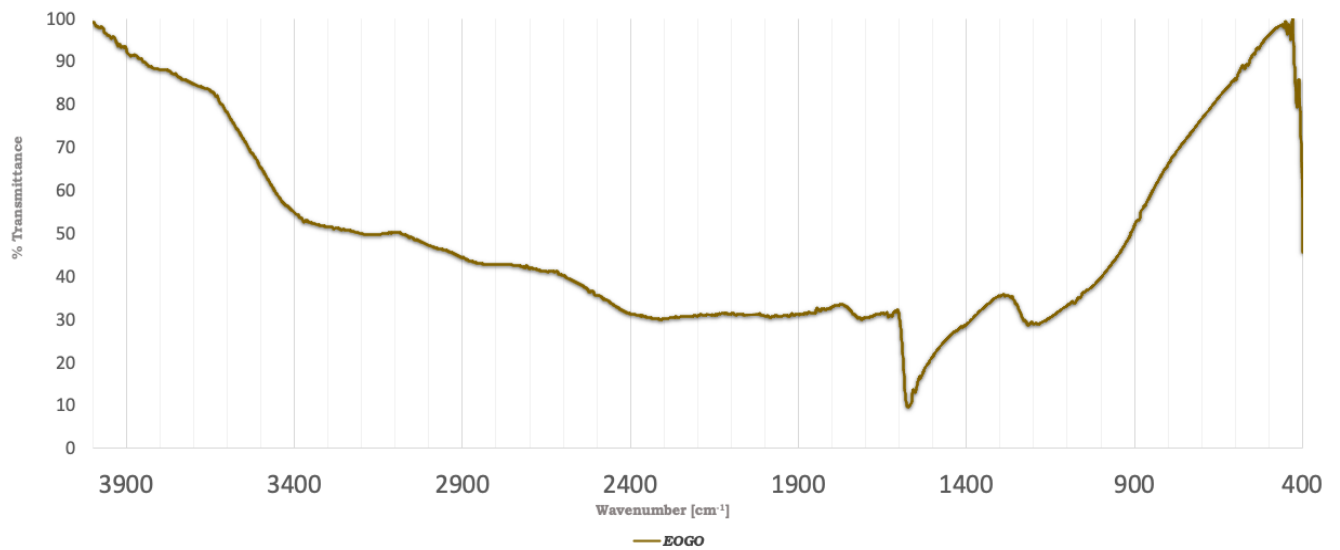


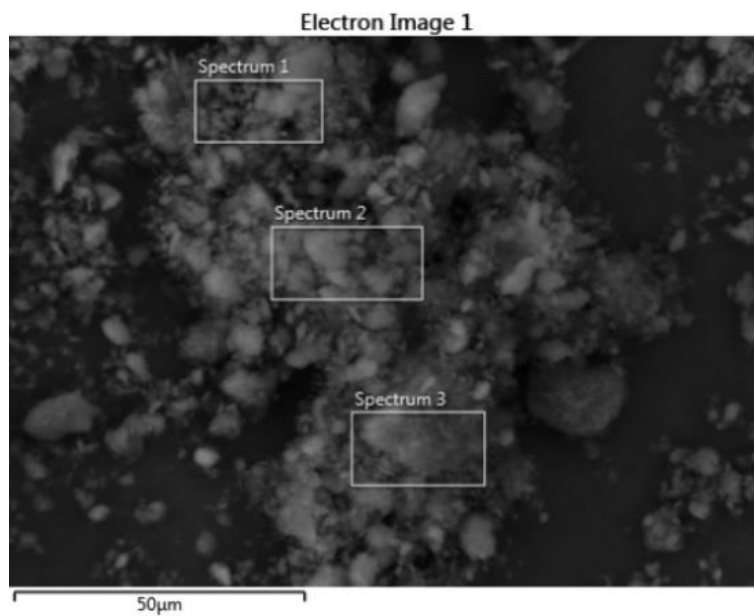
Imagen del mapeo electrónico del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2) utilizando una escala de 100 μ m para oxígeno.

EOGO Prístino

IR ATR



SEM



Imágen de microscopía de barrido electrónico del EOGO prístino, considerando diversos sitios de análisis.

