



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTADO DEL ARTE DE MATERIALES
SUPRAMOLECULARES BASADOS EN BLOQUES
DE CONSTRUCCIÓN ORGÁNICOS**

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

JOSÉ RAMÓN RAMÍREZ ALQUICIRA

DIRECTOR DE TESIS

DR. RAFAEL OMAR ARCOS RAMOS



MÉXICO, CDMX.

2022



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: Gómez Dueñas Juan

VOCAL: Profesor: Lejarazo Gómez Eva Florencia

SECRETARIO: Profesor: Arcos Ramos Rafael Omar

1er. SUPLENTE: Profesor: Arellano Hernández Aldo

2° SUPLENTE: Profesor: Reyes López Elizabeth

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE NANOPELÍCULAS, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE RADIACIONES Y RADIOQUÍMICA, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Rafael Omar Arcos Ramos

SUSTENTANTE:

José Ramón Ramírez Alquicira

AGRADECIMIENTOS

Proyecto PAPIIT IA-100722: "Desarrollo de materiales moleculares multifuncionales: auto-ensamble controlado mediante apilamiento de cromóforos orgánicos"

Proyecto PAPIIT IN-207421: "Desarrollo de materiales supramoleculares orgánicos multifuncionales basados en sistemas auto-ensamblados BTB-cumarina"

Quiero agradecer a mis padres Ruth Miriam Alquicira Galicia y Ramón Ramírez Vera por apoyarme en todo momento, gracias a ustedes he logrado alcanzar mis metas en la vida.

Quiero agradecer a mi hermano Andrés Ramírez Alquicira por aconsejarme en todo momento, gracias a tu ayuda comprendí lo mucho que necesito esforzarme, tal como tú lo haces, eres mi mayor ejemplo.

Quiero agradecer a mi familia que siempre me ha brindado su apoyo, ojalá nunca cambie nuestra gran unión.

Quiero agradecer a mi abuelita María Galicia Carranza quien ya se adelantó, sin embargo, siempre estuvo presente para guiarme y decirme palabras de aliento.

Quiero agradecer a mi asesor Rafael Omar Arcos Ramos por contar con su apoyo en todo este proceso, gracias por su disponibilidad y su paciencia.

Finalmente, quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por todo mi proceso como estudiante, me han brindado grandiosas experiencias.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	9
1. ANTECEDENTES	10
1.1 Química e Ingeniería de materiales	10
1.2 Química supramolecular	17
1.3 Ingeniería de cristales	24
1.4 Propiedades de los materiales supramoleculares	26
1.5 Ejemplos de bloques de construcción	35
2. OBJETIVOS	39
2.1 Objetivo General	39
2.2 Objetivos Particulares	39
3. MATERIALES SUPRAMOLECULARES DERIVADOS DE CUMARINA	40
3.1 Metodologías de síntesis de la cumarina	40
3.2 Propiedades	42
3.3 Desarrollo y aplicaciones de una sonda fluorescente activada a base de cumarina para discriminar eficazmente el glutatión de la homocisteína y de la cisteína en células y organismos vivos	43
4. POLIMEROS SUPRAMOLECULARES	51
4.1 Metodologías de síntesis de los polímeros supramoleculares	52
4.2 Propiedades y aplicaciones	54
4.3 Polímero supramolecular multi sensible basado en pilar[5]areno controlado por yodo para la detección de fluorescencia de cianuro, mercurio y cisteína	55
5. REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COF's)	65
5.1 Metodologías de síntesis de los COF's	66
5.2 Propiedades y aplicaciones	67
5.3 Red orgánica covalente basada en tetrafeniletileno para la adsorción de gases residuales y la detección altamente selectiva de Fe ³⁺	67
6. CONCLUSIONES	74
7. BIBLIOGRAFÍA	75

INDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS

Figura 1. Representación esquemática de dos tipos de bloques de construcción moleculares que se ensamblan para formar una nueva estructura.	17
Figura 2. (a) Modelo llave-cerradura rígida (b) Modelo de ajuste inducido.	18
Figura 3. Definición tradicional del complejo supramolecular "huésped-anfitrión" en disolución.	19
Figura 4. Puntos de vista de la química supramolecular. (a) Estado sólido "clathrate".	21
Figura 5. Puntos de vista de la química supramolecular. (b) Complejo molecular huésped-anfitrión, (c) Auto ensamble.	21
Figura 6. Representación esquemática de una interacción de apilamiento- π	23
Figura 7. (a) Patrón 2D simple de un objeto (mariposa), (b) Mismo patrón 2D representado por círculos.	25
Figura 8. Representación esquemática de un circuito cerrado con una corriente eléctrica (izquierda) y un dipolo magnético lineal (derecha).	26
Figura 9. Origen de las bandas de energía dentro de un sólido representado por la combinación de un número creciente de orbitales.	29
Figura 10. Bandas de energía. (a) aislante, (b) semiconductor, (c) metal, (d) semimetal.	29
Figura 11. Dependencia de la resistividad ρ con la temperatura. (a) semiconductor, (b) metal, (c) metal como superconductor debajo de su T_c , (d) metal sometido a una transición aislante por debajo de su T_c	30
Figura 12. Espectro electromagnético.	32
Figura 13. Representación esquemática del fenómeno de enfriamiento (izquierda) y de sensibilización (centro y derecha).	34
Figura 14. Estructura del bloque de construcción dipirrina.	36
Figura 15. Derivados de ácido borónico.	37
Figura 16. Estructura de anfífilos no iónicos derivados de OPE.	38
Figura 17. Bloque de construcción derivado de la Ftalocianina.	38
Figura 18. Estructura de la cumarina.	40
Figura 19. Esquema general de la biosíntesis de la cumarina.	40
Figura 20. Reacción de Pechmann.	41
Figura 21. Reacción de Perkin.	42
Figura 22. Estructura de la homocisteína (Hcy), Cisteína (Cys) y Glutación (GSH).	43
Figura 23. Estructura de la sonda 4-BrCP utilizando cumarina como bloque de construcción.	44
Figura 24. Ruta sintética para la sonda 4-BrCP.	45
Figura 25. (a) Espectro UV-Vis de la sonda con GSH/Cys/Hcy (b) Respuesta fluorescente de la sonda a GSH/Cys/Hcy.	46
Figura 26. (a) Selectividad de 4-BrCP a GSH, Cys y Hcy. (b, c y d) Análisis de correlación de los datos cinéticos.	46
Figura 27. Cambio espectral de la fluorescencia dependiente del tiempo.	47
Figura 28. Cambio espectral de la fluorescencia dependiente del pH.	48
Figura 29. Experimentos de selectividad e interferencia de fluorescencia de 4-BrCP a GSH.	48
Figura 30. Imágenes de fluorescencia de GSH en células vivas, <i>C. elegans</i> y peces cebra.	49
Figura 31. Equilibrio termodinámico y representación de un polímero supramolecular.	51
Figura 32. Esquema de los diferentes modelos de polimerización supramolecular.	53
Figura 33. Diferentes tipos de diseño para la preparación de redes poliméricas supramoleculares.	54
Figura 34. Materiales de memoria de forma. (a) Funcionamiento del material (b) Demostración del comportamiento del material.	55
Figura 35. Ruta sintética de los precursores del polímero supramolecular PNA-GBP.	57
Figura 36. Técnicas espectrales (a) RMN de GBP y complejo PNA-GBP (b) HRMS de PNA-GBP (c) RMN de PNA-GBP dependiente de la concentración.	58
Figura 37. Representación de la morfología del polímero supramolecular PNA-GBP.	59

Figura 38. Dependencia de la fluorescencia (a) PNA-GBP (80 mM) con la temperatura (b) PNA-GBP (50 μ M) con la concentración de H ₂ O en DMSO/H ₂ O.....	60
Figura 39. Dependencia de la fluorescencia de PNA-GBP con la adición de I ₂ y transición física del polímero PNA-GBP tras la adición de I ₂	61
Figura 40. Fluorescencia de PNA-GBP·I ₂ tras la adición de 1 eq. de CN ⁻ y respuesta de la fluorescencia del gel PNA-GBP·I ₂ a la presencia de diferentes aniones.	61
Figura 41. Fluorescencia de PNA-GBP·I ₂ tras la adición de 1 eq. de Hg ²⁺ y respuesta de la fluorescencia del gel PNA-GBP·I ₂ a la presencia de diferentes iones metálicos.	62
Figura 42. Fluorescencia de PNA-GBP·I ₂ tras la adición de 1 eq. de L-Cys y respuesta de la fluorescencia del gel PNA-GBP·I ₂ a la presencia de diferentes aminoácidos.....	63
Figura 43. Imágenes de fluorescencia en células HeLa.	64
Figura 44. Representación de las redes orgánicas covalentes. (a) COF 2D (b) COF 3D.....	65
Figura 45. Representación de la síntesis mecano química. (a) COF ligado de enamina y (b) COF basado en triazina.	67
Figura 46. Ruta sintética del COF-TTPE.	68
Figura 47. Representación de las técnicas SEM y TEM para el derivado TTPE.	69
Figura 48. Isotermas de adsorción (a) N ₂ y tamaño de poro del TTPE (b) CO ₂ (c) CO ₂ a alta presión (d) H ₂ O, benceno y tolueno.	71
Figura 49. Emisión de la fluorescencia en presencia de iones metálicos.	72
Figura 50. Dependencia de la fluorescencia con la concentración de Fe ³⁺ y con diferentes soluciones complejas.	72
Figura 51. Ciclos de prueba e imágenes SEM del COF TTPE.....	73

Gráfica 1. Diagrama de Ashby que relaciona la densidad con la resistencia a la conformación para varias clases de materiales.....	11
Gráfica 2. Esquema general para la emisión de materiales fosforescentes.....	34
Gráfica 3. Condición de resonancia necesaria para la transferencia de energía.	35
Gráfica 4. Cambio espectral de la fluorescencia dependiente de la concentración.	47
Gráfica 5. Espectro FTIR de TFBPE, TAPE y del COF-TTPE.....	69
Gráfica 6. (a) Difractogramas de polvos y propuesta de estructuras para COF-TTPE (b) estructura eclipsada (c) estructura escalonada.	70

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

A: Área

AIE: Emisión inducida por agregación

B: Inducción magnética

Cys: Cisteína

σ : Conductividad

CLAR: Cromatografía líquida de alto rendimiento

CCK-8: Kit de conteo de células

COF: Red orgánica covalente

ΔV : Diferencia de potencial

DMSO: Dimetilsulfóxido

Eg: Brecha de energía

EM: Espectrometría de masas

ESI-MS: Espectrometría de masas por electrospray

FTIR: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

GBP: 1,6-Dipiridino-hexano

GSH: Glutación

Hcy: Homocisteína

HepG2: Carcinoma de hepatocitos del Cáucaso humano

HeLa: Células Henrietta lacks

LO: Óptica lineal

LOD: Límite de detección

M: Momento magnético

NVU: Radiación ultravioleta cercana

NIR: Infrarrojo cercano

NLO: Óptica no lineal

NEM: Etilmaleimida

OPE: Oligofenilenetnileno

ρ : Resistividad

PBS: Tampón fosfato salino

PXRD: Difracción de rayos X de polvos

RMN: Resonancia magnética nuclear

SEAR: Sustitución electrofílica aromática.

SN2: Sustitución nucleofílica bimolecular

SEM: Microscopía electrónica de barrido

τ : Torque

Tc: Temperatura crítica

TIC: Transferencia de carga intramolecular

TAPE: 1,1,2,2-tetrakis-(4-aminofenil)eteno

TFBPE: 4,4',4'',4'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetraanilina

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

UV: Radiación ultravioleta

χ : Susceptibilidad magnética

4-BrCP: Sonda derivado de cumarina

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales cada vez más complejos es uno de los objetivos principales para muchas áreas de la ciencia; en particular, la aplicación de principios de química supramolecular ha proporcionado nuevos métodos para el diseño y síntesis de materiales unidos a través de interacciones no covalentes, haciéndolos capaces de realizar diferentes funciones en aplicaciones de ciencia básica y tecnología aplicada. Esta nueva clase de materiales presentan características importantes, tal como la poca contaminación que provoca su uso y el bajo costo para su obtención, así como el contar con propiedades no convencionales (eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas).

Con base en lo anterior, es indispensable entender que el desarrollo de nuevos materiales requiere de un proceso integral de investigación, ya que, problemas como la definición de una estructura deseada y la obtención de un compuesto son de vital importancia para el desarrollo de un sistema más complejo que posea propiedades deseables y modulables; por tal motivo, es necesario explorar cómo funcionan los sistemas existentes, para así utilizar esta información en el diseño de nuevos materiales con mejores rendimientos.

En el presente trabajo monográfico de actualización se realizó una revisión del estado del arte de materiales supramoleculares basados en bloques de construcción orgánicos; por lo que se investigaron los conceptos principales de cada una de las áreas científicas involucradas, así como la investigación de las características estructurales y propiedades de tres diferentes tipos de materiales supramoleculares: derivados de cumarina, polímeros supramoleculares y redes orgánicas covalentes. Con base en esta primera revisión, se exploraron aplicaciones específicas que han resultado ser de gran utilidad tanto en ciencia básica como en tecnología aplicada.

1. ANTECEDENTES

1.1 Química e Ingeniería de materiales

La ciencia de los materiales comenzó su desarrollo en el momento que el humano se percató de la capacidad que tenía para modificar los materiales que encontraba en la naturaleza, así como en la posibilidad de fabricar nuevos productos en respuesta a funciones cada vez más complejas dentro de su vida diaria. A partir de ese momento, a través de la química e ingeniería de materiales ha sido posible establecer un mejor diseño, uso y elección de materiales para aplicaciones específicas en cualquier industria; sin embargo, la química de materiales representa el conocimiento teórico-experimental de la investigación a nivel molecular y supramolecular, mientras que la Ingeniería de materiales se enfoca a la procesabilidad y aplicación de estos en procesos específicos a nivel industrial.

Por lo anterior, se establecen ciertos principios que se deben tomar en cuenta:

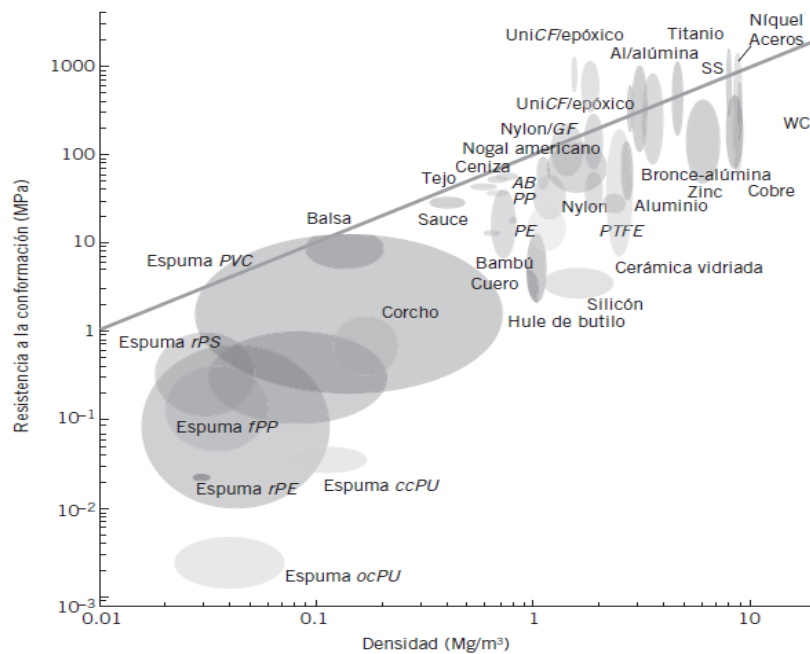
- ❖ Los principios que regulan el comportamiento de los materiales están cimentados en la ciencia y son comprensibles.
- ❖ Las propiedades de un material específico están determinadas por su estructura.
- ❖ El proceso al que es sometido el material puede alterar la estructura establecida del mismo, las cuales pueden ser predecibles.
- ❖ Las propiedades de los materiales pueden cambiar a través del tiempo, ya que, se encuentran sometidos a diversos estímulos externos.
- ❖ Al seleccionar un material que será utilizado para cierta aplicación específica, se deben realizar pruebas adecuadas para asegurar que es el idóneo para dicha aplicación.

Se establece que los científicos y los ingenieros deben:

- ❖ Comprender las propiedades asociadas a los diferentes tipos de materiales existentes.
- ❖ Saber porque existen las propiedades y como se pueden alterar a partir de las condiciones a las que se somete el material.
- ❖ Evaluar los aspectos económicos que se relacionan con el material y con la aplicación.

- ❖ Considerar las reacciones que puede presentar el material con el paso del tiempo, ya que, las propiedades de los materiales pueden modificarse con el tiempo.

Para tomar una decisión informada en el desarrollo o selección de un material, primero se debe determinar que propiedades son importantes para la aplicación específica, al mismo tiempo se debe reconocer que las propiedades deseadas se pueden modificar mientras el proyecto avanza, convirtiéndose en un reto aún más difícil. El desarrollar el punto anterior es el objetivo esencial de la ciencia de los materiales: determinar la necesidad, elegir el material adecuado, y utilizar los conocimientos adquiridos de ese material para alterar sus propiedades para así adaptarlo a los requerimientos de la nueva aplicación a la que sea sometido, la cual puede cambiar con el tiempo. En la actualidad la cantidad existente de materiales es enorme, por tal motivo y para facilitar el trabajo de los ingenieros y científicos, se crearon los diagramas de Ashby (*Gráfica 1*), los cuales, proporcionan un método sencillo para determinar la diferencia existente entre las diferentes clases de materiales y como se desempeñan los mismos en términos de sus propiedades específicas, sin embargo, estos diagramas solo presentan un ayuda superficial, ya que, determinan el tipo de material viable para cierta aplicación, pero son los ingenieros y científicos quienes determinan el material idóneo.^[1]



Gráfica 1. Diagrama de Ashby que relaciona la densidad con la resistencia a la conformación para varias clases de materiales. M. Ashby, et al. 2002.

La producción y elaboración de los materiales hasta convertirlos en productos terminados constituyen una parte importante de la economía actual. Se debe tener en cuenta que el empleo de nuevos materiales se encuentra en cambio acelerado.^[2] La selección de materiales no se basa exclusivamente por la mejor combinación de propiedades químicas y físicas, también es necesario considerar la componente económica de su implementación. Otro de los factores más importantes que ha tomado gran relevancia en la actualidad, es el impacto al medio ambiente, la ética y el auto interés demandan que los desarrollos tecnológicos continúen de manera más benéfica para la sociedad y el medio ambiente, tratando de conseguir sustentabilidad en los procesos de los nuevos materiales desarrollados, por ejemplo:

- ❖ Examinar métodos de conservación de energía y recursos acuíferos.
- ❖ Búsqueda de oportunidades para reutilizar o reciclar materiales existentes.
- ❖ Selección de recursos renovables.

La ruta de un material desde su obtención hasta su último desecho se conoce como ciclo de vida, el cual se realiza por medio de un análisis cualitativo de selecciones y procesos de materiales para reducir el impacto ambiental; este análisis desarrolla inventarios y listas de los materiales usados y emitidos para determinar modificaciones de diseño. Actualmente se apoya los conceptos de química e Ingeniería verdes, los cuales, están definidos como “el diseño, la comercialización y la utilización de procesos y productos que sean factibles y económicos, al mismo tiempo que minimicen la generación de contaminación en el lugar de origen y los riesgos a la salud humana y el medio ambiente”. En conclusión, el objetivo principal de los químicos e ingenieros de materiales es el mismo, examinar las propiedades de los diferentes materiales existentes, realizar las mejoras necesarias y utilizarlos para aplicaciones específicas, aplicando el conocimiento adquirido para lograr procesar el material con el objetivo de mejorar su funcionamiento.

1.1.1 Tipos de materiales

En la actualidad existe una gran variedad de materiales, estos se pueden clasificar a partir de los átomos y arreglos de estos que los conforman o de la aplicación específica para la que pueden ser utilizados, de manera general se pueden clasificar de la siguiente manera:

1.1.1.1 Materiales Metálicos

Su estructura química está determinada por elementos cuyos átomos comparten electrones deslocalizados, de tal forma que cualquier electrón dado es capaz de ser asociado con un gran número de átomos diferentes. Los metales tienen una estructura cristalina en la que los átomos están dispuestos de manera ordenada, además, son buenos conductores de calor y electricidad, pueden ser derretidos o fusionados (presentan maleabilidad y ductilidad). Su enlace característico es el enlace metálico, el cual, provee una conductividad electrónica excepcional, ya que, los electrones son libres de moverse a través de una amplia nube electrónica alrededor de los átomos.

1.1.1.2 Materiales poliméricos

Los materiales poliméricos constan de largas cadenas o redes moleculares constituidas por unidades monoméricas, generalmente orgánicas (precursores que contienen carbono). La mayoría de estos materiales no son cristalinos, sin embargo, pueden presentar regiones cristalinas y otras no cristalinas. Debido a su estructura interna mencionada anteriormente, los polímeros son malos conductores de electricidad, por este motivo, algunos de estos materiales se emplean como aislantes eléctricos.

Al existir una gran variedad de polímeros, sus propiedades pueden variar y con ello su aplicación principal, por ejemplo, existen polímeros para fabricar bolsas que presentan una resistencia débil (polietileno), mientras que hay otros tipos de polímeros que presentan gran resistencia y son utilizados para fabricar chalecos antibalas (kevlar). La clasificación más utilizada para los polímeros es la siguiente:

- ❖ **Termoplásticos:** Presentan una baja resistencia al calor, por lo que pueden ser derretidos fácilmente (punto de fusión bajo), debido a los enlaces existentes en la estructura del polímero (pocos enlaces covalentes). Se pueden reciclar fácilmente y presentan una menor resistencia.
- ❖ **Termoestables:** Presentan una mayor cantidad de enlaces covalentes en su cadena, por lo que presentan una mayor resistencia, sin embargo, son más difíciles de reciclar.

1.1.1.3 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos enlazados químicamente entre sí, estos, pueden ser cristalinos, no cristalinos y una mezcla de ambos. Son materiales duros pero frágiles (poca deformación), resistentes al calor y a la corrosión, su estructura química normalmente se basa en elementos metálicos combinados con oxígeno, carbono, nitrógeno o azufre. Debido a las propiedades aislantes que presentan, además de la resistencia al calor y al desgaste, se convierten en buenos competidores para ser utilizados como revestimiento de hornos para tratamientos térmicos y fusión de metales como el acero.

1.1.1.4 Materiales compuestos

Se definen como dos o más materiales integrados para formar uno nuevo, por tal motivo son considerados como materiales complejos. Los materiales que lo constituyen conservan sus propiedades, mientras el nuevo compuesto presentará distintas a la de los materiales individuales. Están formados por un material que funciona como refuerzo y de una resina aglomerante con el objetivo de generar nuevas características y propiedades. Los constituyentes son insolubles entre sí, por lo cual se pueden distinguir físicamente debido a la interfaz que se encuentra entre ellos.

Existen tres tipos diferentes de compuestos:

- ❖ **Granulosos:** Presentan una mayor cantidad de partículas gruesas, un ejemplo es la combinación de la grava y el cemento que se utiliza en el concreto, logran generar una mayor resistencia al desgaste.
- ❖ **Reforzados:** El material que se encuentra en la capa externa orienta a las fibras internas y transfiere la carga aplicada a las fibras más fuertes. Un ejemplo es la fibra de silicio-carbono utilizada en los motores de aviones. Este tipo de compuestos pueden encontrarse en aplicaciones más sencillas como el uso de paja o alambre al interior de los ladrillos para mejorar la resistencia de estos.
- ❖ **Laminares:** Consiste en una alternación de capas de diferentes materiales enlazados, por ejemplo, el triplay, material que consta de una serie de capas de madera unidas con capas de resina epóxica entre ellas, con la finalidad de obtener un material más ligero.

1.1.1.5 Materiales de carbono

Son principalmente las formas naturales del carbono, por ejemplo, grafito, diamante, fibra de carbono, fulerenos y nanotubos de carbono:

- ❖ **Grafito:** Consta de seis anillos de carbono aromáticos enlazados en planos. Los enlaces covalentes fuertes que presentan estos anillos aromáticos hacen que los planos existentes sean extremadamente fuertes, mientras que interacciones del tipo Van der Waals son las que conectan los planos. En la industria funciona como aislante en los reactores nucleares.
- ❖ **Diamante:** Presenta una alta cristalinidad de carbono alotrópico y puede ser utilizado en aplicaciones específicas debido a su gran resistencia. Uno de los principales usos que presenta en la industria es cuando se emplea como abrasivo para cortar pozos petroleros.
- ❖ **Fibra de carbono:** Fibras altamente ordenadas que se generan a partir de convertir una fibra precursora (brea o poli-acrilonitrilo) en una fibra de carbono básicamente aromática que se acerca al grafito sintético. Son utilizados para la fabricación de accesorios para automóviles.
- ❖ **Nanotubos de carbono:** Los nanotubos son tubos sintéticos fabricados a partir de doblar una placa de grafito sobre otra. Su mayor uso se encuentra en aplicaciones eléctricas.
- ❖ **Fulerenos:** Este material consta de redes de átomos de carbono enlazados en forma de esfera, tubo o elipsoide, por ejemplo, un fullereno consiste en 60 átomos de carbono enlazados en forma de pelota de fútbol.

1.1.1.6 Materiales electrónicos

Los materiales electrónicos son importantes debido a su avanzada tecnología, el material electrónico más importante es el silicio puro, ya que, gracias a este tipo de materiales se han logrado fabricar productos de gran importancia, por ejemplo, los satélites de comunicaciones, computadoras avanzadas, así como, relojes y robots. Se clasifican por su capacidad para la conducción de electrones:

- ❖ **Semiconductores:** Su conductividad se encuentra entre el rango de aislantes y conductores.

- ❖ **Semiconductores intrínsecos:** Son materiales puros, sin embargo, la mayoría de los semiconductores se les añade una impureza llamada dopante para mejorar la conductividad eléctrica. Las tarjetas de silicio utilizadas como base para los circuitos de celulares, y otras tecnologías son un ejemplo.

1.1.1.7 Biomateriales

Están enfocados a aplicaciones biológicas y se dividen en dos categorías diferentes:

- ❖ **Biomateriales estructurales:** Se diseñan para aguantar cargas y proporcionar soporte a organismos vivos. Los miembros artificiales y uniones de prótesis se encuentran en esta categoría.
- ❖ **Biomateriales funcionales:** Tienen como propósito sustituir materiales biológicos, por lo tanto, deben presentar la mayor similitud en sus propiedades. La sangre artificial, membranas utilizadas para la diálisis y la piel sintética entran en esta categoría.

1.1.1.8 Materiales moleculares y supramoleculares

Un material molecular es un sistema construido por moléculas responsables de funciones específicas que pueden utilizarse potencialmente para una determinada aplicación tecnológica. Este tipo de materiales presentan una gran variedad de propiedades físicas y químicas, por este motivo existe una gama amplia de campos de investigación en los que cada material puede utilizarse.

Se puede definir como un material supramolecular a todo aquel sistema basado en unidades moleculares orgánicas, inorgánicas, así como, la combinación de ambas (sistemas híbridos), donde sus propiedades se derivan de la naturaleza de la entidad molecular única o de la interacción que ocurre entre las moléculas utilizadas para formar el sistema molecular. El primer caso se define como una propiedad de sólo una molécula (una molécula capaz de presentar la misma propiedad para el sistema a escala molecular), mientras que el segundo caso está determinado por una propiedad cooperativa que surge de las interacciones clave entre dos moléculas diferentes.

Una de las grandes ventajas de este tipo de materiales, es la capacidad que tienen de adaptar su comportamiento físico y la oportunidad de generar sistemas que presenten

múltiples funcionalidades a nivel molecular o supramolecular. Los sistemas que solo son capaces de mostrar una sola propiedad física son conocidos como materiales moleculares mono funcionales, mientras que los materiales capaces de presentar más de una propiedad que pueda utilizarse en una actividad científica específica son conocidos como materiales moleculares multifuncionales.

La existencia de múltiples propiedades en un solo sistema molecular es frecuente, sin embargo, para lograr que los materiales presenten más de una propiedad estable se necesita diseñar los sistemas correctamente, donde el objetivo principal consiste en la combinación adecuada de los materiales y en la mayoría de los casos se utilizan sistemas mono funcionales que explotan los principios del auto-ensamble molecular (proceso en donde los bloques de construcción sintetizados interactúan entre sí para producir una estructura molecular o supramolecular organizada).

Los materiales moleculares que muestran las características necesarias para ser utilizados en combinación con otro sistema similar se conocen como bloques de construcción (*Figura 1*), ya que se utilizan como soporte para la construcción de arquitecturas más complejas (estructuras moleculares, supramoleculares o nanoestructuras).^[3]

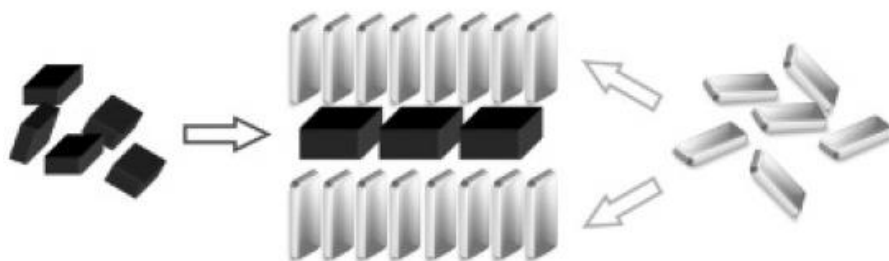


Figura 1. Representación esquemática de dos tipos de bloques de construcción moleculares que se ensamblan para formar una nueva estructura. Atzori, Matteo et al. (2018).

1.2 Química supramolecular

Una supramolécula es una entidad organizada y compleja que se crea a partir de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares (no covalentes). Las estructuras supramoleculares son el resultado de interacciones aditivas y

cooperativas, incluyendo enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y de coordinación. Además, las propiedades resultantes son diferentes, en muchas ocasiones mejores que la suma de las propiedades de cada componente individual; por lo tanto, una buena organización y una combinación de elementos supramoleculares conduce a sistemas con un rendimiento positivo. La química supramolecular se basa en como reconocer moléculas, cómo influir en las moléculas, y como expresar funciones específicas debido a las interacciones intermoleculares.^[4]

El objetivo fundamental de esta rama se centra en la capacidad de poder formar enlaces entre diferentes moléculas con la finalidad de encontrar nuevos compuestos capaces de generar ciertas aplicaciones fundamentales, sin embargo, la química supramolecular se enfoca en unir a las moléculas por medio de interacciones débiles y flexibles.^[5] A nivel molecular, los receptores en nuestro cuerpo atrapan selectivamente las moléculas que pueden representar una ventaja para nuestro sistema, en un proceso conocido como “reconocimiento molecular” (*Figura 2*). El reconocimiento molecular es la base de la química supramolecular, ya que la construcción de cualquier sistema supramolecular implica una combinación molecular selectiva.

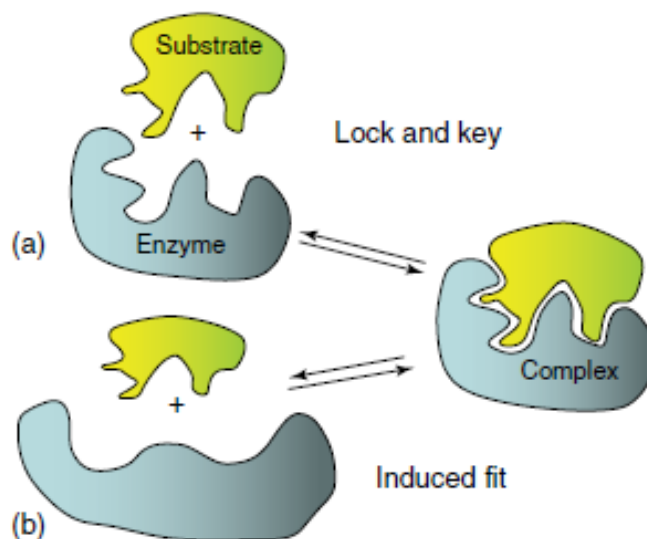


Figura 2. (a) Modelo llave-cerradura rígida (b) Modelo de ajuste inducido. Steed, Jonathan et al. (2012).

El proceso principal para la formación de los nuevos agregados en disolución es similar al complejo enzima-sustrato, ya que debe existir la interacción entre un huésped y un anfitrión a través de una interacción no covalente. En la mayoría de los casos la molécula con mayor tamaño cumple el papel de anfitrión, y requiere de una cavidad en donde la molécula que funcionará como huésped pueda unirse y formar el complejo mencionado (Figura 3). El huésped puede ser un catión monoatómico, un anión inorgánico simple, un par de iones o una molécula más sofisticada como una hormona, feromona o neurotransmisor, o bien, alguna molécula orgánica. Formalmente, el huésped es la entidad molecular que posee sitios de unión convergentes (átomos donantes, base de Lewis, donadores de enlaces de hidrógeno, etc.), mientras que el anfitrión es la entidad molecular que posee sitios de unión divergentes (catión, ácido de Lewis, etc.). Se concluye que un sitio de unión es la capacidad de un huésped o un anfitrión en llevar a cabo una interacción no covalente. Una de las características más importantes de estos agregados es la gran cantidad de uniones que generan una estructura altamente ordenada.^[6]

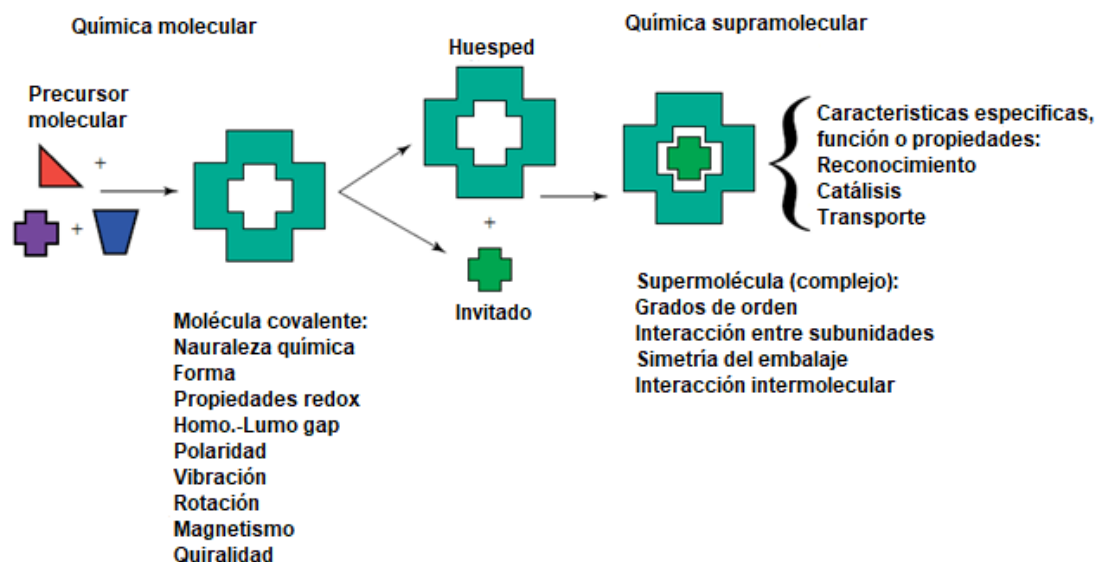


Figura 3. Definición tradicional del complejo supramolecular “huésped-anfitrión” en disolución. Steed, Jonathan et al. (2012).

Los sistemas supramoleculares muestran propiedades complejas basadas en las interacciones no lineales; sin embargo, está claro que hay ciertas propiedades y características que emergen de acuerdo con la escala de longitud en la que se ensambla

un sistema. A partir de un complejo de inclusión (una molécula que contiene un segundo tipo de molécula en donde no existen alteraciones estructurales) se pueden apreciar más de un punto de vista en los procesos de formación de un sistema supramolecular.

a) Clatratos (*Figura 4*)

El término es específico para los casos donde el anfitrión se mantiene en una cavidad similar a una jaula en el sólido del huésped, sin embargo, el huésped en un clatrato es sólido, así como cristalino y la cavidad de unión del anfitrión no necesita ser una propiedad intrínseca de las moléculas del huésped individual, además, el proceso puede ser no estequiométrico, por lo que no todos los vacíos en el cristal son llenados por moléculas invitadas.

b) Complejos huésped-anfitrión (*Figura 5a*)

Los complejos se componen de dos o más moléculas o iones unidos en relaciones estructurales únicas por fuerzas electrostáticas distintas de los enlaces covalentes. La alta organización estructural se produce generalmente a través de múltiples sitios de unión donde al menos existe un huésped y un anfitrión, además, este complejo implica un arreglo estereoelectrónico complementario de sitios de unión entre el huésped y el anfitrión. Para el componente huésped los sitios de unión convergen en el complejo y para el componente anfitrión, los sitios de unión divergen en el complejo.

c) Procesos de auto ensamble. (*Figura 5b*)

El autoensamblaje es definido como la asociación espontánea y reversible de moléculas o iones para formar entidades supramoleculares más grandes y complejas de acuerdo con la información intrínseca contenida en las propias moléculas. La reversibilidad del autoensamblaje molecular es clave para formar la estructura termodinámica más favorable formando idealmente una estructura final estable.

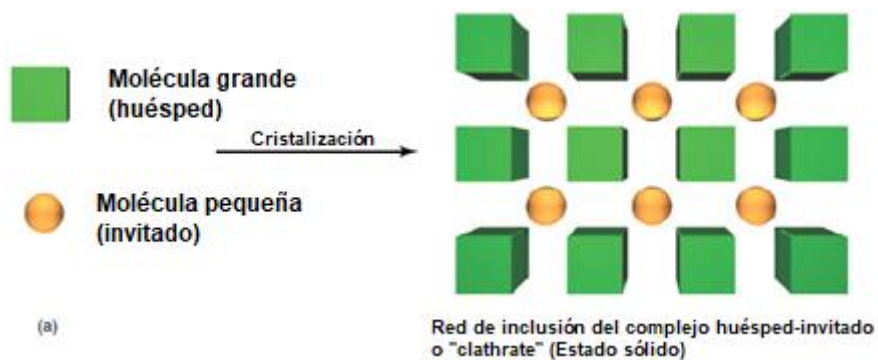


Figura 4. Puntos de vista de la química supramolecular. (a) Estado sólido "clathrate". Steed, Jonathan et al. (2012).

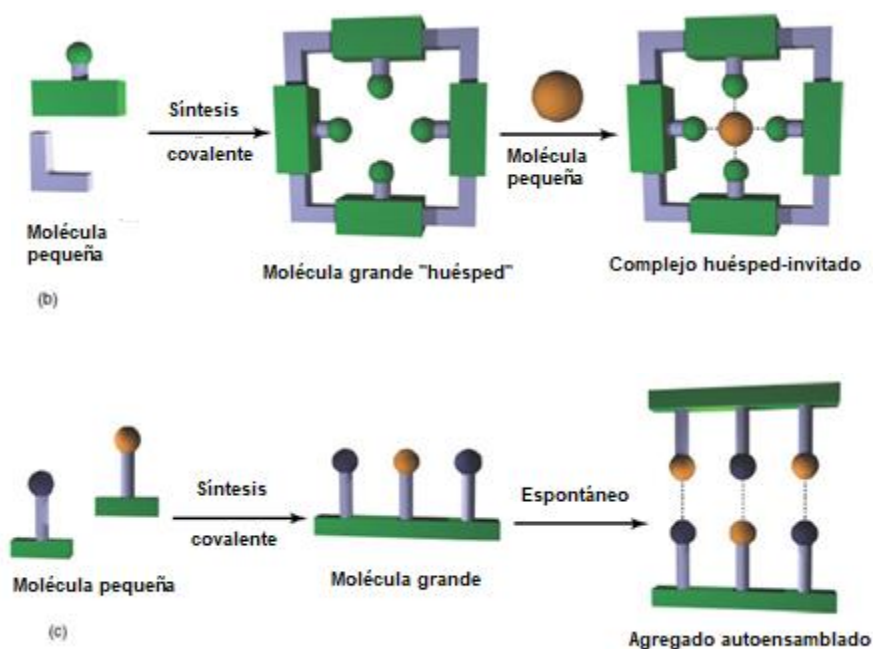


Figura 5. Puntos de vista de la química supramolecular. (b) Complejo molecular huésped-anfitrión, (c) Auto ensamble. Steed, Jonathan et al. (2012).

1.2.1 Interacciones no covalentes

Las fuerzas covalentes son aquellas fuerzas que determinan la naturaleza del enlace químico del par de electrones, mientras que las interacciones no covalentes, no implican efectos de apareamiento de electrones y se basan en diferentes tipos de fuerzas (electrostáticas, de inducción, de dispersión, de resonancia, magnéticas, etc.). Aunque las

interacciones no covalentes son débiles en fuerza, tienen una influencia significativa en la estructura de moléculas y propiedades macroscópicas de los materiales.

1.2.1.1 Enlace de coordinación

Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 27 y 90 kJ mol⁻¹. En este tipo de enlace uno de los dos átomos presentes en la interacción es el que comparte a los dos electrones que conforman dicho enlace. Generalmente, el átomo que proporciona los dos electrones presenta un par de electrones no compartidos en su nivel de valencia (orbital exterior), mientras que, el átomo receptor es deficiente de electrones (capacidad para recibir electrones en su última capa de valencia).^[7]

1.2.1.2 Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es más débil que una interacción electrostática, sin embargo, puede realizar un papel fundamental en la química supramolecular. La unión de un hidrógeno y otro elemento solo ocurre cuando los grupos funcionales que interactúan están orientados apropiadamente. Este tipo de enlace se define como una interacción entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular X-H, en donde X es más electronegativo que H, y un átomo o un grupo de átomos de la misma molécula o una diferente. La fuerza del enlace de hidrógeno aumenta con el aumento de la electronegatividad de los átomos aceptores con los que se enlaza, y en la mayoría de los casos este tipo de enlace se da entre átomos de H y átomos de N y O (los halógenos F, Cl, Br e I son potencialmente aceptores de electrones y forman enlaces de hidrógeno más débiles). Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 4 y 60 kJ mol⁻¹.^[8]

1.2.1.3 Apilamiento- π

Las interacciones apilamiento- π se definen como interacciones atractivas no covalentes entre anillos aromáticos en situaciones donde un componente es relativamente rico en electrones y el otro pobre en electrones (*Figura 6*). Es una interacción muy importante para diferentes áreas científicas como la química supramolecular y la biología molecular. Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 8 y 12 kJ mol⁻¹. En la asociación entre dos anillos aromáticos pueden darse dos disposiciones (dos tipos de interacciones π) aunque una gran variedad de geometrías intermedias es conocida:

- ❖ **Interacción cara-cara (*face-to-face*):** Los anillos aromáticos se encuentran situados de manera paralela, ligeramente desplazados uno con respecto al otro.