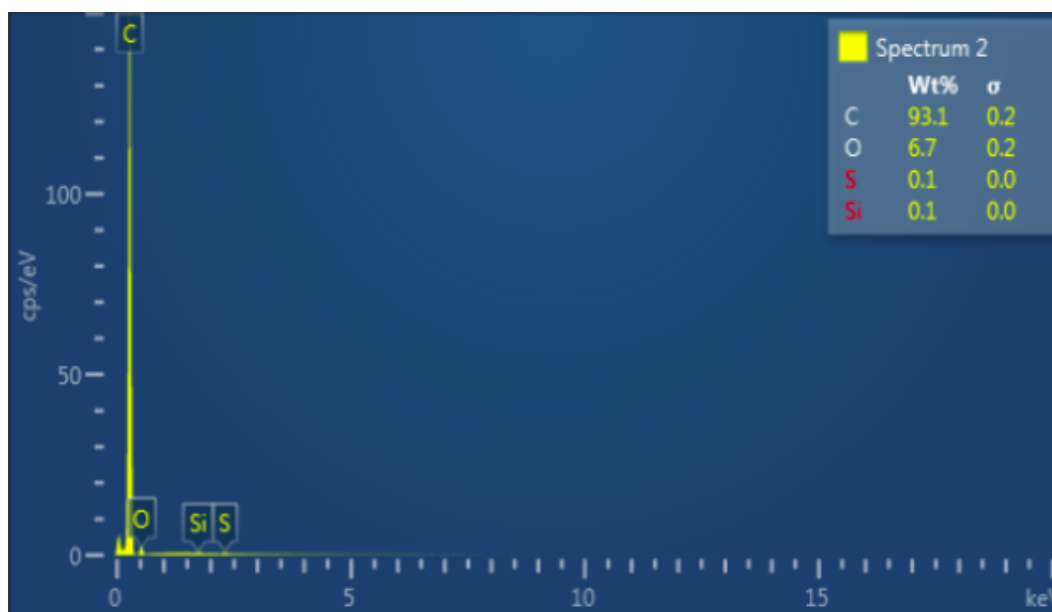


Gráfico de la composición en la zona del espectro 2.

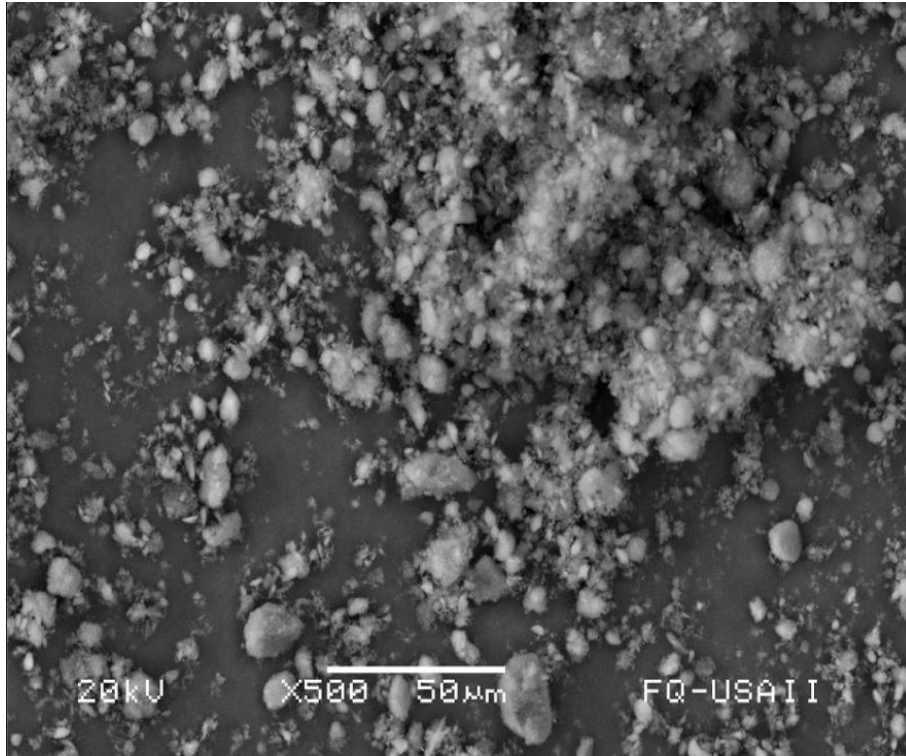


Imagen electrónica del EOGO prístino utilizando una escala de 50 μm .

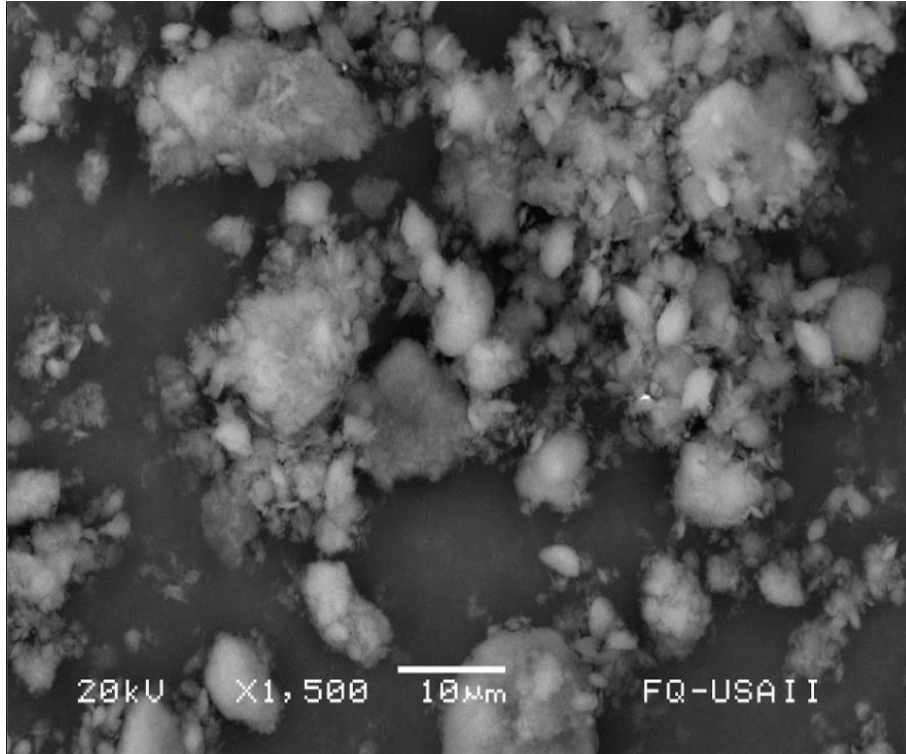


Imagen electrónica del EOGO prístino utilizando una escala de 10 μm .

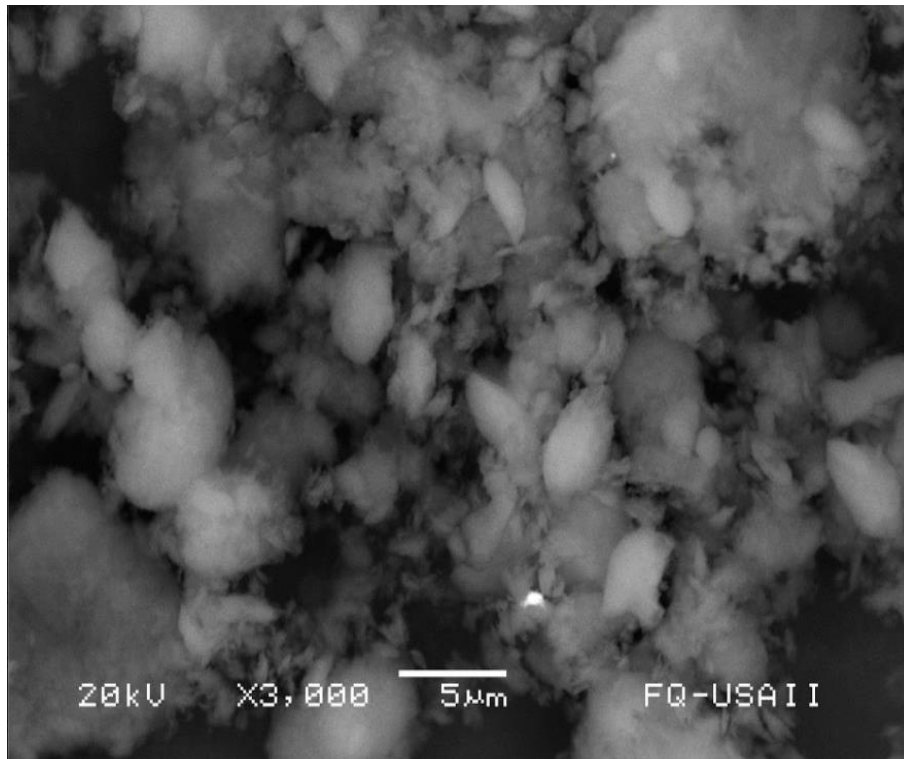


Imagen electrónica del EOGO prístino utilizando una escala de 5 μm .