- ❖ **Interacción borde-cara (*edge-to-face*):** Los anillos aromáticos se encuentran situados de forma perpendicular creando una geometría en forma de T. Esta interacción puede ser vista como un enlace de hidrógeno débil entre el átomo de hidrógeno y el anillo aromático.

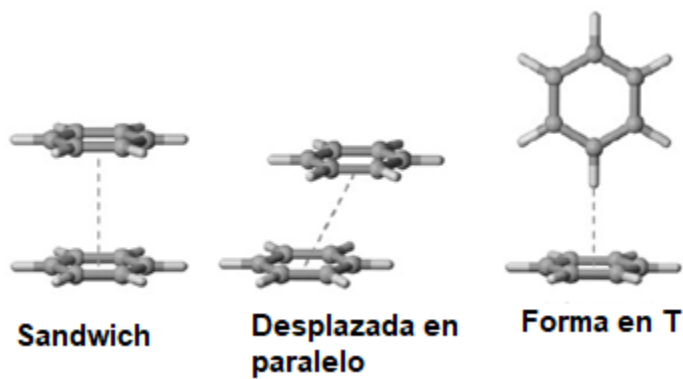


Figura 6. Representación esquemática de una interacción de apilamiento- π . Leszczynski, Jerzy (2015).

1.2.1.4 Interacciones de Van der Waals

Las interacciones de Van der Waals son más débiles y menos específicas que las descritas anteriormente, sin embargo, son importantes, ya que este tipo de interacciones la puede realizar cualquier tipo de molécula. Este fenómeno es impulsado por las interacciones de dipolos creados por distribuciones electrónicas no homogéneas (consecuencia de la polarización de una nube electrónica por la cercanía con un núcleo).

Aunque las interacciones individuales son insignificantes, la contribución de numerosas interacciones de Van der Waals logran realizar un cambio significativo, este tipo de interacción es direccional y son limitadas para el diseño de sistemas supramoleculares que requieran de una interacción selectiva.

- ❖ **Interacción Ión – Ión:** Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 100 y 350 kJ mol⁻¹. Es considerada como la interacción con más fuerza.
- ❖ **Interacción Ión – Dipolo:** Un ejemplo para reconocer este tipo de interacción se genera entre el K⁺ y éteres donde los átomos de oxígeno interaccionan con el ión metálico, ya que los pares libres de oxígeno son atraídos por la carga positiva de K⁺. Cuando un dipolo se encuentra en un campo eléctrico, este intentara orientarse

y alinearse al gradiente del campo. Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 50 y 200 kJ mol⁻¹.

- ❖ **Dipolo – Dipolo:** Las fuerzas dipolo-dipolo consisten en la atracción electrostática entre el polo positivo de una molécula y el negativo de otra. El puente de hidrógeno es un tipo especial de esta fuerza. Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 5 y 50 kJ mol⁻¹.
- ❖ **Dipolo – Dipolo inducido:** Ocurren entre una molécula polar (dipolo) y una molécula no polar, porque su distribución electrónica se distorsiona (dipolo inducido) debido a la proximidad de la molécula polar. La facilidad para distorsionar la distribución electrónica de una molécula se llama polarizabilidad.
- ❖ **Dispersión o de London:** Las fuerzas de dispersión o fuerzas de London, se producen entre los átomos de gases nobles y moléculas no polares; aunque se supone que los electrones se encuentran distribuidos uniformemente, su movimiento puede generar un dipolo instantáneo que, a su vez, induce un dipolo similar en partículas vecinas. Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 1 y 5 kJ mol⁻¹.

1.2.1.5 Interacción hidrofóbica

Esta es la principal fuerza motriz para que las moléculas hidrofóbicas se agrupen en un medio acuoso, similar a una formación de una membrana celular. La interacción hidrofóbica no es una interacción entre moléculas no afines al agua, esta es una interacción relacionada con la estructura de hidratación presente alrededor de moléculas hidrofóbicas. Las moléculas de agua forman capas de hidratación estructuradas, mientras que las sustancias hidrofóbicas se agregan para minimizar el número de moléculas de agua involucradas en la capa de hidratación. Esta interacción tiene un intervalo de energía entre 5 y 30 kJ mol⁻¹.^[9]

1.3 Ingeniería de cristales

Es un área de investigación que se ha desarrollado en conjunto con la química supramolecular, se define como la comprensión de interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, y la utilización de este conocimiento para el desarrollo y diseño de nuevos sólidos cristalinos con propiedades físicas, químicas y biológicas deseadas.^[10]

Un cristal es un conjunto regular de entidades moleculares ordenadas en 3D donde este grado de orden se extiende hasta las dimensiones macroscópicas (*Figura 7*). Los sólidos pueden ser de naturaleza cristalina o amorfa, los primeros se caracterizan por un orden 3D de largo alcance y exhiben un patrón periódico en términos de la disposición de los átomos componentes del sólido. Un sólido amorfo es termodinámicamente metaestable y puede transformarse en una estructura cristalina si las barreras cinéticas no son demasiado grandes. Las diferencias estructurales entre diferentes formas de cristales, así como de las formas amorfas de una determinada sustancia pueden dar lugar a diferencias tanto en propiedades físicas como químicas.^[11]

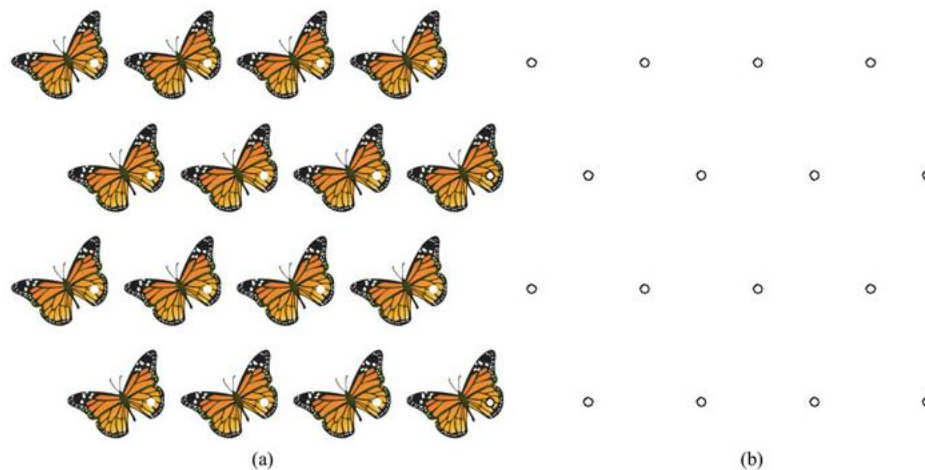


Figura 7. (a) Patrón 2D simple de un objeto (mariposa), (b) Mismo patrón 2D representado por círculos. Ramachandran, V. et al. (2017).

La ingeniería de cristales trata de predecir la estructura cristalina de bloques de construcción, los cuales, han sido previamente diseñados dependiendo de las propiedades físicas y químicas requeridas. Igualmente, la ingeniería de cristales exige la capacidad de organizar y conectar bloques moleculares o iónicos discretos en arquitecturas de estado sólido deseadas con topologías y métricas bien definidas. Algunos de los objetivos de la ingeniería de cristales son los siguientes:

- ❖ Obtención de nuevos materiales.
- ❖ Propiedades estructurales (redes con diferentes topologías y dimensiones).
- ❖ Propiedades térmicas, magnéticas, ópticas, eléctricas y de conductividad.

1.4 Propiedades de los materiales supramoleculares

Las propiedades de los materiales moleculares pueden ser resultado de las características de las unidades moleculares que los integran. Actualmente su desarrollo ha incrementado, ya que, las interacciones características de estos materiales les otorgan propiedades interesantes como autoensamblaje molecular, transporte de carga debido a la riqueza de electrones, medio para crecimiento de cristales, catalizadores, vehículo de fármacos, así como propiedades luminiscentes, de absorción, e incluso propiedades reológicas.

1.4.1 Campo magnético

Un campo magnético se produce cuando hay una carga en movimiento, esto se puede asociar con una corriente eléctrica fluyendo en un conductor o puede ser generado por un imán permanente (*Figura 8*). Los objetos más elementales que pueden generar un campo magnético son:

- Circuito cerrado de un conductor portador de corriente eléctrica a una intensidad i .
- Un dipolo magnético (monopolos de diferente signo separados por una distancia l).

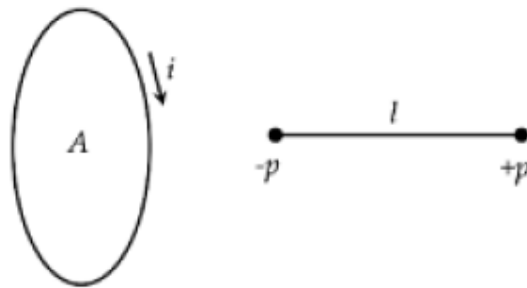


Figura 8. Representación esquemática de un circuito cerrado con una corriente eléctrica (izquierda) y un dipolo magnético lineal (derecha). Atzori, Matteo et al. (2018).

1.4.1.1 Momento magnético

En cualquiera de los dos casos en los que se puede producir un campo magnético existirá un momento magnético asociado \mathbf{m}

- ❖ En el caso del circuito cerrado el momento magnético es igual al producto de la corriente i por el área del bucle \mathbf{A} ($\mathbf{m} = i \times \mathbf{A}$)

- ❖ En el caso del momento dipolar el momento magnético es igual al producto de la resistencia de los polos \mathbf{p} y la distancia entre ellos \mathbf{l} ($\mathbf{m} = \mathbf{p} \times \mathbf{l}$)

Cuando una inducción magnética es generada por un campo magnético, el dipolo magnético trata de alinearse para que el momento magnético \mathbf{m} se encuentre paralelo a la inducción magnética, esto genera un torque τ en el momento dipolar magnético, por lo que un momento magnético puede expresarse como el máximo torque en un momento dipolar dividido por la inducción magnética ($\mathbf{m} = \tau_{\max} / \mathbf{B}$).

1.4.1.2 Susceptibilidad magnética

Estas cantidades son útiles, ya que proporcionan una evaluación de la magnetización de un determinado material independiente del campo magnético aplicado (utilizado para realizar la medición). Los valores asumidos por la susceptibilidad magnética χ se utilizan para clasificar las clases de materiales magnéticos.

Los materiales con una χ pequeña y negativa ($\chi = -10^{-5}$) son conocidos como materiales diamagnéticos, y su respuesta magnética se opone al campo magnético. Los materiales superconductores son un grupo especial de diamagnéticos en donde χ es igual a la unidad. Los materiales que tienen χ un pequeño y positivo ($\chi = 10^{-3} - 10^{-5}$) son conocidos como materiales paramagnéticos. La magnetización de este tipo de materiales es débil, pero se alinea en paralelo con la dirección del campo magnético aplicado.

El tercer y último tipo de materiales son conocidos como ferroimanes, los cuales presentan valores de susceptibilidad positiva y mayor a 1, los valores típicos se encuentran entre $\chi = 10^1 - 10^5$.

1.4.2 Conductividad eléctrica

Esta propiedad física cuantifica la capacidad de un material para transportar cargas cuando es sometido a la acción de un potencial eléctrico. Cuando un material es sometido a un gradiente de potencial eléctrico, una corriente de intensidad \mathbf{i} fluye a través de él. El valor de la intensidad de corriente depende de la diferencia de potencial aplicado y de la resistencia del material \mathbf{R} , según lo que se establece en la primera ley de Ohm ($\mathbf{i} = \Delta\mathbf{V} / \mathbf{R}$).

El valor de la resistencia está relacionado con la con la naturaleza del material (estructura atómica y electrónica) así como, de factores geométricos (longitud y sección), todo esto, según lo que se estableció en la segunda ley de Ohm ($R = \rho l / s$).

La resistividad o resistencia específica ρ cuantifica la resistencia de un material independientemente de las características geométricas del sistema. Esta propiedad está definida como el inverso de la conductividad eléctrica, ya que siempre existe un cierto porcentaje de colisiones entre electrones existentes en las redes cristalinas de los materiales y la magnitud de esta barrera está determinada por la resistividad eléctrica.

Existen tres factores determinantes para afectar a la resistividad de un material: la temperatura, las impurezas y la deformación plástica. La conductividad o conductancia específica σ se define como la propiedad inversa de la resistividad ($\sigma = 1 / \rho$). Este valor permite obtener la clasificación de cuatro tipos de materiales:

- ❖ Aislantes ($\sigma < 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)
- ❖ Semiconductores ($10^{-6} < \sigma < 10 \text{ S cm}^{-1}$)
- ❖ Metales ($10 < \sigma < 10^7 \text{ S cm}^{-1}$)
- ❖ Superconductores ($\sigma > 10^7 \text{ S cm}^{-1}$)

La combinación de dos orbitales diferentes conduce a la formación de un orbital de enlace y un orbital de anti-enlace con valores de energía bajos y altos con respecto a las energías de los orbitales no interactuantes. La combinación de un gran número de orbitales hace que los niveles de energía no se logren separar adecuadamente, pero da lugar a niveles de energía continuos que se logran percibir como una banda de energía.

Una brecha de energía E_g se puede encontrar entre la banda formada por los orbitales de enlace y la banda formada por los orbitales de anti-enlace y representa valores de energía prohibidos para los electrones en la estructura del material (*Figura 9*). Las propiedades conductoras de un material son dependientes del nivel de las bandas de energía que se logra llenar y la brecha de energía entre dos bandas.



Figura 9. Origen de las bandas de energía dentro de un sólido representado por la combinación de un número creciente de orbitales. Atzori, Matteo et al. (2018).

Se determina que existen 4 tipos en la diferencia de las bandas de energía (Figura 10):

- ❖ $E_g > 5\text{eV}$ entonces ningún electrón tiene suficiente energía para ser promovido a la banda vacía de mayor energía, por lo que el material se comporta como aislante.
- ❖ $E_g = K_B T$ entonces un cierto número de electrones tienen suficiente energía para ser promovidos (de la banda de valencia hacia banda de conducción), en este caso, la conductividad eléctrica se activa térmicamente y el material se comporta como un semiconductor.
- ❖ $E_g = 0$ entonces no hay energía que separa las bandas, por lo tanto, se dice que están bordeando y solo se necesita una pequeña cantidad de energía térmica para promover a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, en conclusión, el material se comporta como un metal.
- ❖ En el caso donde las bandas están semiocupadas (90% de la banda de valencia y 10% de la banda de conducción), el material se comporta como un semimetal.

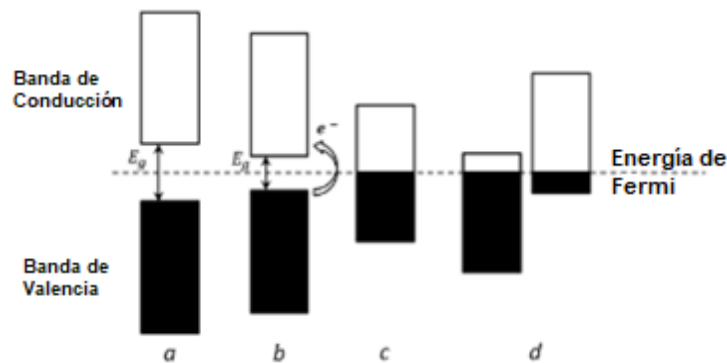


Figura 10. Bandas de energía: (a) aislante, (b) semiconductor, (c) metal, (d) semimetal. Atzori, Matteo et al. (2018).

Esta propiedad también presenta dependencia con la temperatura y afecta de una manera diferente para cada tipo de material (*Figura 11*):

- ❖ **Semiconductores:** La resistividad aumenta a medida que la temperatura disminuye hasta un valor máximo a bajas temperaturas correspondiente al valor de la resistividad de un aislante.
- ❖ **Conductores metálicos:** La resistividad disminuye al enfriarse el material, su valor mínimo lo alcanza a la temperatura más baja posible.
- ❖ **Superconductores:** La resistividad disminuye hasta alcanzar un valor cercano al cero a la temperatura crítica **T_c**, por debajo de esta temperatura la resistividad ya no cambia y su comportamiento es el de un superconductor (resistividad casi nula y conductividad infinita).

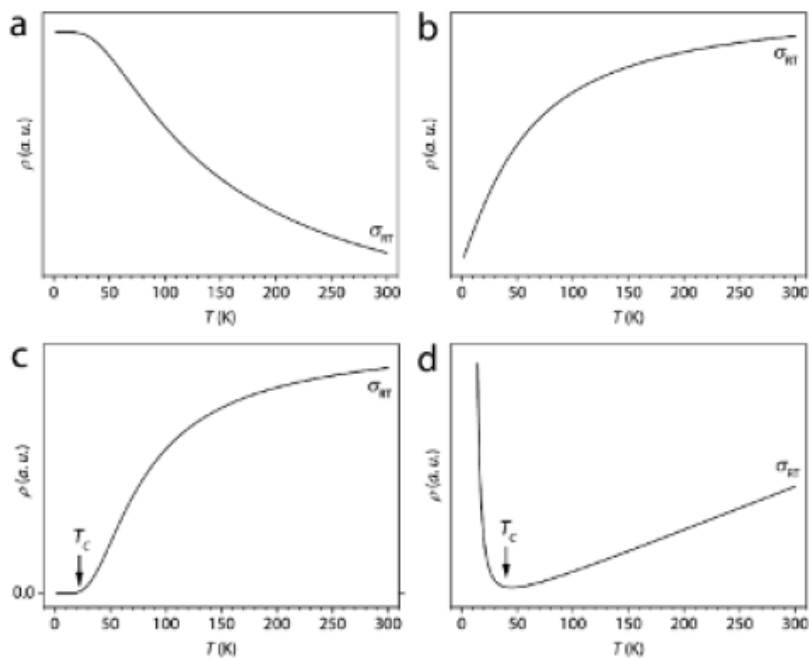


Figura 11. Dependencia de la resistividad ρ con la temperatura. (a) semiconductor, (b) metal, (c) metal como superconductor debajo de su T_c , (d) metal sometido a una transición aislante por debajo de su T_c . Atzori, Matteo et al. (2018).

Se debe tener en cuenta que las propiedades conductoras de los materiales moleculares dependen fuertemente de su anisotropía estructural, ya que estos materiales se caracterizan por presentar estructuras en 1D, 2D y 3D, donde la conductividad presentará

un máximo. Las interacciones intermoleculares entre diferentes capas son generalmente más débiles, por este motivo, la conductividad será menor en dirección perpendicular.

Para reducir estas desventajas se sugiere que la dimensionalidad del material molecular se incremente para favorecer las interacciones intermoleculares con el objetivo de producir una menor desviación en el comportamiento metálico y lograra favorecer la conductividad. Por estas razones se determina que los bloques de construcción más eficaces para generar estas propiedades son aquellos con estructura plana y átomos altamente polarizables (S y Se).

1.4.3 Propiedades ópticas lineales

La interacción de la materia con la luz es un aspecto fundamental de la foto-física molecular, ya que la luz perturba al material irradiado provocando un cambio en su estado que produce una amplia gama de fenómenos ópticos. Las propiedades magnéticas y conductoras están relacionadas con el estado fundamental de la materia, en cambio, las propiedades foto-físicas implican estados excitados con energías más altas. Por esta razón, para comprender el comportamiento foto-físico (óptico) de los materiales moleculares, es necesario considerar la evolución de su naturaleza al interactuar con la luz. Además, una molécula excitada ópticamente es capaz de entrar a un estado adecuado para experimentar reacciones químicas, las cuales, por otros métodos no serían termodinámicamente posibles.

1.4.3.1 Radiación electromagnética

La luz es radiación electromagnética, consiste en oscilaciones sinusoidales sincronizadas de campos eléctricos y magnéticos (ondas electromagnéticas) perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación de la luz. El campo eléctrico de este fenómeno puede ocasionar un desplazamiento de su distribución de carga induciendo un momento dipolar (polarización) en la especie química. Cuando la radiación incidente alcanza resonancia con el dipolo inducido a una cierta frecuencia (coinciden las 2 fuentes de energía), se absorbe un fotón y la energía de la especie química se eleva a un estado excitado. La interacción de la luz con el material se puede realizar a través de sus electrones, así como con todas las cargas que constituyen la materia (*Figura 12*).

Esta interacción se determina por la rapidez con que las cargas pueden moverse, ya que, los electrones ligeros pueden moverse fácilmente bajo el efecto de un campo electromagnético, sin embargo, núcleos más pesados solo pueden ser polarizados por luz de baja frecuencia, provocando que las rotaciones y las vibraciones moleculares solo sean capaces de generarse cuando las especies son excitadas en el lado de baja energía de la electromagnética. Para la óptica lineal (LO) la interacción de la luz con la materia es un fenómeno que puede afectar al material de diferentes maneras dependiendo de la energía de la radiación electromagnética. En general, los materiales moleculares pueden responder con los siguientes casos:

- ❖ **Radiación de alta energía:** Es decir, rayos γ , rayos X y radiación ultravioleta (UV) pueden causar un cambio permanente en el estado y en la naturaleza del material.
- ❖ **Radiación de menor energía:** Es decir, desde la radiación ultravioleta cercana (NUV) hasta la región de microondas, se pueden inducir perturbaciones transitorias que permiten que el material se vuelva a relajar en su estado original.

Es importante mencionar que los fenómenos más interesantes surgen de las transiciones electrónicas transitorias que involucran a los electrones en los niveles de energía exterior de la molécula, estos fenómenos son generalmente inducidos por las regiones UV-visible-NIR (cercano infrarrojo).