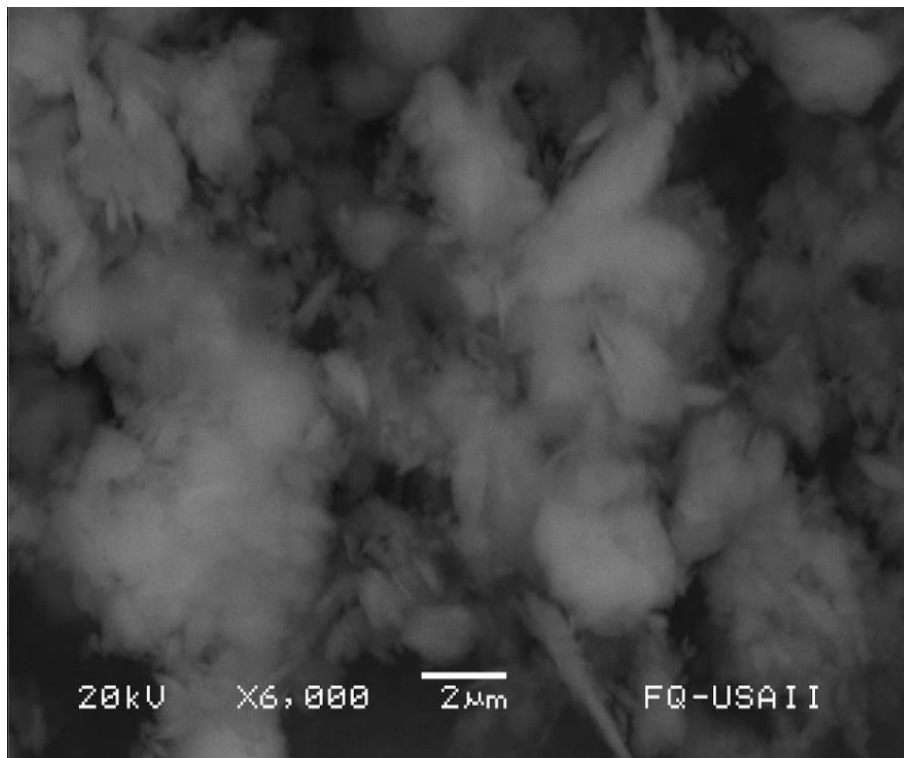


Imagen electrónica del EOGO prístino utilizando una escala de 2 μm .