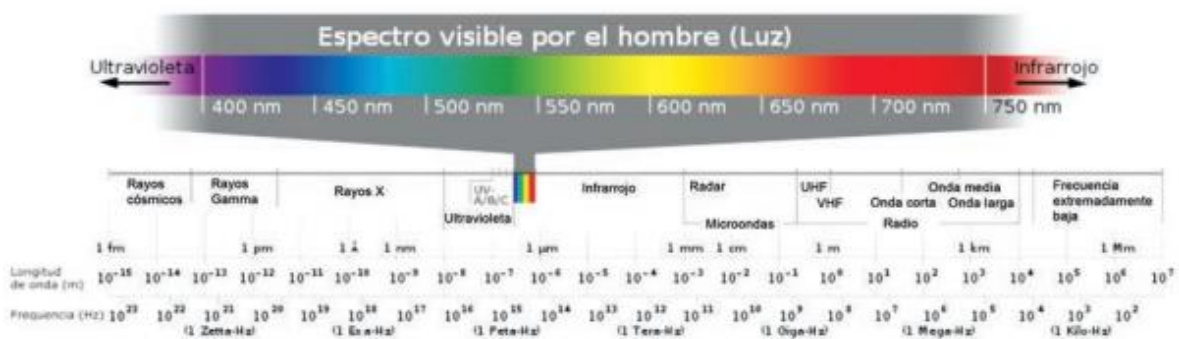


Figura 12. Espectro electromagnético. Ordoñez, Javier (2012).

1.4.3.2 Luminiscencia

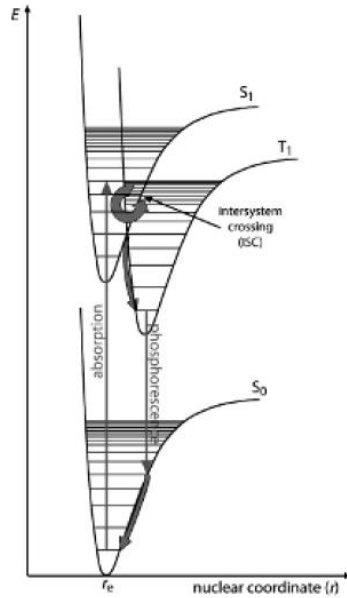
La luminiscencia es la capacidad de una especie química de emitir luz en estado excitado, este proceso ocurre con la emisión de fotones, y se origina a partir de una transición

electrónica. La formación de un estado excitado ocurre después de la absorción de fotones, sin embargo, la termodinámica obliga a tal condición de alta energía a concluir en un determinado tiempo. Esta evolución, en donde una especie química sufre absorción y emisión de un fotón de luz puede ser observada en la gráfica 2.

En la práctica, los espectros de absorción y emisión generalmente se desplazan entre sí; la banda de emisión se encuentra en longitudes de onda más altas, este efecto es conocido como desplazamiento de Stokes; esta diferencia es muy importante para los materiales moleculares, ya que permite que la luz de una determinada longitud de onda se convierta en radiación de una longitud de onda diferente. Además, es importante mencionar que los espectros de emisión suelen ser una imagen especular de los espectros de absorción relacionados con la misma transición, esto ocurre porque se considera que el proceso de emisión se invierte al proceso de absorción.

1.4.3.3 Fluorescencia y Fosforescencia

La fluorescencia es un fenómeno de foto-luminiscencia que se basa en la emisión de fotones por parte de un material cuando se ilumina con luz; esta luz emitida es de longitud de onda mayor que la de luz excitante, es un proceso bastante rápido que dura entre nanosegundos hasta decenas de microsegundos. La emisión de fotones que ocurre a partir de un estado excitado de diferente multiplicidad de espín se conoce como fosforescencia (*Gráfica 2*). La naturaleza de este proceso produce una larga supervivencia del estado excitado, se podría entender que el electrón queda atrapado, por este motivo la emisión fosforescente puede ocurrir en un rango de tiempo de milisegundos hasta incluso horas. Además, el desplazamiento de Stokes en las bandas espectrales de la fosforescencia es mayor que en el caso de la fluorescencia, es decir, la fosforescencia se desplaza en rojo con respecto a la fluorescencia.



Gráfica 2. Esquema general para la emisión de materiales fosforescentes. Atzori, Matteo et al. (2018).

1.4.3.4 Transferencia de energía

Este es uno de los conceptos más importantes en el campo de los materiales moleculares, ya que la energía puede ser transferida de una especie excitada a una entidad no luminiscente provocando que una entidad se vuelva capaz de emitir luz (proceso conocido como sensibilización). El proceso de sensibilización permite un control significativo de la conversión de la luz entre la radiación absorbida por el donante y la emitida por el aceptor, además, puede ocurrir entre entidades individuales o en diferentes sitios de la misma especie (Figura 13).

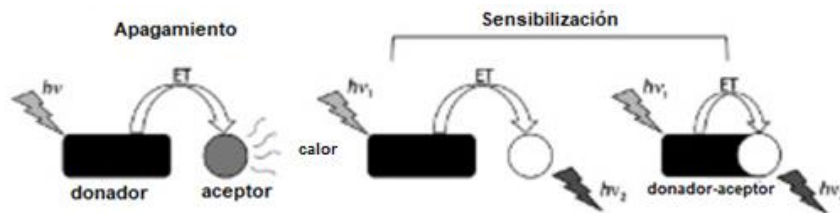
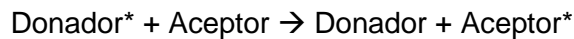
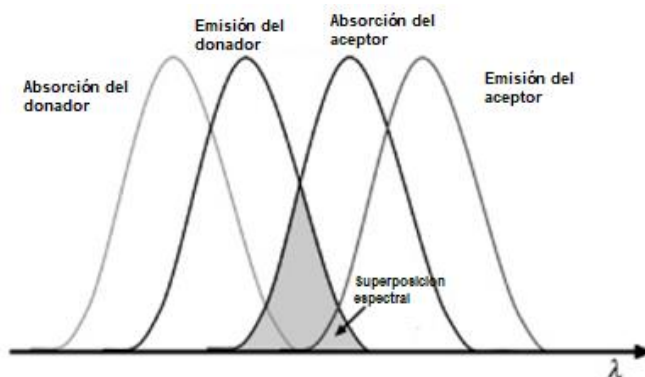


Figura 13. Representación esquemática del fenómeno de enfriamiento (izquierda) y de sensibilización (centro y derecha). Atzori, Matteo et al. (2018).

Es importante mencionar que la transferencia de energía de un donador a un aceptor solo se puede producir si se cumple la condición de resonancia, es decir, si existe superposición entre las bandas de energía de las especies químicas (banda de emisión del donante y banda de absorción del aceptor) (Gráfica 3).



Gráfica 3. Condición de resonancia necesaria para la transferencia de energía. Atzori, Matteo et al. (2018).

1.4.4 Propiedades ópticas no lineales

La óptica no lineal (NLO), investiga la respuesta de la materia de la interacción con la luz de alta intensidad. Si la intensidad del campo eléctrico aplicado es muy alta (usando láseres de gran potencia), la respuesta del material a la radiación electromagnética (la oscilación inducida de la nube de electrones) se verá afectada y los efectos ópticos no lineales se vuelven significativos. La principal diferencia entre los fenómenos ópticos lineales (LO) y los fenómenos ópticos no lineales (NLO) se debe a que los procesos lineales implican estados excitados cuantificados reales como resultado de la absorción de fotones, mientras que los fenómenos no lineales ocurren a través de estados de alta energía virtuales.

1.5 Ejemplos de bloques de construcción

Existe una gran variedad de moléculas que pueden funcionar como bloques de construcción en la química supramolecular, sin embargo, su elección debe ser realizada a partir de las propiedades que se desean obtener.

1.5.1 Dipirrinas

Las dipirrinas están compuestas de un ciclo pirrólico y de un azalfulveno unidos en la posición 2 (*Figura 14*), por tal motivo, la dipirrina se considera como un sitio de coordinación para formar complejos metálicos eléctricamente neutros. Además, la dipirrina es un compuesto cromóforo, presentando fenómenos de absorción en la región visible.^[12]

Algunas aplicaciones en donde se utiliza a la dipirrina como bloque de construcción son las siguientes:

- ❖ Polímeros de coordinación cristalinos de Ni con propiedades magnéticas.
- ❖ Complejos metálicos de dipirrina con Si, Ge y Sn que presentan propiedades de luminiscencia en el infrarrojo cercano.
- ❖ Nuevas estructuras de complejos cristalinos de Cu y dipirrinas con propiedades magnéticas y electroquímicas.

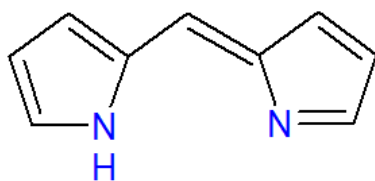


Figura 14. Estructura del bloque de construcción dipirrina. Martínez, María (2015).

1.5.2 Ácidos borónicos

Son una clase de compuestos importantes debido a las propiedades, reactividad y baja toxicidad que presentan. Estos derivados están formados por átomos de boro con tres enlaces, dos de ellos son con grupos hidróxilos y uno con un fragmento de un grupo alquilo o arilo (*Figura 15*). Debido a que los ácidos borónicos son direccionales y presentan geometrías diversas, funcionan como bloques de construcción de arquitecturas moleculares complejas, ya que, presentan la capacidad de formar macrociclos, polímeros y calixarenos.

Sus principales aplicaciones son las siguientes:

- ❖ Síntesis de fármacos

- ❖ Elaboración de biomarcadores de carbohidratos.
- ❖ Sensores de glucosa.
- ❖ Síntesis de material poroso polimérico para almacenamiento de gas hidrógeno.

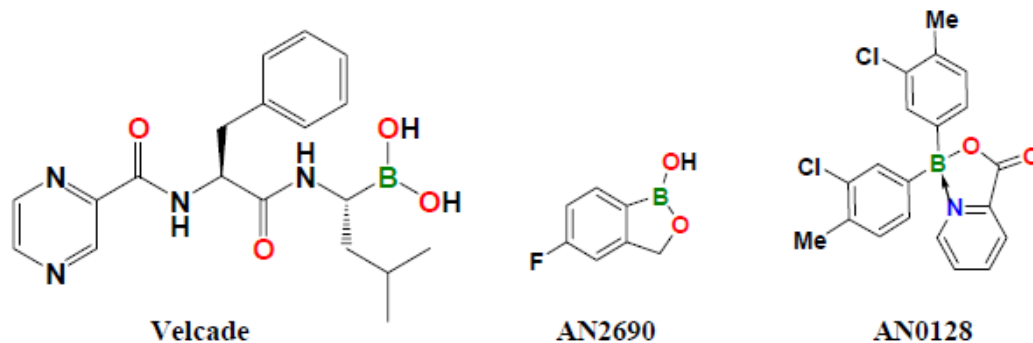


Figura 15. Derivados de ácido borónico. Martínez, María (2015).

1.5.3 Oligofenilenetinileno (OPE)

Este bloque de construcción es una clase de polímero semiconductor muy utilizado para generar dispositivos optoelectrónicos, ya que su estructura π -conjugada hace de estos compuestos orgánicos interesantes para el estudio de su agregación organizada por medio de interacciones π - π . Para su correcto uso es necesaria la existencia de estructuras ordenadas a escala nanométrica, de esta manera, se han logrado utilizar estructuras de OPE como bloques de construcción para sintetizar estructuras supramoleculares susceptibles de funcionar en dispositivos electrónicos (Figura 16). Algunas aplicaciones en donde participan derivados de OPE son las siguientes:^[13]

- ❖ Obtención de dispositivos optoelectrónicos.
- ❖ Síntesis de geles con propiedades fluorescentes.

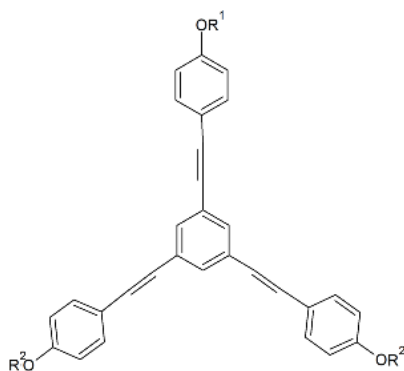


Figura 16. Estructura de anfilos no iónicos derivados de OPE. García, Fátima (2013).

1.5.4 Ftalocianina

La ftalocianina es una macromolécula aromática que presenta la capacidad de acomodar una gran cantidad de iones metálicos en su cavidad central (Figura 17).^[14] Presenta un sistema electrónico bi-dimensional (π -conjugado), que le permite realizar modificaciones en el macrociclo, así como, sustituir una gran variedad de grupos funcionales, además, tiene propiedades importantes como estabilidad térmica y absorción óptica. Algunas aplicaciones de los derivados de ftalocianina son las siguientes:^[15]

- ❖ Crecimiento de monocapas para averiguar el efecto de la orientación del sustrato sobre la estructura electrónica.
- ❖ Síntesis de máquinas moleculares.
- ❖ Síntesis de fotodetectores y celdas solares.

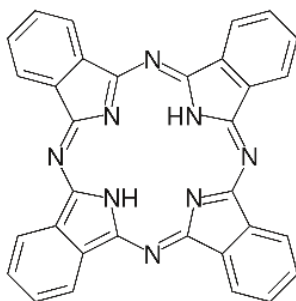


Figura 17. Bloque de construcción derivado de la Ftalocianina. Tapia, Nelson (2015).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- ❖ Revisión del estado del arte sobre el desarrollo de materiales supramoleculares utilizando bloques de construcción orgánicos.

2.2 Objetivos Particulares

- ❖ Exploración de las propiedades estructurales de bloques de construcción orgánicos de materiales supramoleculares.
- ❖ Exploración de las propiedades físicas y químicas de materiales supramoleculares basados en bloques de construcción orgánicos.
- ❖ Demostrar la versatilidad de las aplicaciones de materiales supramoleculares utilizando bloques de construcción orgánicos.

3. MATERIALES SUPRAMOLECULARES DERIVADOS DE CUMARINA

Las cumarinas son compuestos orgánicos de la familia de las lactonas (conocidos como ésteres cíclicos).^[16] Estos compuestos presentan una base estructural compuesta por un anillo benceno unido a un anillo lactónico que unidos se conocen como benzo-2-pirona o 2H-2-cromenona (*Figura 18*) según la IUPAC, con una estructura del tipo C_6C_3 .^[17]

Esta base estructural permite obtener un sistema π -conjugado que posee buenas propiedades de transporte de carga, así como la capacidad de establecer interacciones no covalentes.

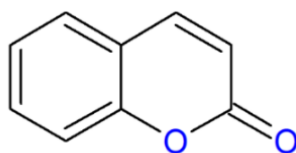


Figura 18. Estructura de la cumarina. Trejo, Miguel (2014).

3.1 Metodologías de síntesis de la cumarina

3.1.1 Biosíntesis

La síntesis natural de la cumarina comienza con el ácido *trans*-cinámico, al cual se le induce una hidroxilación en posición orto a la cadena lateral en presencia de NADPH, para poder generar un intermediario hidroxicinámico (ácido 2-cumárico). Posteriormente el compuesto sufre un cambio en la cadena lateral de la forma *trans* (*E*) a la forma *cis* (*Z*) catalizada por la enzima ácido 2-cumárico isomerasa. (*Figura 19*). Finalmente su ciclación sintetizará a la cumarina de forma natural.^[18]

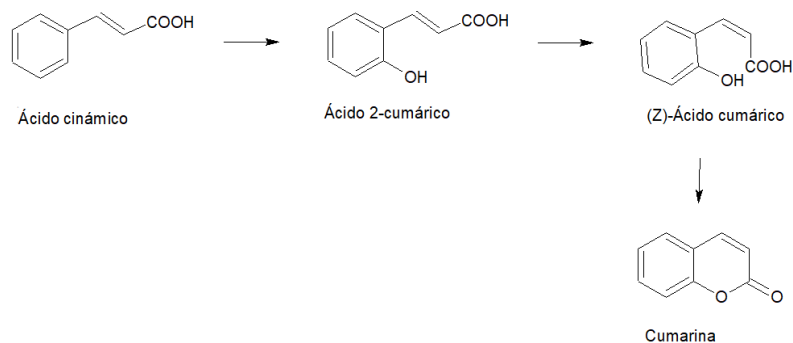


Figura 19. Esquema general de la biosíntesis de la cumarina. G., Martin (2017).

3.1.2 Reacción de Pechmann

Una de las síntesis más conocidas de la cumarina es la reacción de Pechmann (*Figura 20*), la cual, requiere de fenoles y salicilaldehídos como materias primas. Consiste en la condensación de un fenol con un β -cetoéster en medio ácido y POCl_3 . Esta reacción es considerada como una sustitución electrofílica aromática (SEA_r) sobre el fenol.^[19]

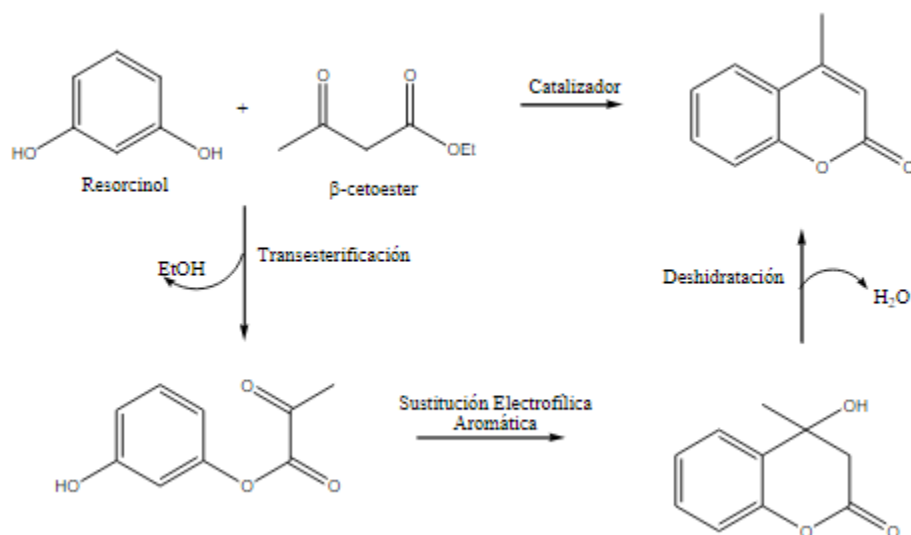


Figura 20. Reacción de Pechmann. Douglas, M. et al. (2011).

3.1.3 Reacción de Perkin

La reacción de Perkin es otro de los métodos de síntesis más conocidos para la obtención del núcleo de las cumarinas (*Figura 21*). Es una reacción de condensación aldólica, entre un aldehído aromático con un anión de un anhídrido para producir un ácido α,β -insaturado. Posteriormente el compuesto romperá un enlace para obtener el ciclo cerrado de la cumarina.^[20]

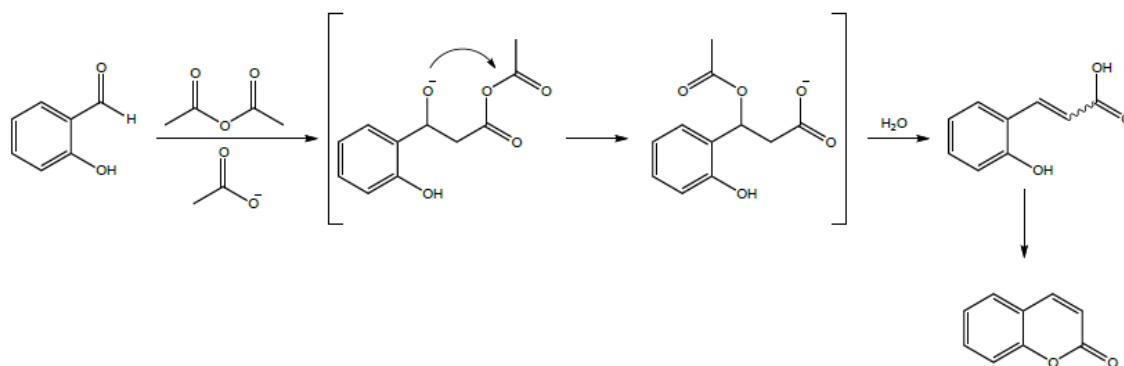


Figura 21. Reacción de Perkin. Rabbani, G. (2018).

3.2 Propiedades

La cumarina, así como sus derivados, han probado tener gran potencial en aplicaciones biomédicas. Algunos de los usos que se le da a la cumarina en la farmacología son los siguientes: antioxidante, antidepresivo, anticoagulante, antiinflamatorio y anti-cáncer. Las propiedades farmacológicas de la cumarina dependen del patrón de sustitución de los grupos funcionales con los que se enlace. Existen muchos ejemplos que se pueden mencionar en el campo farmacológico, por ejemplo, derivados de la cumarina sustituidos con un anillo pirona, han demostrado importantes propiedades antibacterianas y anti-fúngicas.

Algunos derivados de cumarina han demostrado en sus espectros electrónicos excelentes propiedades de fluorescencia, así como de transferencia de carga intermolecular. Por otro lado, las propiedades electrónicas y ópticas de la cumarina son propiedades prometedoras para diferentes campos en la industria, por ejemplo, la creación de nuevas celdas solares ha recibido una atención considerable, pues la cumarina es capaz de desarrollar celdas solares basadas en colorantes orgánicos de alta eficiencia.