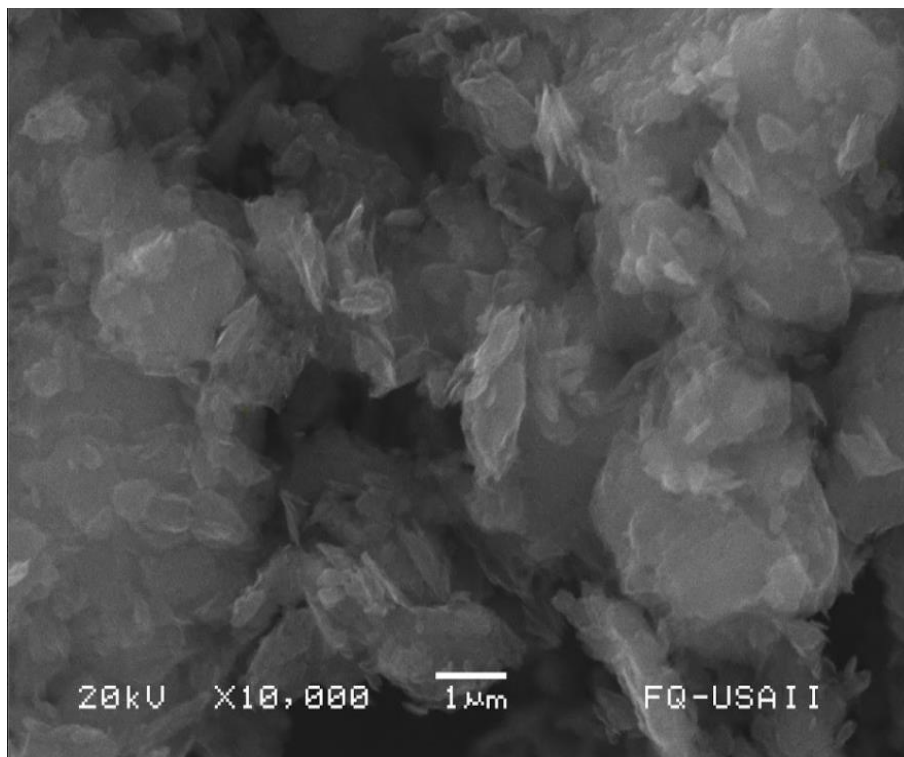
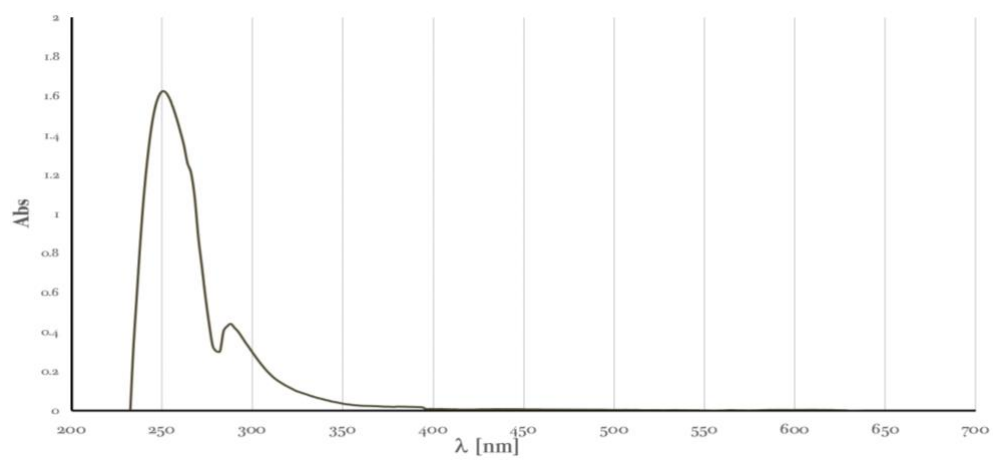


Imagen electrónica del EOGO prístino utilizando una escala de 1 µm.

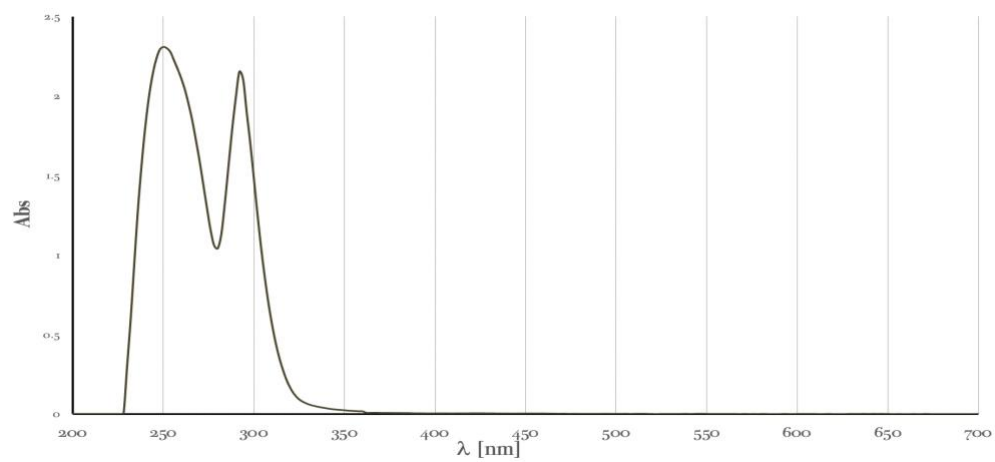
Titulaciones espectrofotométricas supramoleculares

Espectros de absorción de los huéspedes

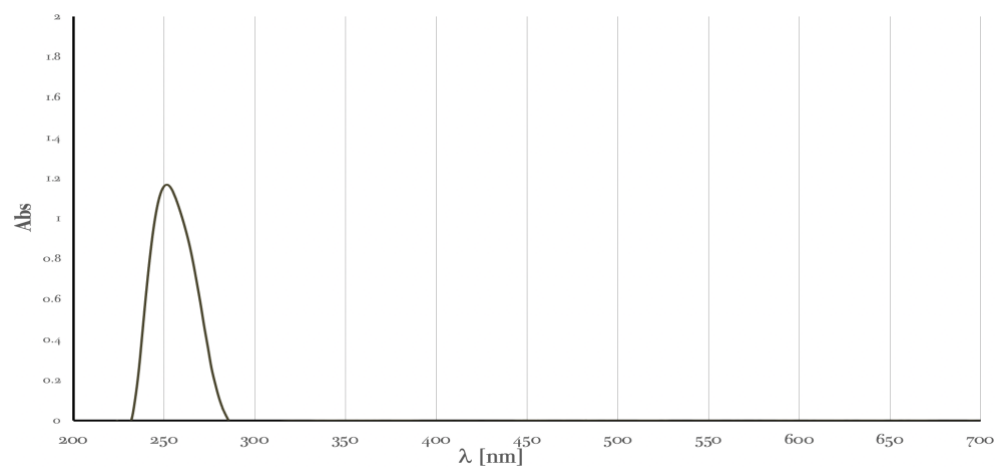
Py



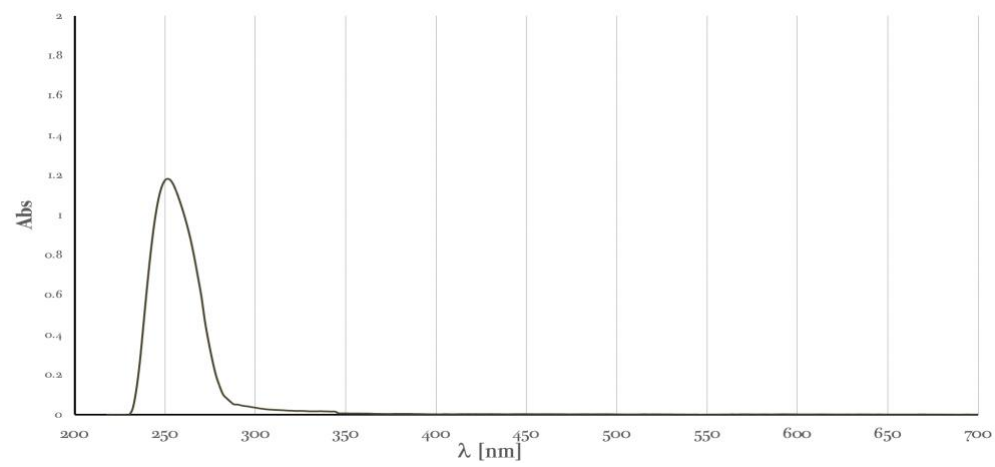
Bipy1



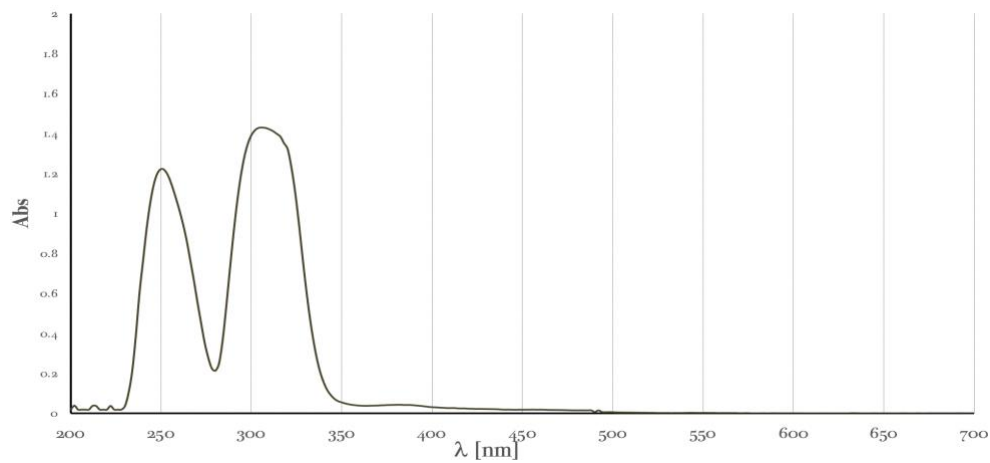
Bipy2



Bipy3

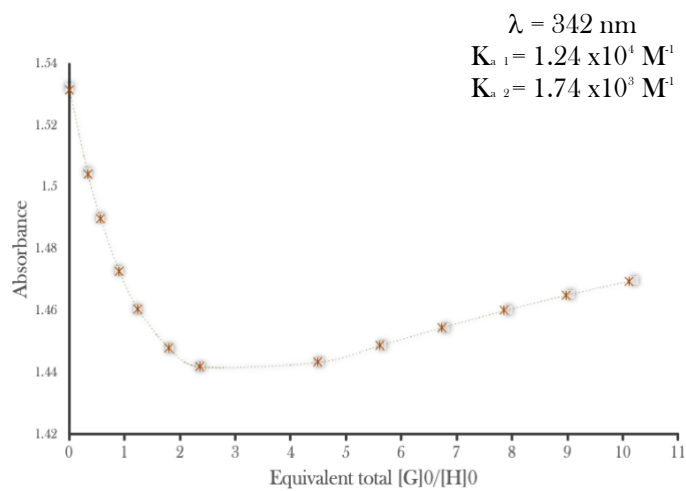


Bipy4

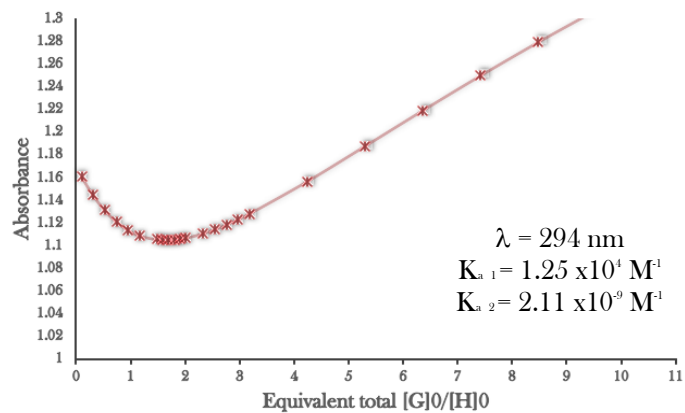


Isotermas de asociación
Complejo Ni-Salfen (1)