3.3 Desarrollo y aplicaciones de una sonda fluorescente activada a base de cumarina para discriminar eficazmente el glutatión de la homocisteína y de la cisteína en células y organismos vivos^[21]

Las siguientes moléculas de bajo peso molecular: homocisteína (Hcy), cisteína (Cys) y glutatión (GSH) (*Figura 22*), juegan varios papeles en los procesos fisiológicos y patológicos, por ejemplo:

- ❖ Algunas enfermedades como el hipotiroidismo, psoriasis, cáncer, enfermedades óseas y cardiovasculares están relacionadas con la deficiencia o de niveles elevados de la homocisteína (Hcy).^[22,23]
- ❖ La cisteína (Cys) desempeña funciones críticas en procesos de desintoxicación, metabolismo de proteínas y síntesis, además, se reconoce que la alteración en los niveles de esta molécula se pueden producir factores de riesgo para el cuerpo y enfermedades cardiovasculares. ^[24]
- ❖ Por otro lado, la GSH es conocida como “el maestro antioxidante”, sin embargo, también participa en el sistema inmunológico, además, igual que la cisteína pueden producirse riesgos en la salud y enfermedades al existir alteraciones en los niveles de GSH.

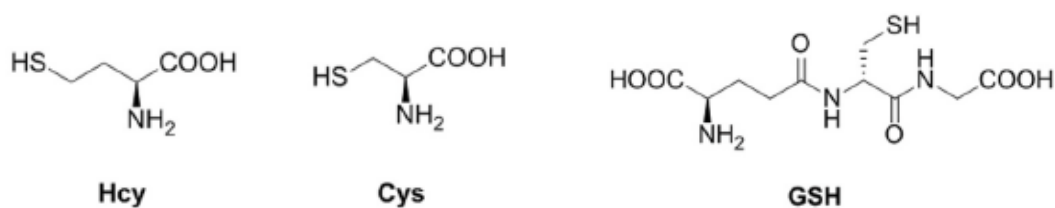


Figura 22. Estructura de la homocisteína (Hcy), Cisteína (Cys) y Glutatión (GSH). Qi, Xiaoyi et al (2021).

Debido a que estas moléculas presentan estructuras similares es difícil distinguirlas. Para contrarrestar este problema, se han aplicado diferentes métodos como la cromatografía líquida de alto rendimiento (CLAR), electroforesis capilar y espectrometría de masas (EM) así como detección electroquímica; sin embargo, existen algunas desventajas significativas como el alto costo de las técnicas aplicadas o la gran cantidad de muestra requerida.^[25]

Por lo anterior, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas altamente selectivas, las cuales, sean fáciles de operar y con económicamente amigables con el objetivo de detectar de manera eficiente dichas moléculas. Los métodos fluorométricos son los que presentan una gran ventaja para este tipo de aplicación, por este motivo, se han desarrollado sondas basadas en principios de fluorescencia para monitorear a los tioles.

Se ha demostrado que algunos derivados de cumarina son capaces de presentar las características necesarias para funcionar como sondas fluorescentes que logren distinguir entre los diferentes tioles. En el presente ejemplo, se desarrolló una sonda fluorescente basada en cumarina (*Figura 23*). Para esto, se utilizó un anillo de benzotiazol, el cual, funciona como modulador de la longitud de onda de emisión fluorescente, a su vez, una molécula de éster se desempeñó como (apagador fluorescente) y de sitio reactivo con Hcy, Cys y GSH.^[26]

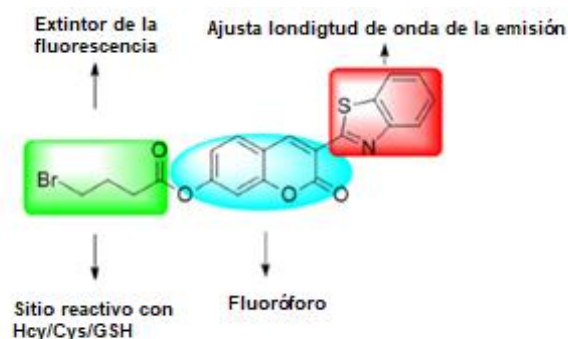


Figura 23. Estructura de la sonda 4-BrCP utilizando cumarina como bloque de construcción. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Para que los diferentes tioles logran generar fluorescencia al unirse con el núcleo de cumarina por un proceso TIC (transferencia de carga intramolecular), el grupo azufrado en la estructura de la Hcy, Cys y GSH sustituiría el átomo de bromo a través de un mecanismo SN_2 .

La diferencia en el proceso anterior para cada una de las moléculas se debe a la estructura de los diferentes tioles, provocando que las velocidades de ruptura del enlace éster y los pasos de ciclación difieran entre sí, lo que produce que las propiedades de fluorescencia producidas sean diferentes. Con este método se logra una completa discriminación entre moléculas, además, se revisaron diferentes propiedades (estabilidad

química, sensibilidad y selectividad a los tioles) para determinar que la sonda **4-BrCP** es una sonda eficaz y prometedora para aplicaciones biomédicas.

En la figura 24 se aprecia la ruta sintética para la formación de la sonda objetivo **4-BrCP** (Figura 24) [27, 28]:

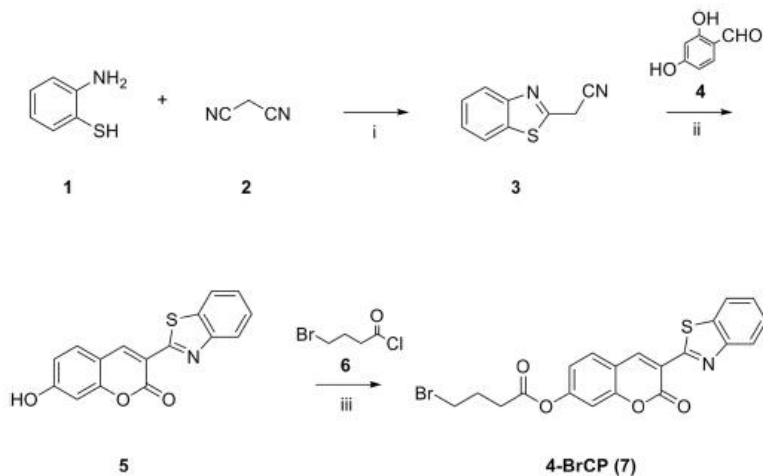


Figura 24. Ruta sintética para la sonda **4-BrCP**. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Como se muestra en la figura 25, se puede apreciar la fluorescencia evaluada en un buffer acuoso de PBS/DMSO (v/v = 1/1, 10 mM, pH 7.4) a diferentes condiciones. Se logra percibir que la sonda libre en la solución presenta una mínima fluorescencia a 455 nm (figura 25a). Cuando se adiciona Hcy, Cys y GSH (a la misma concentración 50 μ M) a la solución, se presentan diferentes intensidades de fluorescencia a una longitud de onda de 495 nm. La intensidad de fluorescencia inducida por la adición de GSH fue la más fuerte, por otro lado, la fluorescencia inducida por Cys y Hcy fueron menores y con un valor similar entre estos dos tioles (figura 25b).

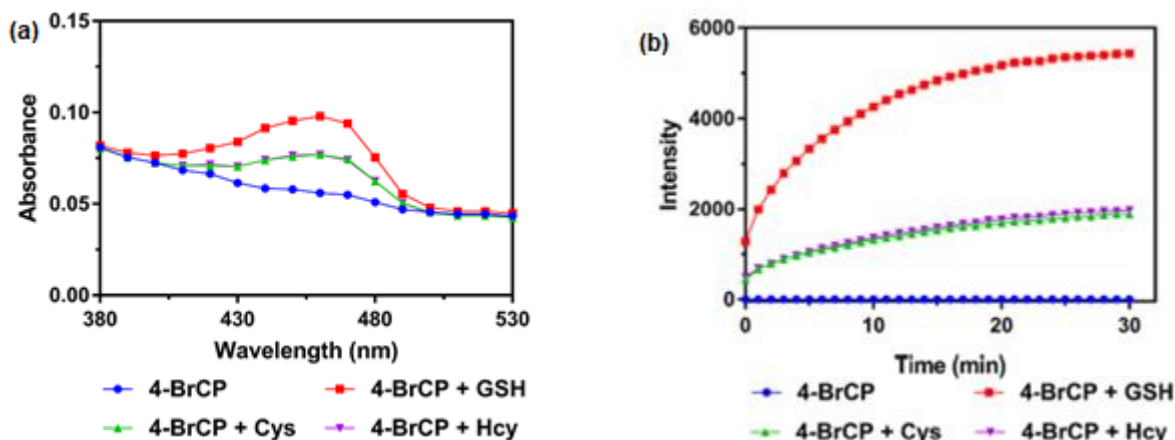


Figura 25. (a) Espectro UV-Vis de la sonda con GSH/Cys/Hcy (b) Respuesta fluorescente de la sonda a GSH/Cys/Hcy. Qi, Xiaoyi et al (2021).

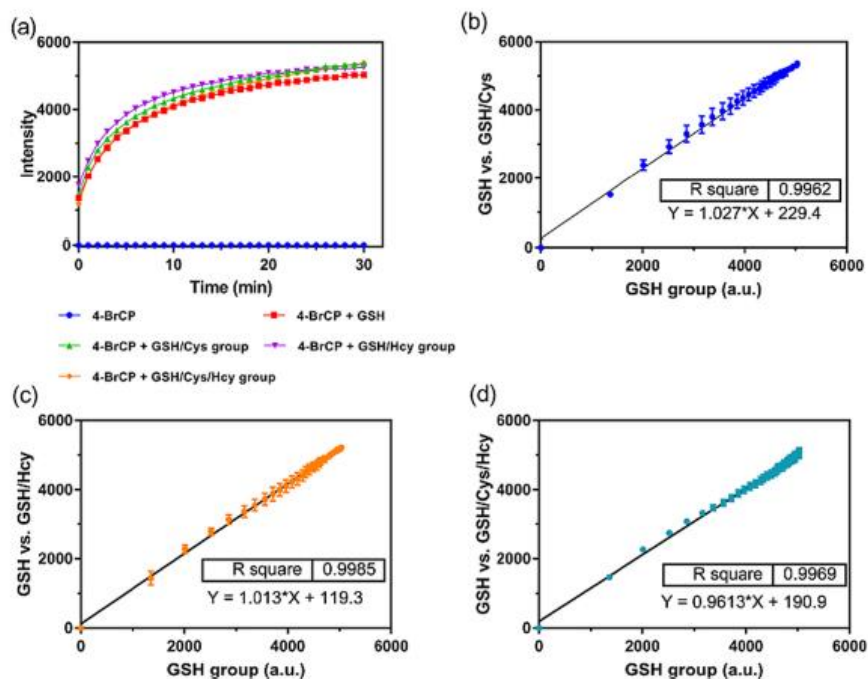


Figura 26. (a) Selectividad de **4-BrCP** a GSH, Cys y Hcy. (b, c y d) Análisis de correlación de los datos cinéticos. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Igualmente se determinó la selectividad y la cinética dependiente del tiempo de **4-BrCP** a GSH en presencia de Cys y Hcy (Figura 26). Se logró comprobar que el reconocimiento de GSH por la sonda no se ve afectado aún en presencia de Cys y Hcy (figura 26a), esto se logra apreciar con la serie de correlaciones que se realizaron, en donde se comparaba

el perfil cinético de GSH con los datos cinéticos de GSH-Hcy-Cys en un mismo sistema (figura 26b-d). Se concluye que la sonda es capaz de distinguir a **GSH** distintamente de Hcy y Cys. Se logró observar que la intensidad de emisión aumento rápidamente hasta un tiempo de reacción igual a 10 minutos, alcanzando la intensidad de emisión máxima a los 12 minutos (*Figura 27*). A partir de los 23 minutos la intensidad de fluorescencia alcanza una meseta, por lo tanto, se estableció un tiempo de reacción de 30 minutos, para que **4-BrCp** detectara a la GSH.

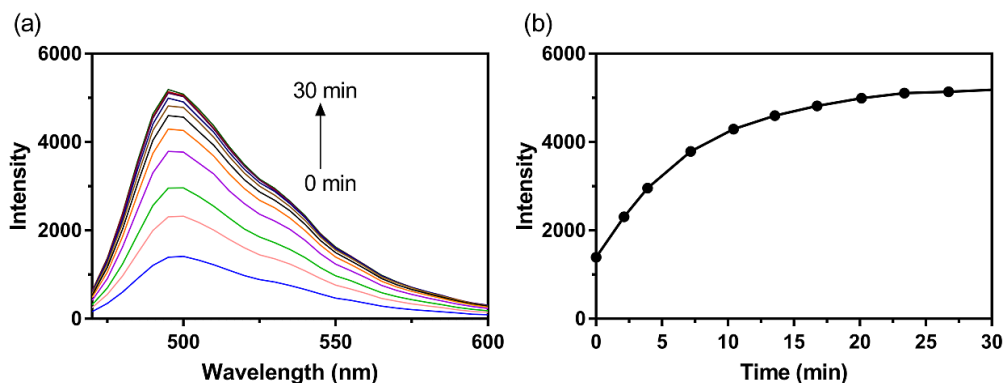
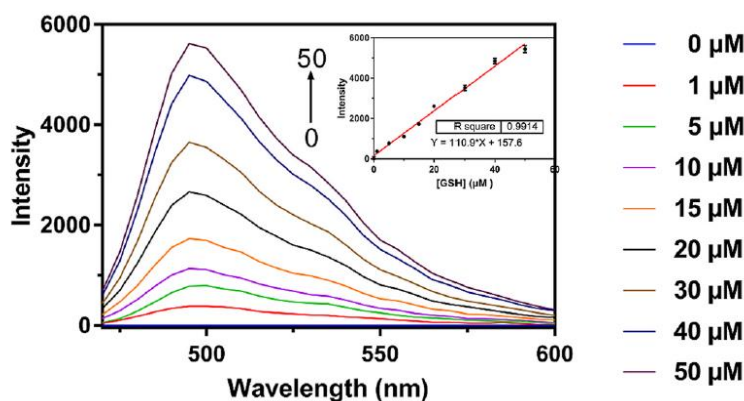


Figura 27. Cambio espectral de la fluorescencia dependiente del tiempo. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Además del tiempo, también se llevaron a cabo titulaciones para determinar la dependencia de la fluorescencia con la concentración de GSH, y evaluar la capacidad de la sonda para detectar al tiol (*Gráfica 4*). En ausencia de GSH no se observa algún pico de emisión, sin embargo, al incrementar la concentración de GSH se observa también una mayor intensidad en una longitud de onda igual a 495 nm.



Gráfica 4. Cambio espectral de la fluorescencia dependiente de la concentración. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Por otro lado, se realizaron pruebas a diferentes valores de pH para determinar si existe algún cambio significativo en la fluorescencia (con GSH y sin GSH), determinando que existe un cambio apreciable entre el intervalo de pH 6.5-8.0, sin embargo, se considera que la sonda sigue siendo estable (*Figura 28*).

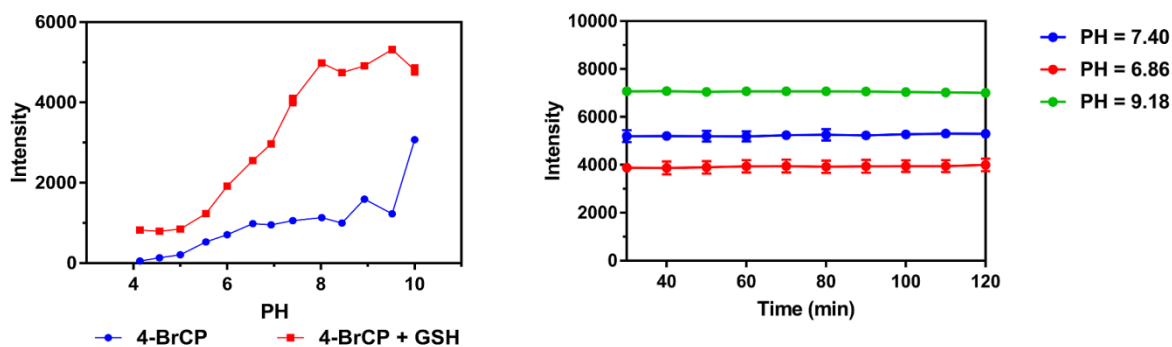


Figura 28. Cambio espectral de la fluorescencia dependiente del pH. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Como se sabe, puede existir la posibilidad de que la sonda se vea afectada por diferentes condiciones, así como, de diferentes sistemas, por este motivo se realizaron diferentes pruebas para comprobar la respuesta fluorescente de la sonda **4-BrCP** a GSH en presencia de otros aminoácidos biológicamente relevantes. Se determinó que la adición de aminoácidos, iones y algunos compuestos de amina, no generan emisiones significativas en comparación con la GSH, concluyendo que la sonda podría ser utilizada para detectar selectivamente al GSH en sistemas con mayor complejidad (*Figura 29*).

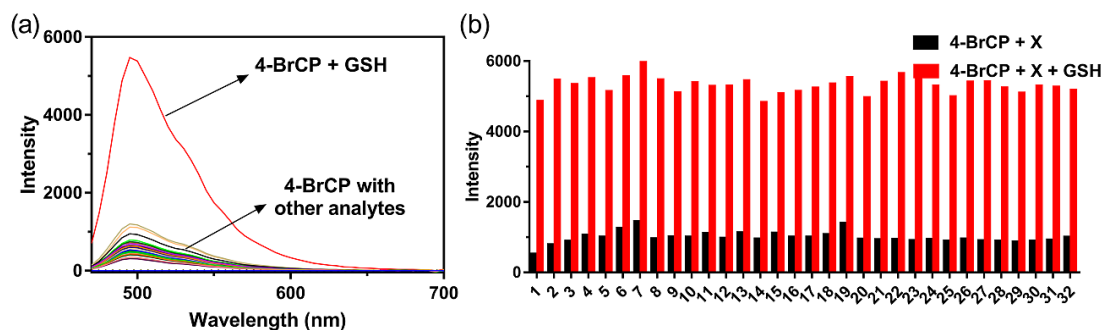


Figura 29. Experimentos de selectividad e interferencia de fluorescencia de **4-BrCP** a GSH. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Por último, se realizaron pruebas del rendimiento de la sonda en muestras biológicas. Por lo que se realizaron pruebas de citotoxicidad de la sonda **4-BrCP** en células HepG2 mediante ensayos CCK-8, determinando que la sonda no presenta algún riesgo para células vivas por un periodo de 24 horas (*Figura 30*).

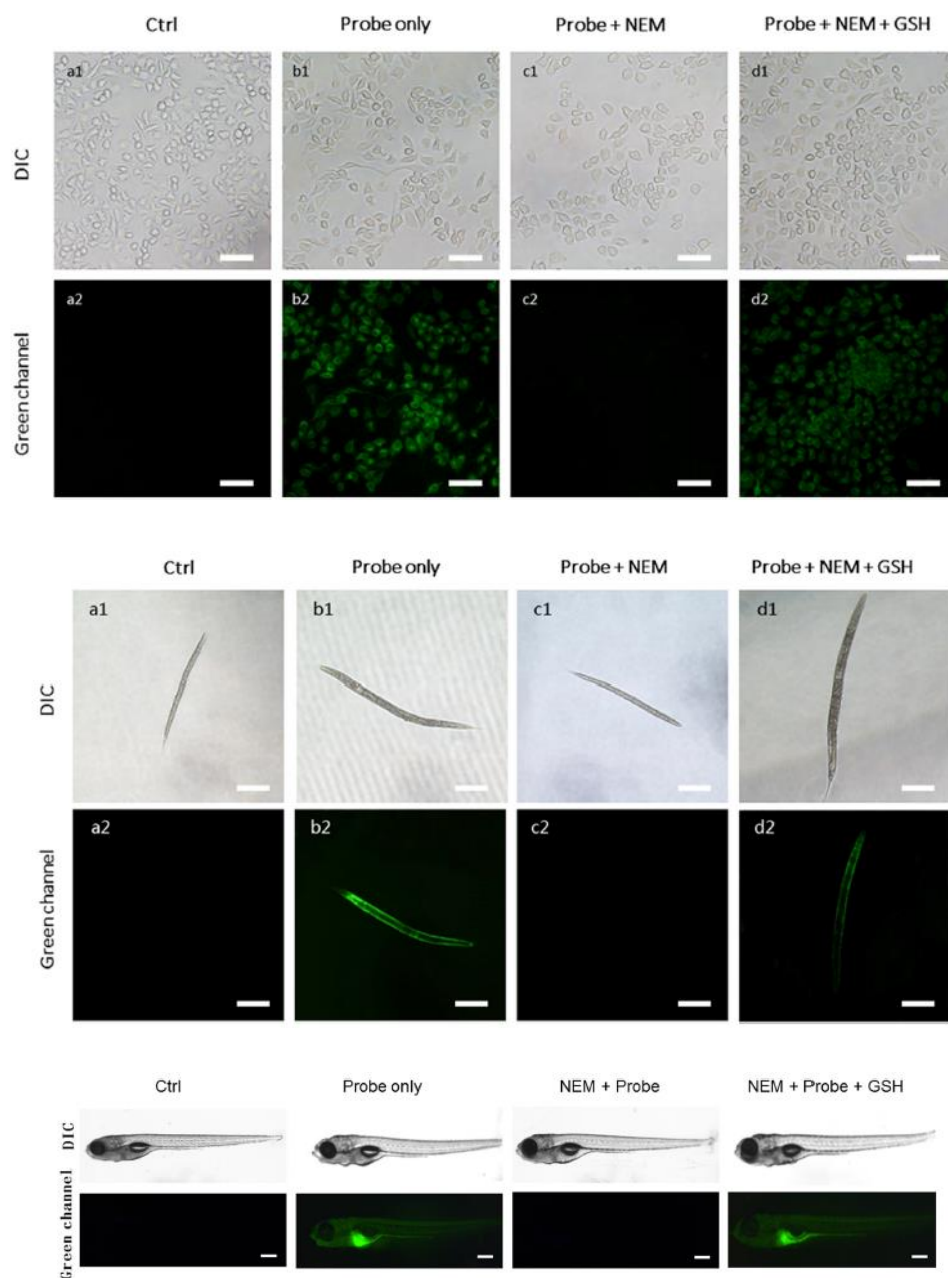


Figura 30. Imágenes de fluorescencia de GSH en células vivas, *C. elegans* y peces cebra. Qi, Xiaoyi et al (2021).