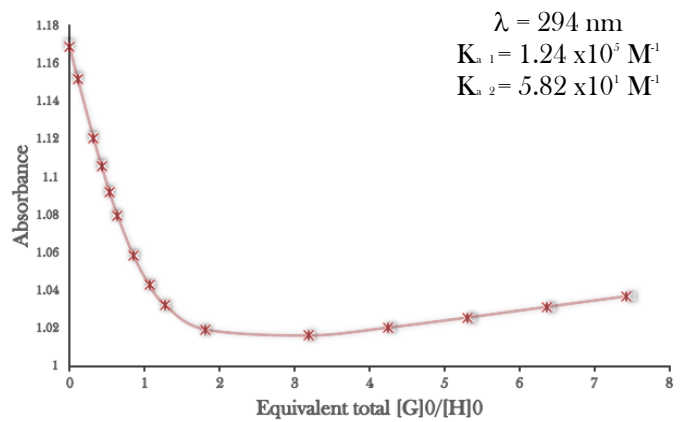
Py



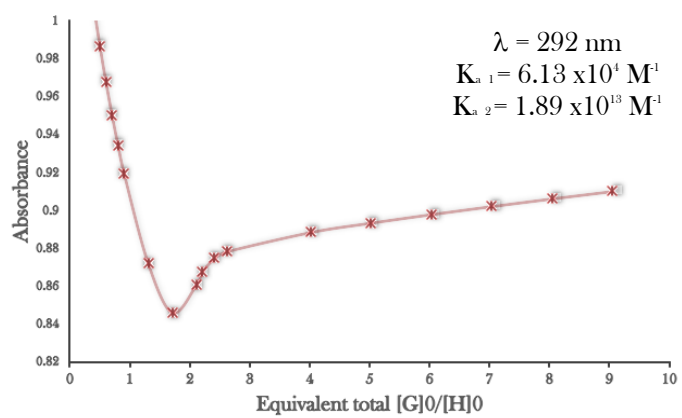
Bipy1



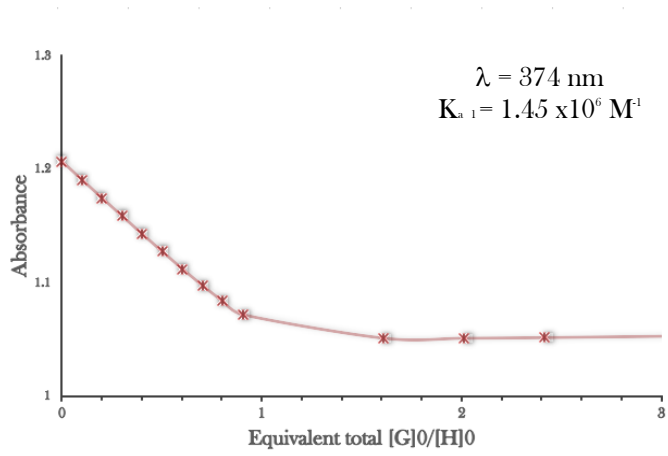
Bipy2



Bipy3

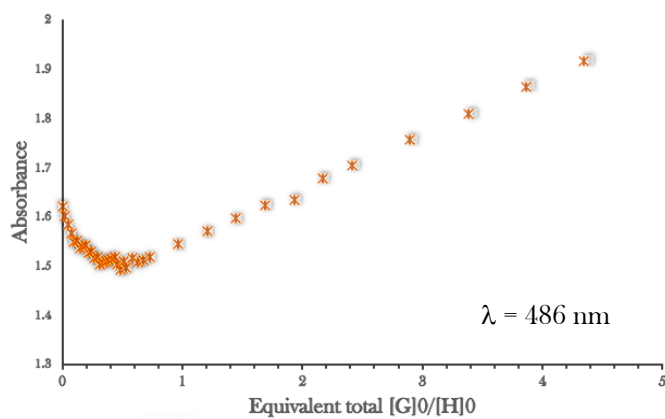


Bipy4