Por otro lado, en las pruebas de fluorescencia se aprecian diferentes respuestas:

- ❖ Cuando las células se incubaron con **4-BrCP** durante 1 hora, se logra observar fluorescencia.
- ❖ Cuando las células se pre-tratadas con NEM durante 30 minutos y después tratadas con **4-BrCP** durante 1 hora, la fluorescencia no se logra observar.
- ❖ Cuando las células se cultivaron con NEM durante 30 minutos, después incubadas con la sonda durante 1 hora y tratadas con GSH, se logra observar fluorescencia.

Este mismo comportamiento se observó para los nematodos y los peces cebra, por tal motivo, se considera que la sonda **4-BrCP** es una herramienta útil para detectar GSH endógena en invertebrados y vertebrados in vivo.

4. POLIMEROS SUPRAMOLECULARES

Un polímero supramolecular está constituido por unidades monoméricas asociadas a través de interacciones direccionales no covalentes, siendo los geles supramoleculares ejemplos de precursores de bajo peso molecular capaces de auto-ensamblarse en redes tridimensionales. Al presentar enlaces no covalentes, los sistemas se logran adaptar encontrando la configuración más estable obteniendo un equilibrio termodinámico (Figura 31).^[29]

Estos materiales son de gran utilidad, ya que son sensibles al ambiente en que se encuentran, además, pueden ensamblarse a otros materiales en condiciones favorables y desmontarse en diferentes condiciones, por tal motivo, los materiales poliméricos supramoleculares se pueden ajustar para exhibir diferentes propiedades mediante el uso personalizado de las interacciones y de las condiciones del proceso.^[30]

Como se había mencionado, la síntesis de un polímero supramolecular es un proceso de equilibrio, por lo que el auto-ensamble de monómeros en polímeros depende del equilibrio termodinámico. La longitud del polímero está relacionada con el tipo de interacción entre monómeros, la concentración y la temperatura, por lo que es posible clasificar a los polímeros supramoleculares en función de su mecanismo de formación.

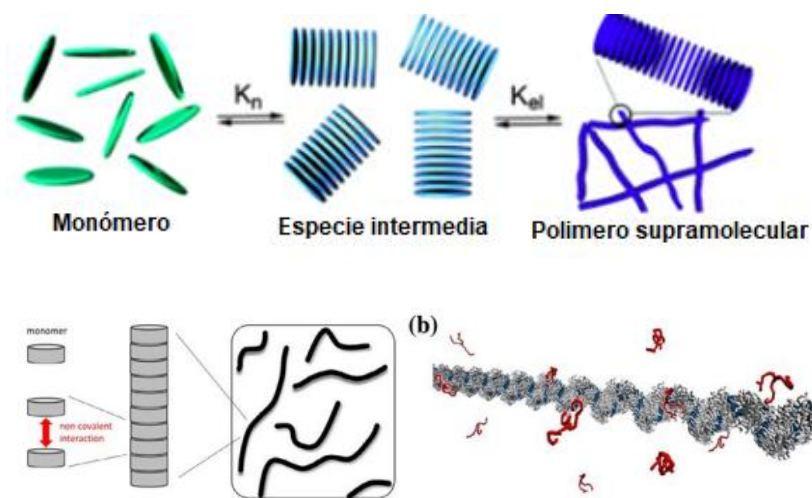


Figura 31. Equilibrio termodinámico y representación de un polímero supramolecular. García, Sara (2019).

4.1 Metodologías de síntesis de los polímeros supramoleculares

Para poder sintetizar estas redes poliméricas supramoleculares se puede utilizar una gran cantidad de precursores, así como, polímeros naturales y sintéticos o la combinación de ambos, sin embargo, los precursores sintéticos presentan una mínima ventaja, ya que pueden ser modificados para lograr que se adapten con mayor facilidad. Por otro lado, un porcentaje de las redes poliméricas presenta inestabilidad en agua debido a las interacciones débiles y la competencia de los grupos funcionales existentes, a su vez, varios tipos de precursores sintéticos solo son solubles en disolventes orgánicos, por estos motivos, es importante apreciar que la combinación de precursores sintéticos y naturales para producir redes híbridas es una gran ventaja y un gran reto (*Figura 32*).

4.1.1 Polimerización isodésmica

Ocurre si cada unidad repetitiva se adiciona a la cadena polimérica con la misma constante de equilibrio. No se requiere de temperatura crítica o una concentración determinada de monómeros para que se realice la polimerización.

4.1.2 Polimerización cooperativa (nucleación-elongación)

La polimerización presenta dos etapas diferentes, en donde inicialmente el proceso se encuentra termodinámicamente desfavorecido hasta la formación de un núcleo del cual se genera el polímero al incrementarse la constante de equilibrio, junto con una mayor rapidez, se conoce como un proceso polimerización supramolecular cooperativo.^[31]

4.1.3 Polimerización anti-cooperativa (cadena de anillo)

Se caracteriza por un equilibrio entre anillos cerrados de monómeros y cadenas lineales. A una concentración menor del monómero, los extremos de las cadenas lineales presentan una mayor probabilidad para encontrarse y reaccionar entre sí; sin embargo, al superar la concentración crítica la polimerización se ve favorecida y el crecimiento polimérico ocurre más rápido.^[32]

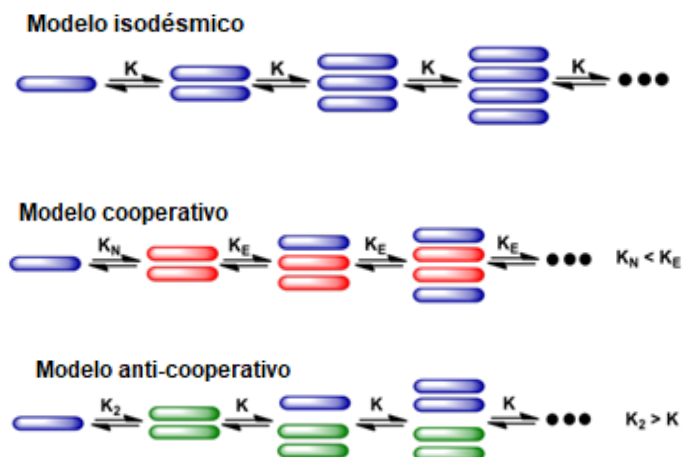


Figura 32. Esquema de los diferentes modelos de polimerización supramolecular. García, Sara (2019).

Existen diferentes maneras de diseño para construir las redes supramoleculares (Figura 33), por ejemplo:

- ❖ Cadenas lineales funcionalizadas con algún grupo bloque de construcción o grupo funcional en ambos extremos de la cadena, en donde los bloques forman nodos asociativos con una funcionalidad superior a 2.
- ❖ Sistemas que forman cadenas lineales supramoleculares pueden ser entrelazadas con cadenas poliméricas a través de interacciones laterales.
- ❖ Los bloques supramoleculares o grupos funcionales se unen como cadenas laterales a una columna vertebral del polímero provocando la reticulación del polímero.
- ❖ Los grupos funcionales o bloques de construcción se pueden introducir en las cadenas laterales después de la síntesis de la columna del polímero en una etapa conocida como post-polimerización.

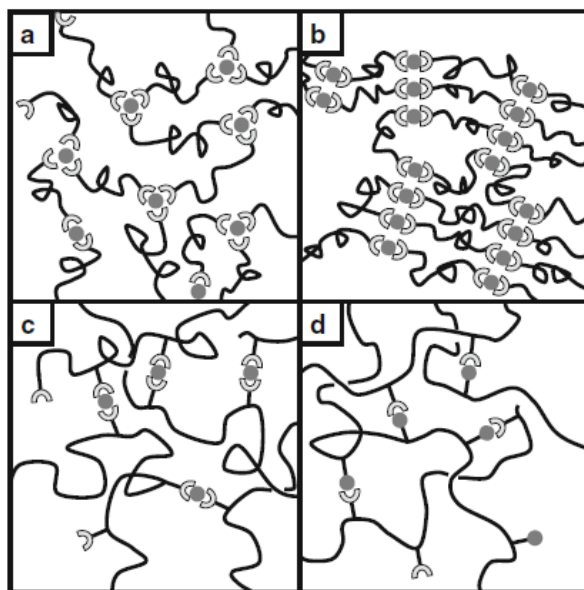


Figura 33. *Diferentes tipos de diseño para la preparación de redes poliméricas supramoleculares. Seiffert, Sebastian et al. (2015).*

4.2 Propiedades y aplicaciones

En la industria de la construcción, existen materiales que pueden presentar grietas, por lo que, para evitar la propagación de estas fallas en las construcciones, y poder superar este problema, se han desarrollado redes de polímeros supramoleculares que tienen la propiedad de auto-reparación.^[33]

La memoria de forma es una propiedad similar a la auto-reparación (*Figura 34*), se presenta en sistemas que combinan los enlaces covalentes con interacciones no covalentes, en donde al llegar a un cierto aumento de temperatura se llegan a romper los enlaces supramoleculares, mientras que los enlaces covalentes no se rompen y permiten generar una respuesta elástica del material, en consecuencia, cuando la temperatura vuelve a bajar, los enlaces supramoleculares se asocian de nuevo y la forma del material se restaura.^[34]

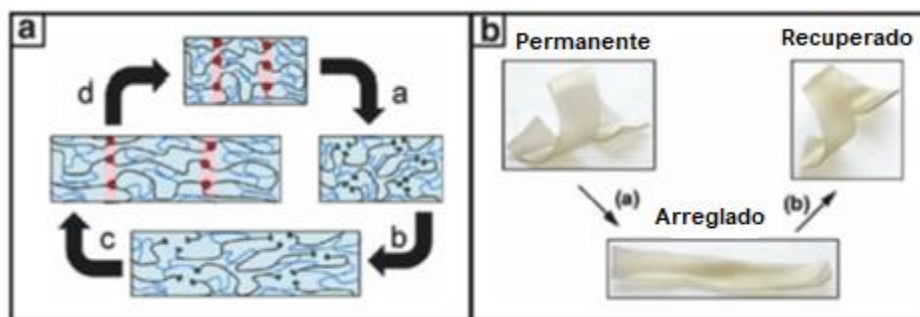


Figura 34. Materiales de memoria de forma. (a) Funcionamiento del material (b) Demostración del comportamiento del material. Seiffert, Sebastian et al. (2015).

En la industria farmacéutica, existen polímeros supramoleculares para la encapsulación de fármacos y su posterior liberación controlada. La liberación de los fármacos se puede realizar a través de autodegradación del hidrogel por dilución del medio circundante o a través de estímulos específicos, como la respuesta al pH.^[35]

4.3 Polímero supramolecular multi-sensible basado en pilar[5]areno controlado por yodo para la detección de fluorescencia de cianuro, mercurio y cisteína^[36]

Los átomos de yodo pueden producir interacción aceptor-donante de electrones con otros átomos o moléculas para formar aductos (unión directa entre moléculas sin producir cambios estructurales). Además, las moléculas de yodo presentan propiedades en reacciones de óxido-reducción, que les permiten ser aplicadas en reacciones catalíticas y así como para establecer de enlaces de halógenos.^[37]

Por otro lado, la familia de moléculas macro-cíclicas pilar[n]areno ha demostrado un gran desarrollo debido a su arquitectura rígida y simétrica, permitiendo modificar sus propiedades con facilidad, además, es capaz de presentar auto-ensamble, ya que posee diversas interacciones que actúan como fuerzas motrices (hidrofóbica, enlace de hidrógeno, apilamiento π , etc.), representando una ventaja para la construcción de sistemas supramoleculares con propiedades interesantes (sensores, máquinas moleculares, canales transmembrana, etc.) y para lograr una respuesta a estímulos controlable.^[38, 39]

Como se sabe, existe un gran interés para desarrollar nuevos métodos de reconocimiento selectivo de moléculas o iones importantes en el campo de la ciencia, por ejemplo:

- Cianuro: Anión tóxico para el ser humano, ya que puede afectar en las funciones del cuerpo, desde el sistema visual, el sistema endócrino y el metabolismo.^[40]
- Mercurio: Agente altamente reactivo, el cual, puede causar efectos inmunotóxicos, genotóxicos y neurotóxicos, además, igual que el cianuro puede generar daños a diversos sistemas del cuerpo humano como el sistema nervioso.^[41]
- Cisteína: Vista en el ejemplo de la cumarina, es un aminoácido molecular que desempeña un gran papel en muchos procesos fisiológicos del cuerpo humano.

El desarrollo de materiales con propiedades sensibles a estímulos externos ha cobrado gran relevancia en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales; debido a la naturaleza dinámica y reversible del auto-ensamble de polímeros supramoleculares, ha sido posible desarrollar nuevos materiales para el reconocimiento selectivo de moléculas.

En el presente trabajo, se logró el diseño y desarrollo de un compuesto pilar[5]areno funcionalizado con naftalimida. Por otro lado, se utilizó yodo como regulador para el proceso de auto-ensamble, así como para aumentar el rendimiento de la respuesta a partir de la capacidad de funcionar como donador-aceptor de electrones y de las propiedades óxido-reducción que presenta.

El polímero supramolecular (**PNA-GBP**) se sintetizó a partir de la conexión de una fracción del pilar[5]areno y un grupo 1,8-naftalimida (*Figura 35*), el producto de esta unión (**PNA**) no fue capaz de auto-ensamblarse para formar el polímero correspondiente, por lo que se utilizó un derivado bis-piridina (**GBP**) para lograr sintetizar el polímero supramolecular y además formar un polímero supramolecular estable en una solución binaria DMSO/H₂O.

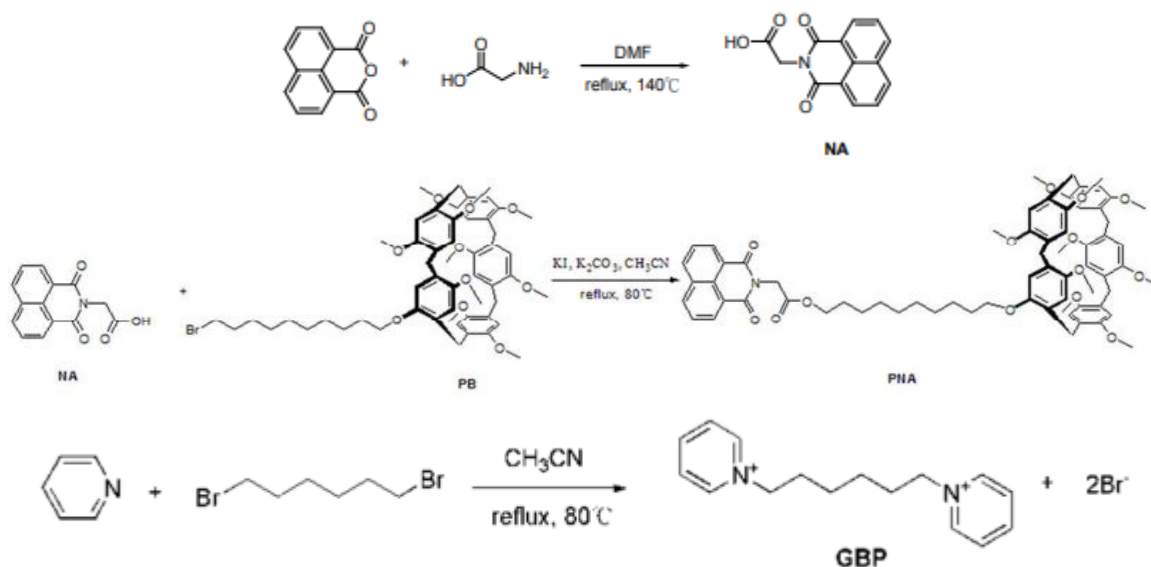


Figura 35. Ruta sintética de los precursores del polímero supramolecular **PNA-GBP**. Lin, Qi et al. (2017).

A partir de una prueba de RMN (*Figura 36a*) en donde se compararon las diferentes especies del **GBP** en el proceso de síntesis, se logró apreciar que las señales de resonancia de los protones H1, H2, H3 y H4 presentes en el **GBP** exhibían valores diferentes tras la adición de **PNA**, esto indicó que los grupos de piridinio del huésped **GBP** estaban en la cavidad de los grupos pilar[5]areno de dos **PNA** huéspedes. Además, a partir de un espectrómetro de masas de alta resolución (*Figura 36b*), se logró determinar que el anfitrión **PNA** y el huésped **GBP** se conectaron a través de una interacción huésped-anfitrión, confirmando la presencia de un complejo de inclusión estable. Por otro lado, a partir de una prueba de otra RMN (*Figura 36c*) se determinó que al existir un aumento de la concentración de **PNA-GBP**, un H⁺ del grupo **GBP** mostraba cambios en el campo, indicando que el proceso de inclusión mejoraba con el aumento de la concentración.

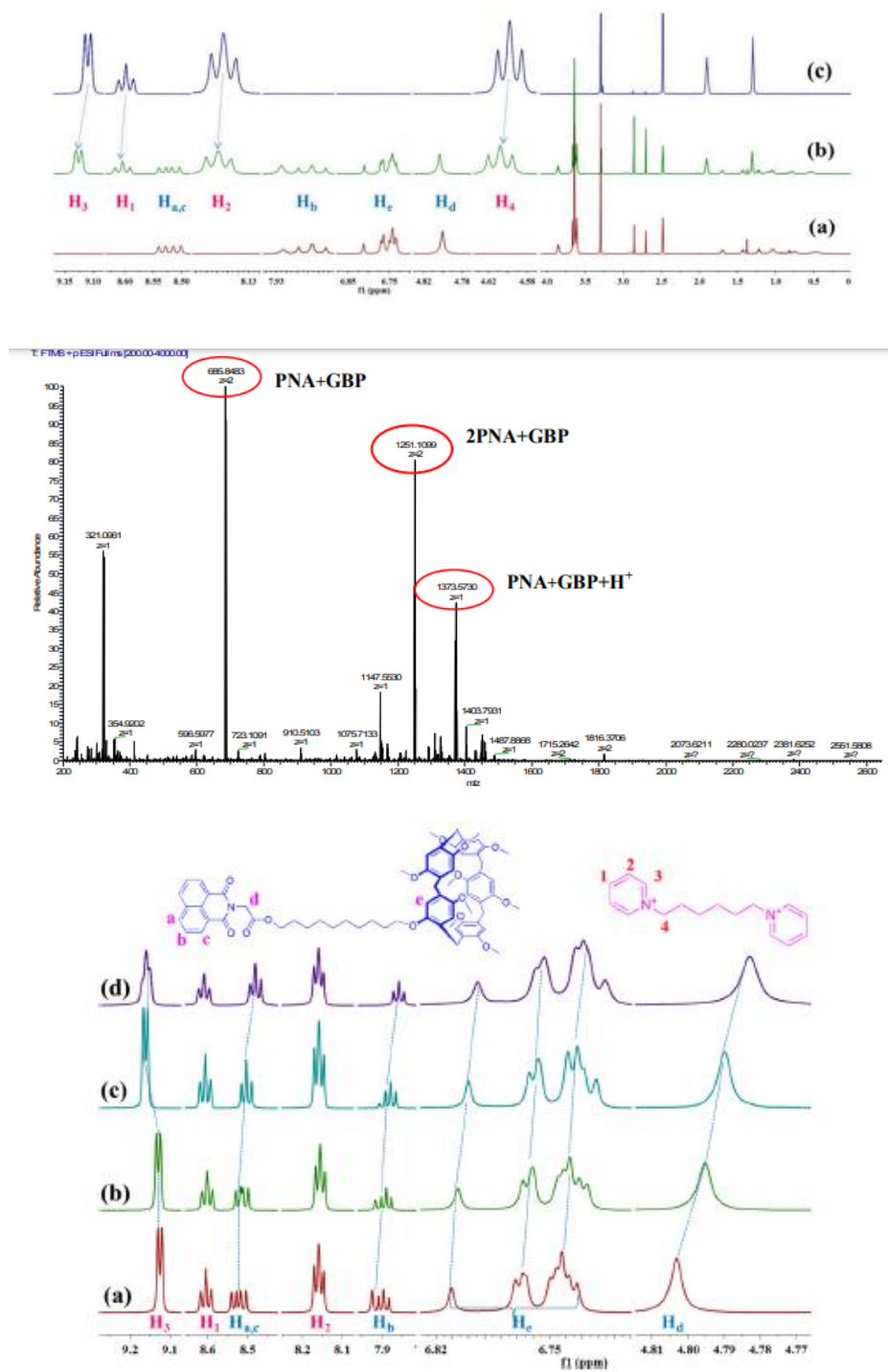


Figura 36. Técnicas espectrales (a) RMN de GBP y complejo PNA-GBP (b) HRMS de PNA-GBP (c) RMN de PNA-GBP dependiente de la concentración. Lin, Qi et al. (2017).

A su vez, los átomos de hidrógeno del Precursor **PNA** presentaron cambios en las señales de resonancia, indicando la presencia de dos interacciones del tipo apilamiento- π

involucradas en el proceso de auto-ensamble. Se logró determinar que el **PNA** y el **GBP** se auto-ensamblaron en cadenas unidimensionales para formar el polímero supramolecular, las cuales se auto-ensamblan en redes bidimensionales a través de las interacciones π - π , las cuales, fueron extruidas en micro-esferas por interacción hidrofóbica (*Figura 37*).