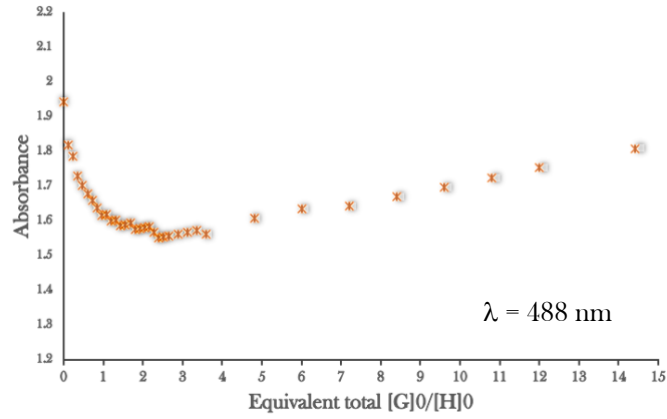


Nanomaterial híbrido de óxido de grafeno/ Ni-Salfen (2)

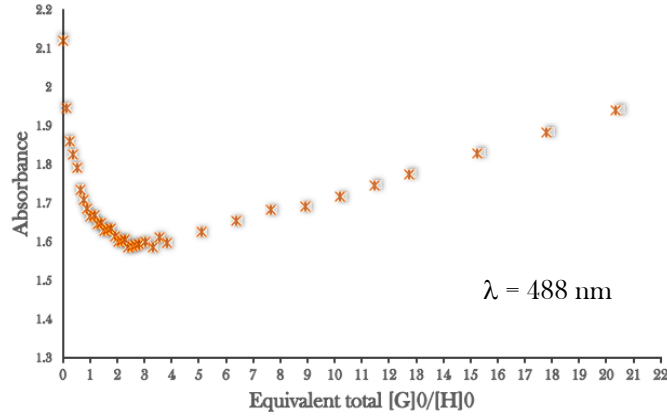
Py



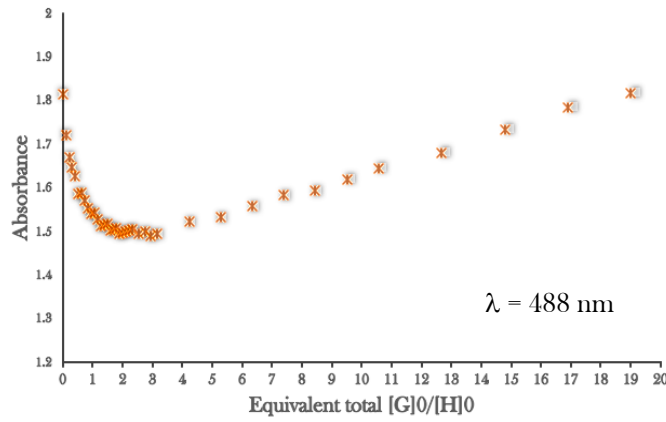
Bipy1



Bipy2



Bipy3



Bipy4