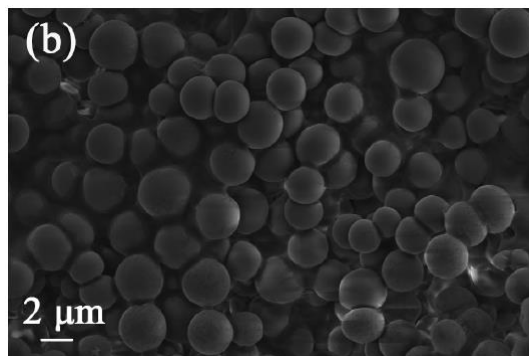


Figura 37. Representación de la morfología del polímero supramolecular **PNA-GBP**. Lin, Qi et al. (2017).

Se encontró que la solución **PNA-GBP/DMSO-H₂O** ($T > T_{gel}$) del polímero supramolecular presenta una fluorescencia insignificante, sin embargo, cuando la temperatura continúa bajando ($T_{gel} < T$) la intensidad de fluorescencia muestra un aumento y un cambio batocrómico a una longitud de onda de 469 nm hasta alcanzar un estado constante a 530 nm. Por otro lado, cuando la solución **PNA-GBP** se logra transformar en un gel estable, se obtuvo una fluorescencia a 365 nm, indicando que la fluorescencia del gel podría atribuirse a la emisión inducida por agregación (*Figura 38*).

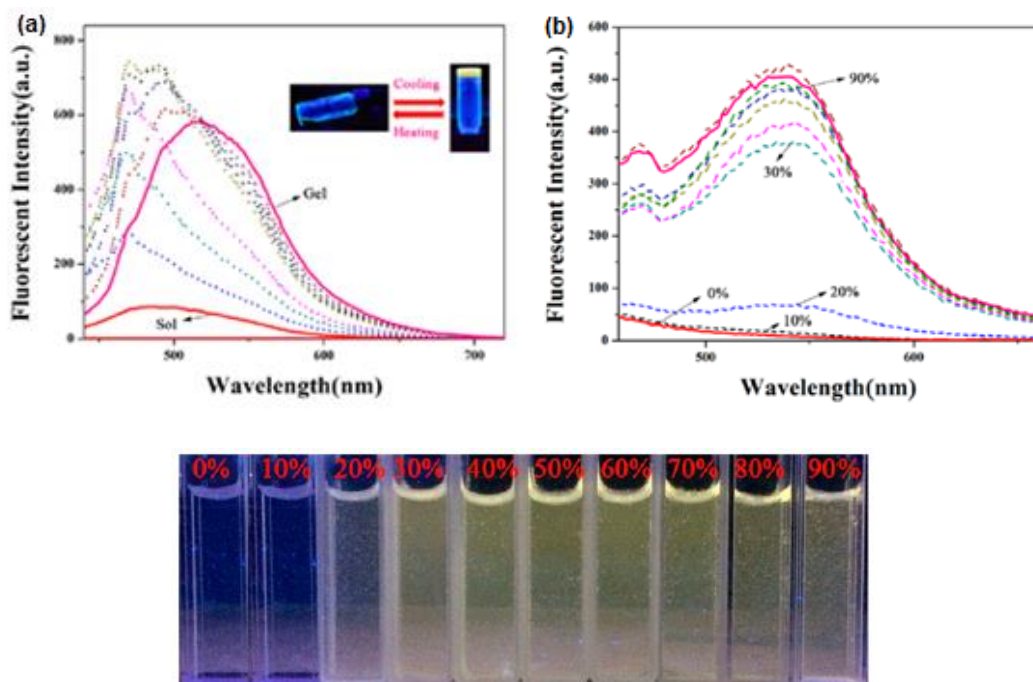


Figura 38. Dependencia de la fluorescencia (a) **PNA-GBP** (80 mM) con la temperatura (b) **PNA-GBP** (50 μ M) con la concentración de H_2O en DMSO/ H_2O . Lin, Qi et al. (2017).

El efecto de emisión inducida por agregación (AIE), se puede comprobar al observar la imagen anterior, ya que, al aumentar gradualmente la concentración de H_2O en la solución DMS/ H_2O , el polímero **PNA-GBP** comienza a aumentar la intensidad de emisión a una longitud de 530 nm alcanzando un estado estable.

Como se había mencionado, se deseaba obtener un polímero supramolecular capaz de presentar una respuesta controlable a ciertos estímulos, para esto se introdujo una molécula de yodo como reguladora para controlar la respuesta del polímero **PNA-GBP**. Tras la adición de 0.1 equivalentes de I_2 en **PNA-GBP**, la fluorescencia del polímero se apagó completamente aún en estado de gel, sin embargo, al exceder el rango de 1 – 2 equivalentes el polímero **PNA-GBP** fue destruido. Además, el I_2 se encontraba en la cavidad del pilar[5]areno provocando la destrucción del complejo de inclusión del pilar[5]areno y del bis-piridina, generando la terminación de la fluorescencia (Figura 39).

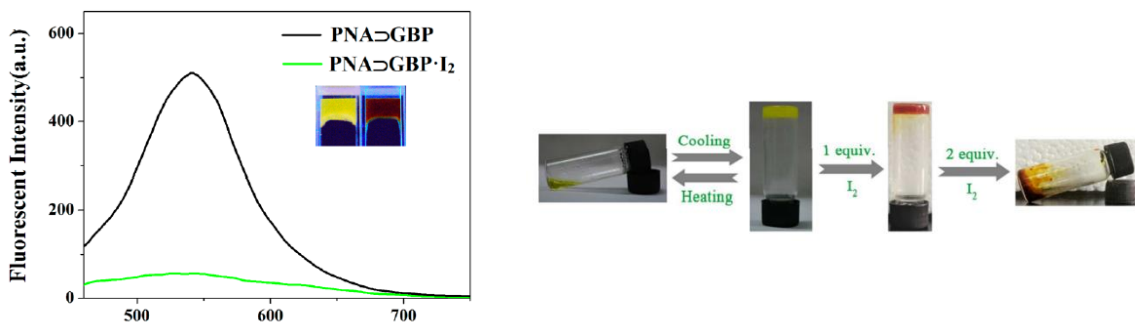


Figura 39. Dependencia de la fluorescencia de **PNA-GBP** con la adición de I_2 y transición física del polímero **PNA-GBP** tras la adición de I_2 . Lin, Qi et al. (2017).

A partir de la obtención del polímero supramolecular modificado con yodo para apagar su propiedad de fluorescencia, se realizaron diferentes experimentos. Se investigó la respuesta aniónica del polímero **PNA-GBP·I₂** a través de la adición y difusión de 1 equivalente de diferentes aniones, en donde se determinó que la fluorescencia del gel vuelve a encenderse tras la adición de 1 equivalente de CN^- (Figura 40). Además, se calculó el límite de detección (LOD) para dicho anión, obteniendo un valor de 4.1×10^{-8} , concluyendo que el polímero **PNA-GBP** presenta una alta sensibilidad de detección para CN^- .

El proceso anterior puede ser explicado a partir pruebas ESI-MS y de las propiedades redox de I_2 , determinando que se llevó a cabo una reacción entre CN^- y I_2 , en donde, el CN^- se oxidó a la especie CNI en condiciones básicas causadas por la hidrólisis de CN^- , mientras que, el I_2 fue reducido a I^- . A partir de esta explicación se determina que el polímero **PNA-GBP** fue generado de nuevo, sin la presencia de I_2 .

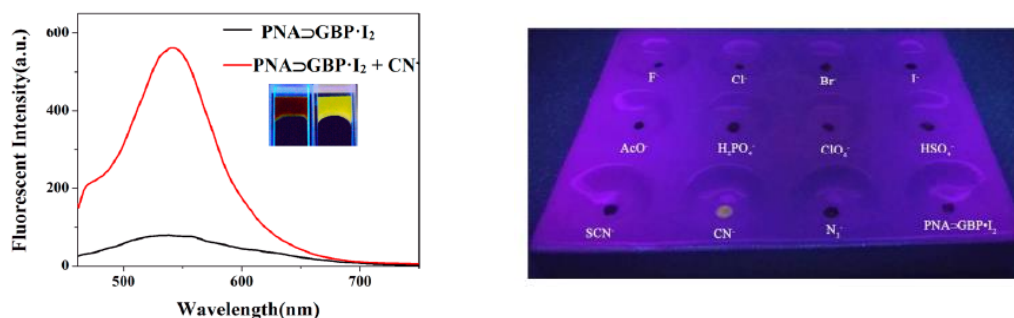


Figura 40. Fluorescencia de **PNA-GBP·I₂** tras la adición de 1 eq. de CN^- y respuesta de la fluorescencia del gel **PNA-GBP·I₂** a la presencia de diferentes aniones. Lin, Qi et al. (2017).

A partir del experimento anterior, se investigó la respuesta catiónica del polímero **PNA-GBP** a través de la adición y difusión de 1 equivalente de diferentes iones metálicos (*Figura 41*). Se logró determinar que la fluorescencia del polímero **PNA-GBP·I₂** vuelve a generarse con la presencia del ion metálico Hg²⁺. Igualmente, se realizó el cálculo LOD para Hg²⁺, en donde se obtuvo un valor igual a 1x10⁻⁷, concluyendo que el polímero **PNA-GBP** presenta una alta sensibilidad de detección para Hg²⁺. En este experimento la reacción redox se llevó a cabo a partir de la oxidación de I₂ en IO³⁻ por el ion Hg²⁺.

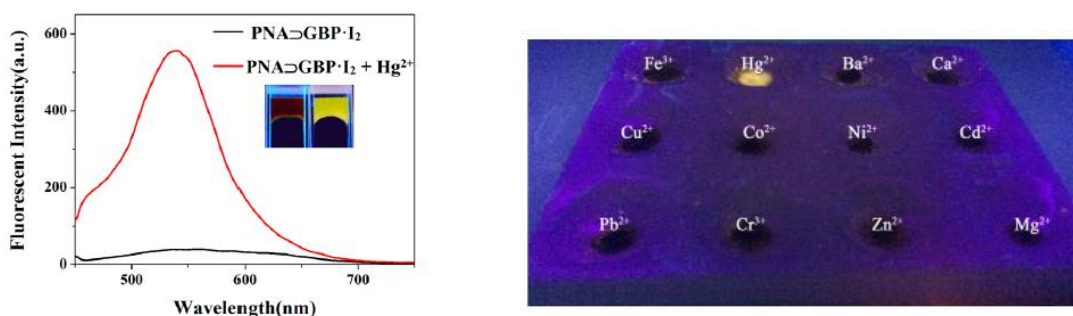


Figura 41. Fluorescencia de **PNA-GBP·I₂** tras la adición de 1 eq. de Hg²⁺ y respuesta de la fluorescencia del gel **PNA-GBP·I₂** a la presencia de diferentes iones metálicos. Lin, Qi et al. (2017).

Finalmente, se realizó un experimento similar para determinar la respuesta del polímero **PNA-GBP** hacia diferentes aminoácidos (*Figura 42*), por lo tanto, tras la adición y difusión de 1 equivalente de los aminoácidos, se determinó que el gel **PNA-GBP·I₂** puede reconocer selectivamente a L-Cys, además, el valor de LOD obtenidos fue de 3.3x10⁻⁸, indicando que el polímero es capaz de presentar una alta detección L-Cys. Por su parte, se determinó que L-Cys logró reducir al I₂, mientras que el aminoácido fue oxidado a Cys-Cys.

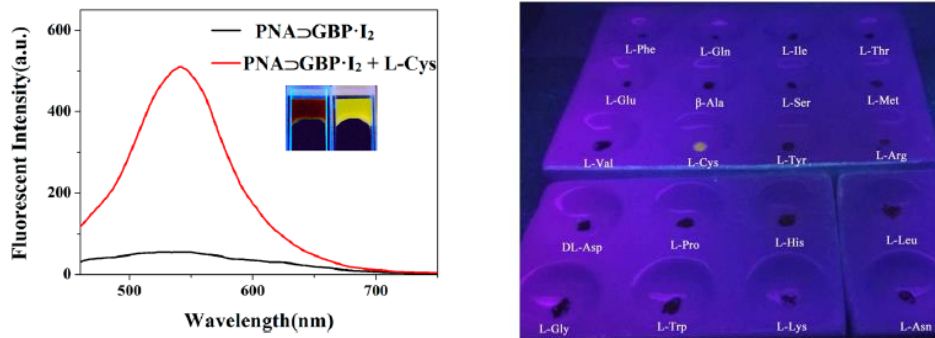


Figura 42. Fluorescencia de **PNA-GBP₁I₂** tras la adición de 1 eq. de L-Cys y respuesta de la fluorescencia del gel **PNA-GBP₁I₂** a la presencia de diferentes aminoácidos. Lin, Qi et al. (2017).

Al observar los resultados anteriores, se logra determinar que la presencia de I₂ para controlar la respuesta del polímero supramolecular resulta ser de gran ayuda, ya que, a partir de este hecho, el polímero **PNA-GBP₁I₂** es capaz de mostrar una respuesta selectiva para CN⁻, Hg²⁺, L-Cys con una gran sensibilidad en su estado de gel y en solución binaria de baja concentración (50 μM) en DMSO/H₂O.

Debido a los buenos resultados obtenidos, se realizaron pruebas en células vivas para determinar la viabilidad del polímero supramolecular de funcionar como sensor de las especies antes mencionadas. Inicialmente se realizó una prueba de citotoxicidad del polímero **PNA-GBP₁I₂** hacia las células vivas, demostrando que la viabilidad de la célula HeLa no varía después de un periodo de incubación por 24 horas a diferentes concentraciones. Después, las células HeLa se incubaron con 300 μM de **PNA-GBP** durante 3 horas. Una vez realizada la incubación de las células, se logró observar el inicio de una fluorescencia amarilla, la cual, con el transcurso del tiempo aumentaba su intensidad, además, se determinó que el **PNA-GBP** ingresa a la célula por medio de endocitosis y tiñe específicamente la región del citoplasma (*Figura 43*).

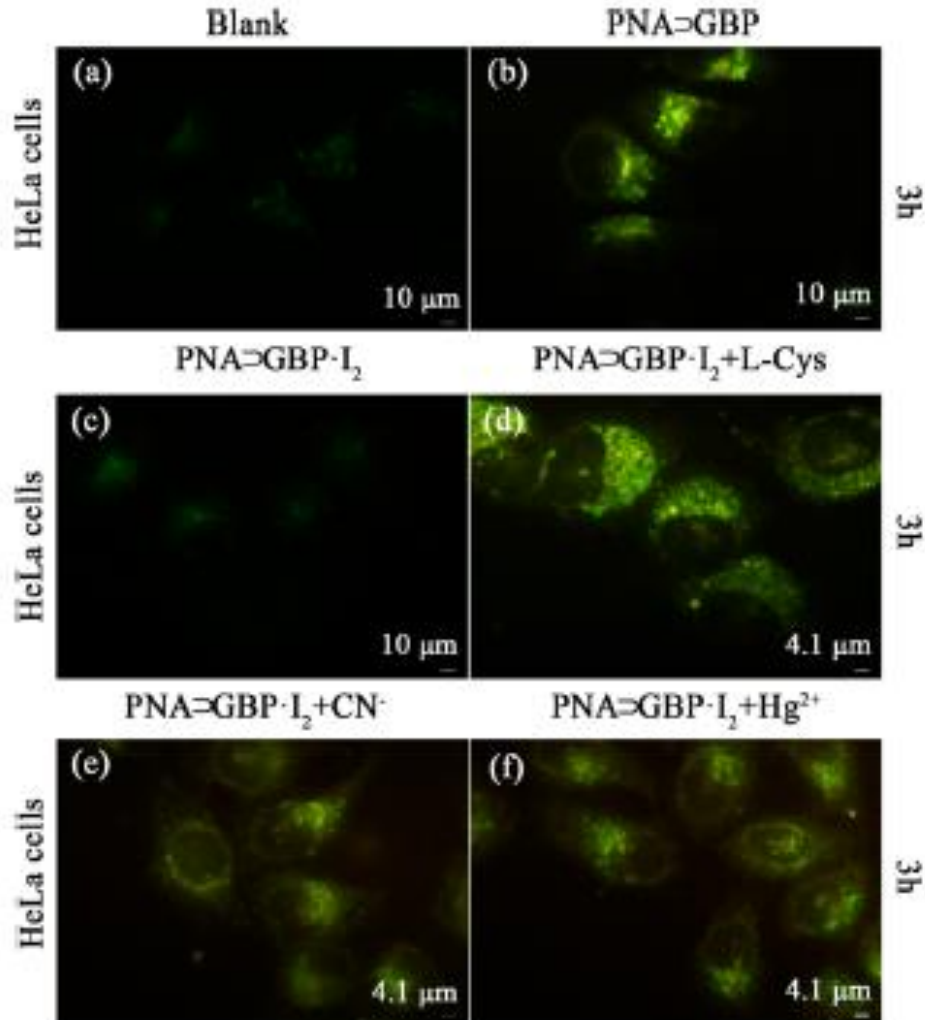


Figura 43. Imágenes de fluorescencia en células HeLa. Lin, Qi et al. (2017).

Como se muestra en la imagen anterior, se realizaron pruebas con una solución de I_2 (30 μ M), demostrando que la fluorescencia presenta el mismo comportamiento, apagándose una vez formado el polímero **PNA-GBP·I₂**. Finalmente, estas células se incubaron por separado en 300 μ M de L-Cys, CN^- y Hg^{2+} . Se logró observar que la fluorescencia volvía a presentarse en los 3 medios diferentes concluyendo que el polímero supramolecular **PNA-GBP·I₂** podría activar la detección fluorescente de L-Cys, CN^- y Hg^{2+} en células vivas.

5. REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COF's)

La química reticular se encarga de unir unidades moleculares por fuertes enlaces en marcos cristalinos extendidos.^[42] Esta rama de la química permitió el desarrollo de redes o marcos orgánicos covalentes (COF's), los cuales, son materiales altamente cristalinos y porosos sintetizados a partir de bloques de construcción orgánicos unidos por enlaces covalentes.

Los COF's son una clase emergente de polímeros orgánicos (*Figura 44*), además, se pueden diseñar con gran sencillez, ya que, las redes 2D y 3D predefinidas se pueden obtener a través de una formación de enlaces covalentes a través de un auto-ensamble automático y preciso de bloques de construcción orgánicos. La simetría, tamaño, conectividad de los monómeros, geometría y topología resultante se pueden producir con gran éxito. Su construcción se realiza a partir de elementos ligeros (C, H, B, N y O), provocando que los materiales obtenidos presenten densidades más bajas, gran superficie, tamaño de poro ajustable y una fácil funcionalización.

Dependiendo de la dimensionalidad de los bloques de construcción los COF's pueden crecer en sistemas 2D y 3D. Los bloques de construcción orgánicos individuales se unen dentro de un plano para formar capas 2D altamente regulares, las cuales, se apilan una encima de la otra manteniéndose juntas a partir de interacciones intermoleculares y de apilamiento- π . Además, las interacciones no covalentes controlan la adherencia de las capas 2D provocando un impacto en el mecanismo de polimerización y que la cristalinidad del COF's se vea afectada.^[43]

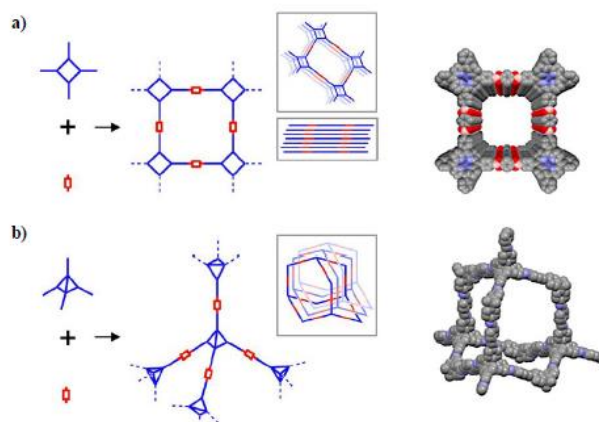


Figura 44. Representación de las redes orgánicas covalentes. (a) COF 2D (b) COF 3D. Arroyo, Paloma (2021).

5.1 Metodologías de síntesis de los COF's

La síntesis de COF's requiere de reacciones reversibles donde los enlaces covalentes pueden formarse y romperse para su corrección (auto-curación) (*Figura 45*).^[44] Además, similar a los polímeros supramoleculares, la nucleación es la primera etapa que inicia la formación de oligómeros, los cuales reaccionan a través de la formación de enlaces reversibles.^[45]

5.1.1 Síntesis solvotérmica

Este es el método más utilizado para la formación de COF's 2D y 3D. En este proceso, los bloques de construcción se encuentran en un contenedor junto con el disolvente y el catalizador adecuado, los cuales, son homogeneizados y mantenidos a una temperatura adecuada durante un el período de reacción de 3 – 7 días.

5.1.2 Síntesis por microondas

La principal característica de este método es el tiempo de reacción, ya que la calefacción de microonda es rápida para la preparación de COF's. En este proceso el monómero se mezcla con el disolvente adecuado y se sella en un tubo de microondas a vacío, para después ser agitado y calentado durante el tiempo de reacción, que por lo regular es corto.

5.1.3 Síntesis mecanoquímica

Por su parte, esta técnica representa un menor costo, así como, un método con más ecológico, ya que, solo se requiere un mortero para moler el monómero a temperatura ambiente y agregar una cierta concentración de catalizador para aumentar la velocidad de la reacción.

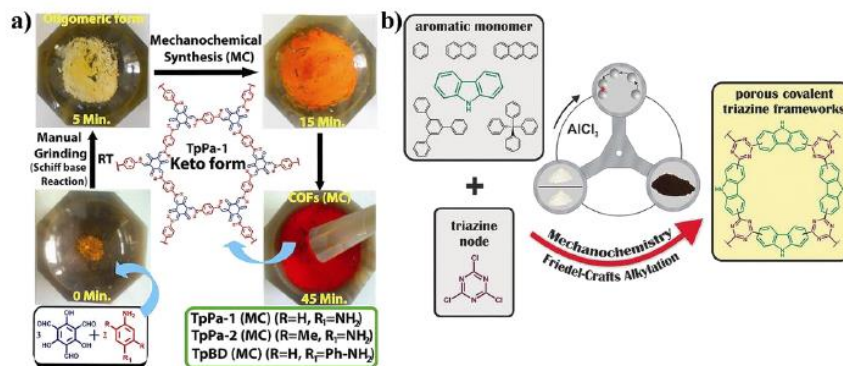


Figura 45. Representación de la síntesis mecano química. (a) COF ligado de enamina y (b) COF basado en triazina. Arroyo, Paloma (2021).

5.2 Propiedades y aplicaciones

Gracias a su porosidad y estructura definida, los COF's pueden soportar múltiples transportadores de carga (electrones e iones), por lo tanto, su estructura conjugada junto con su gran densidad electrónica los hace un material con grandes ventajas para el almacenamiento y conversión de energía electroquímica.^[46] Además, debido a su alta cristalinidad y a la capacidad que presentan para ser diseñados con sitios óxido-reducción activos, los COF's son materiales que fungen como electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía.

Por las mismas propiedades mencionadas y por la capacidad de diseñarse con la presencia de sitios catalíticos ubicados en los bloques de construcción, las redes orgánicas covalentes tienen un gran potencial para ser utilizadas como electrocatalizadores, ya que facilitan el transporte de carga y masa.^[47]

5.3 Red orgánica covalente basada en tetrafeniletileno para la adsorción de gases residuales y la detección altamente selectiva de Fe³⁺ [48]

Se considera que los COF's y los MOF's son materiales con grandes propiedades adsorbentes, por lo que, estos materiales son prometedores para su uso como almacenadores de contaminantes orgánicos. Por otro lado, se ha determinado que el ion Fe³⁺ es esencial para diferentes actividades en el cuerpo humano, por ejemplo:

- Es esencial para la formación de hemoglobina, para el metabolismo del cerebro y funciones musculares.^[49]
- El desnivel de Fe^{3+} en el cuerpo puede producir anemia, insomnio e inmunidad debilitada.^[50]

Por lo anterior, se considera que el desarrollo de nuevos materiales para ser utilizados como sensores químicos basados en la atenuación de fluorescencia son prometedores, debido a la alta sensibilidad y a su tiempo de respuesta corto. En este contexto, los COF's con propiedades de fluorescencia y alta porosidad, representan un excelente candidato como adsorbente, así como sensor químico. En el presente ejemplo se desarrolló una red orgánica covalente utilizando dos bloques de construcción orgánicos (**TAPE** y **TFBPE**) mediante una síntesis solvotérmica (*Figura 46*).

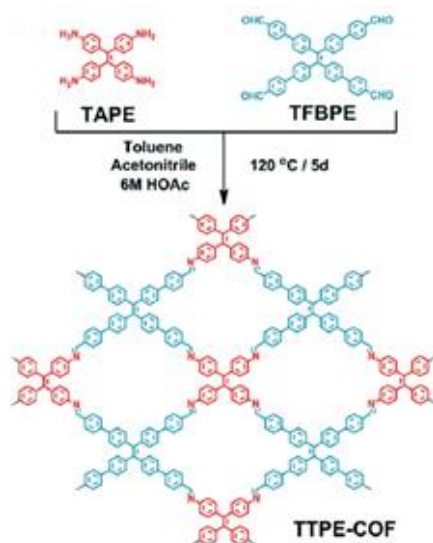
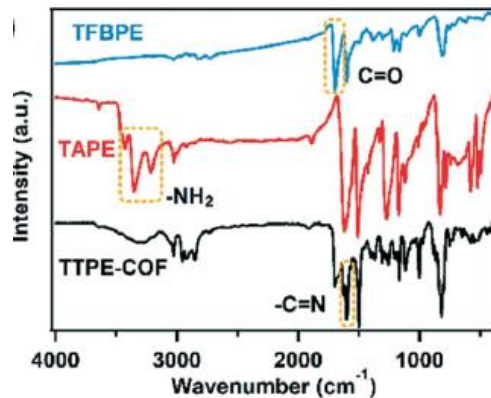


Figura 46. Ruta sintética del **COF-TTPE**. Di, Cui et al. (2021).

A partir de la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (*Gráfica 5*) se logró determinar que el monómero **TFBPE** presentaba una vibración de estiramiento a 1696 cm^{-1} , característico de un enlace aldehído ($\text{C}=\text{O}$), a su vez, el monómero **TAPE** presentó picos característicos entre $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, siendo vibraciones atribuidas a una amina primaria ($-\text{NH}_2$). Al realizar el mismo procedimiento con el **COF-TTPE**, se observó un solo pico a 1602 cm^{-1} , característico de un enlace imina ($\text{C}=\text{N}$).



Gráfica 5. Espectro FTIR de **TFBPE**, **TAPE** y del **COF-TTPE**. Di, Cui et al. (2021).

Además, se realizaron experimentos de microscopía electrónica para determinar la morfología del derivado sintetizado. La microscopía electrónica de barrido (SEM) demostró que el derivado **TTPE** presentó una morfología del tipo clúster, por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmó que la estructura es ordenada, porosa y con cierto grado de cristalinidad (*Figura 47*).

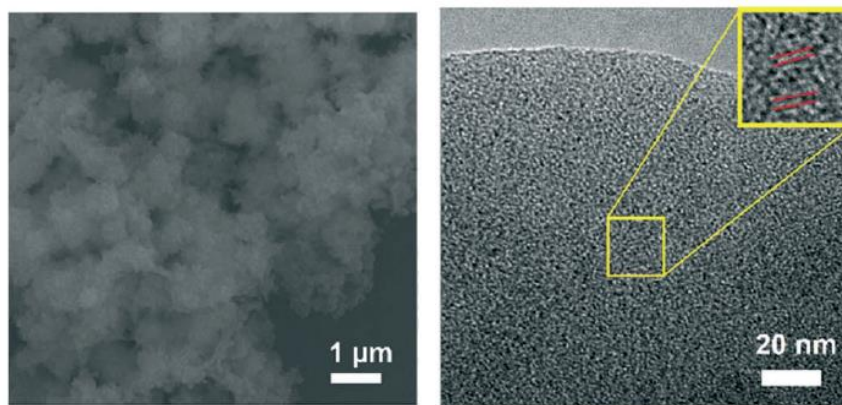
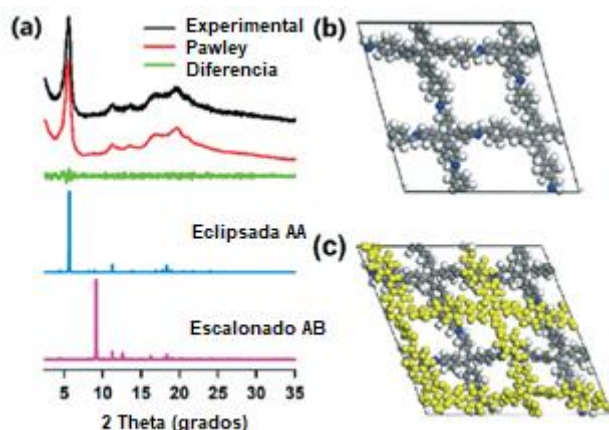


Figura 47. Representación de las técnicas SEM y TEM para el derivado **TTPE**. Di, Cui et al. (2021).

Para terminar con el tema de la estructura el **COF-TTPE** se caracterizó por difracción de rayos X de polvos (PXRD) (*Gráfica 6*), a partir de esta técnica y con ayuda de informes de la literatura, se encontró que las estructuras AA eclipsada y AB escalonada, eran los dos arreglos probables para el **COF-TTPE**. A partir de la técnica anterior, se realizaron modelos para determinar la estructura final del derivado, donde se encontró que los bloques de construcción se conectan por enlaces imina, con una topología tetragonal para

formar capas del **TTPE**, las cuales están apiladas con los arreglos anteriormente mencionados.



Gráfica 6. (a) Difractogramas de polvos y propuesta de estructuras para **COF-TTPE** (b) estructura eclipsada (c) estructura escalonada. Di, Cui et al. (2021).

Después de la caracterización del **COF-TTPE**, se realizaron isotermas de adsorción para evaluar su porosidad (calculada teóricamente de 2.9 nm) (Figura 48). La isoterma de adsorción del N_2 fue tipo I, confirmando la porosidad del **TTPE**. A su vez, la isoterma de adsorción del CO_2 también demostró la capacidad del COF para adsorberlo entre 273 K y 298 K.

Para determinar la dependencia de la adsorción con la presión, se realizó una nueva isoterma de CO_2 a 318 K en un rango de presión de 0–45 bar, encontrándose un aumento de la capacidad de adsorción (485.89 mg/g). También se realizaron pruebas de adsorción para otras especies como el agua y contaminantes químicos como tolueno y benceno, en donde se determinó la buena capacidad del **COF-TTPE** para adsorber dichos componentes.

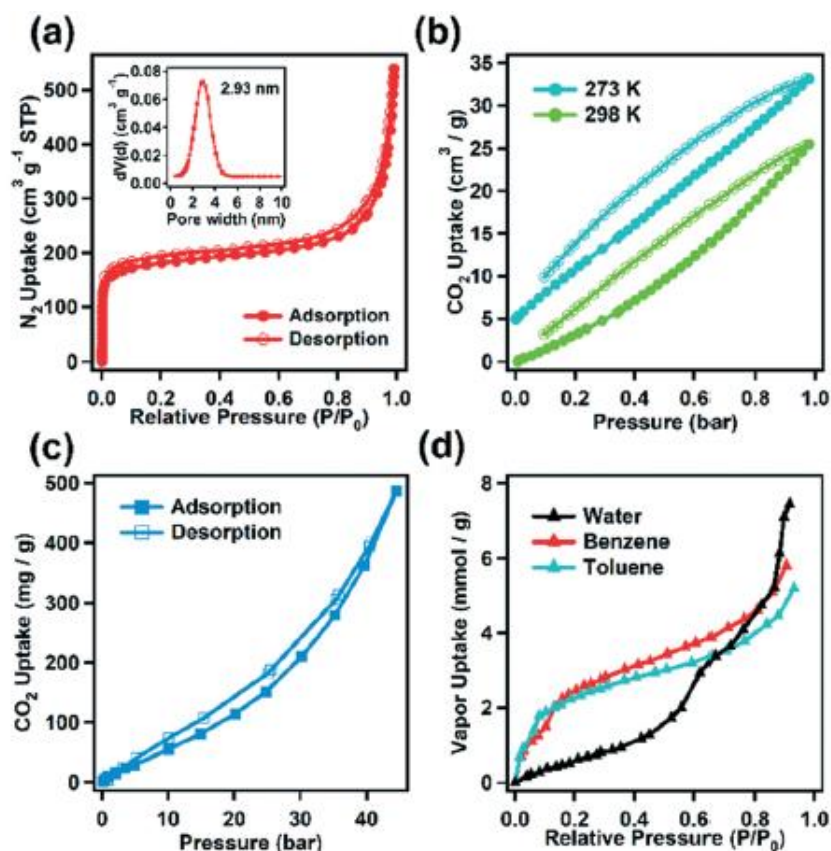


Figura 48. Isotermas de adsorción (a) N_2 y tamaño de poro del **TTPE** (b) CO_2 (c) CO_2 a alta presión (d) H_2O , benceno y tolueno. Di, Cui et al. (2021).

COF-TTPE presentó propiedades de fluorescencia un color amarillo claro con una longitud de onda igual a 530 nm, la cual, no mostró cambios en un rango de temperaturas de 303 K a 573 K (Figura 49). Por otro lado, para determinar la selectividad del **TTPE** por el ión Fe^{3+} , se realizaron pruebas con diferentes iones metálicos. En este proceso se logró apreciar una pequeña disminución de la fluorescencia con la presencia de algunas especies, demostrando que el **COF-TTPE** es insensible a los diferentes iones utilizados. A su vez, el ión Fe^{3+} generó una disminución en la fluorescencia cercana al 99.6%.

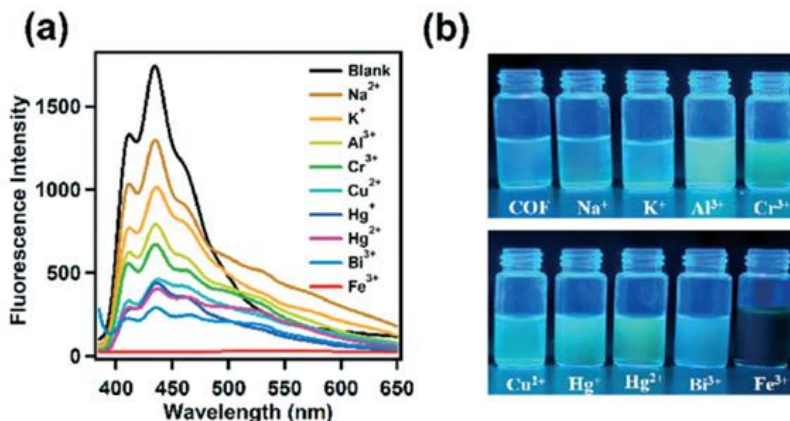


Figura 49. Emisión de la fluorescencia en presencia de iones metálicos. Di, Cui et al. (2021).

Para comprobar la capacidad de adsorber Fe^{3+} se realizaron pruebas de la fluorescencia dependientes de la concentración del ión, así como pruebas de fluorescencia con soluciones complejas de iones conteniendo el Fe^{3+} (Figura 50). En estas pruebas se logró determinar el valor del LOD de $3.07 \mu\text{M}$, además, se demostró la gran capacidad del **COF-TTPE** para detectar al Fe^{3+} .

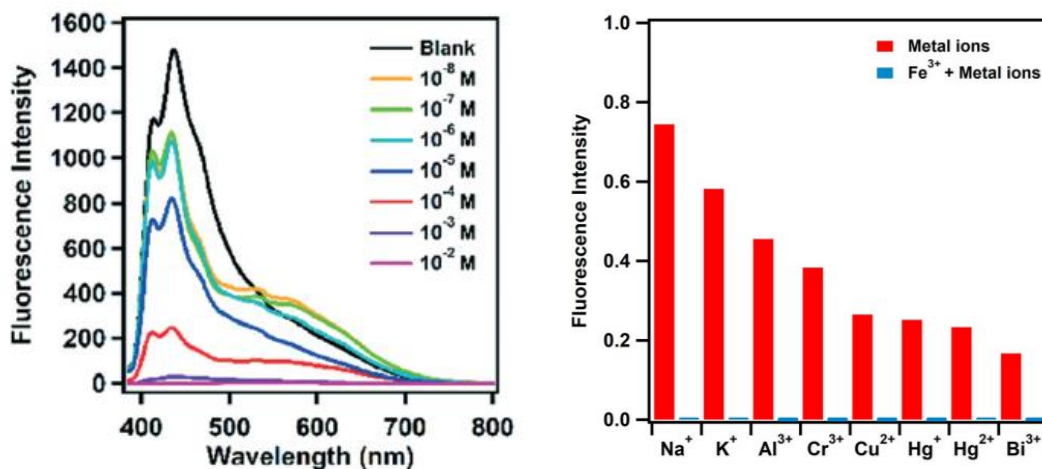


Figura 50. Dependencia de la fluorescencia con la concentración de Fe^{3+} y con diferentes soluciones complejas. Di, Cui et al. (2021).

Finalmente, se regeneró el derivado **TTPE** a partir de centrifugación y lavados con EtOH, para realizar ciclos de prueba de la detección del Fe^{3+} y determinar la eficiencia del **TTPE** (Figura 51). Se demostró que el derivado mantiene el funcionamiento como sensor,

además, el producto recuperado mantiene su morfología y estructura después de su recuperación, lo que confirma la estabilidad del **COF-TTPE**.

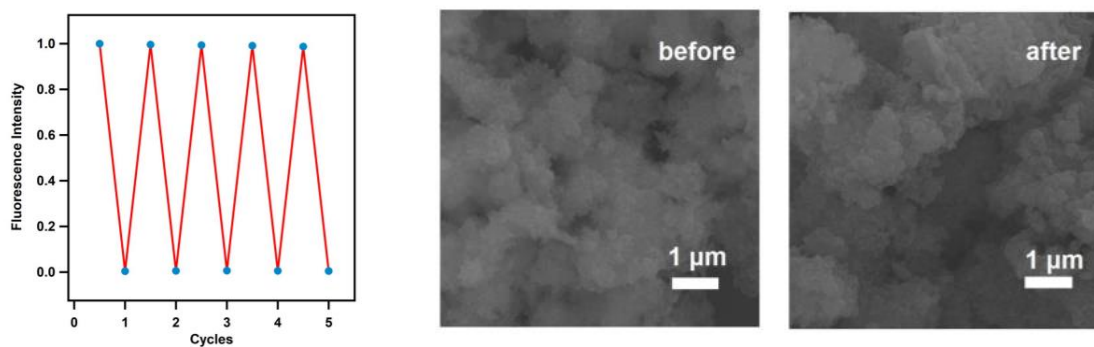


Figura 51. Ciclos de prueba e imágenes SEM del COF TTPE. Di, Cui et al. (2021).

6. CONCLUSIONES

Las diferentes áreas que conforman la química supramolecular se encuentran presentes en una amplia variedad de aplicaciones; en particular, ha mostrado ser de gran utilidad en la ciencia e ingeniería de materiales con base en los ejemplos seleccionados dentro del presente trabajo monográfico. Los bloques de construcción orgánicos tienen la capacidad de generar diferentes propiedades, así como incrementar la eficiencia de las ya existentes conforme producen arreglos supramoleculares con distinta organización estructural.

A partir de los ejemplos seleccionados, se demostró que los materiales supramoleculares presentan propiedades luminiscentes, haciéndolos candidatos promisorios para ser ocupados como sensores fluorescentes con alta sensibilidad a diferentes especies orgánicas, inorgánicas e híbridas implicadas en diversos procesos fisiológicos, así como en algún proceso industrial. Con base en los ejemplos analizados, los materiales supramoleculares basados en bloques de construcción orgánicos muestran características con buenos límites de detección, gran reproducibilidad, tiempos de respuesta cortos, gran estabilidad y una amplia variedad estructural.

Con base a lo mostrado para el derivado COF-TTPE, quien combina propiedades luminiscentes con una gran capacidad de adsorción, se demostró que este tipo de materiales supramoleculares pueden ser multifuncionales; lo cual representa la posibilidad de desarrollar aplicaciones eficientes, económicas, y amigables para el medio ambiente.

Tanto los derivados de cumarina, como los diferentes bloques de construcción orgánicos utilizados para producir polímeros supramoleculares y redes orgánicas covalentes, producen materiales supramoleculares con propiedades físicas, ópticas, electrónicas y químicas diferentes a las que presentan las entidades discretas. Posterior a la investigación, y al comprender los alcances de la química supramolecular, se lograron determinar las características a considerar para la planificación, alcance y realización de un proyecto innovador.

Finalmente, es importante determinar que este trabajo monográfico de actualización representa una excelente forma de contacto con el mundo de la investigación real, además, tiene las especificaciones necesarias para ser complementado con una componente experimental basada en el diseño racional provisto por el presente trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] James, N. (2011). Ciencia de materiales. Aplicaciones en Ingeniería. México: Alfaomega Grupo Editorial. 4 - 25.
- [2] Askeland, D. R., et al. (2012). Ciencia e ingeniería de materiales. México: Cengage Learning Editoriales. 10 - 17.
- [3] Atzori, M. y Artizzu F. (2018). Functional Molecular Materials. Inglaterra: Pan Stanford Publishing Pte, Ltd. 1 – 7, 11 – 16, 46 – 53, 60 – 85.
- [4] Keene, R. (2017). Chirality in supramolecular assemblies. Causes and consequences. Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd. 94 – 95.
- [5] Salcedo, R. (2017). Las ventajas de ser débil: Premio Nobel de Química. Educación Química. 28, 59 – 61.
- [6] Steed, W. J., et al (2012). Definition and Emergence of Supramolecular. Supramolecular Chemistry. USA. 2 – 8.
- [7] Recio, F. (2012). Química Inorgánica. México: McGraw-Hill. 137.
- [8] Leszczynski, J. (2015). Noncovalent forces. Suiza: Springer International Publishing. 47 – 48, 421- 423.
- [9] Silva, R. (2015). Propiedades termodinámicas del efecto hidrofóbico en la estabilidad proteica. Journal de Ciencia e Ingeniería, 7, 1. 2 – 3.
- [10] Arias, D. (2014). Diseño de cristales de compuestos de coordinación organizados por interacciones π - π . Sociedad Química de México, 49, 23.
- [11] Roberts, K. et al. (2015). Engineering Crystallography: From molecule to cristal to functional form. Italia: Springer. 4 – 7.
- [12] López, M. (2015). Diseño, síntesis y caracterización de bloques de construcción para la elaboración de materiales supramoleculares. Tesis de licenciatura. Universidad Tecnológica de la mixteca. México. 9 – 10, 12 – 16.
- [13] Melo, F. (2013). Autoensamblaje de moléculas orgánicas: Mecanismo y construcción de estructuras supramoleculares de dimensionalidad modulada. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España. 21 – 25.
- [14] García, A. (2016). Síntesis y caracterización de la ftalocianina de aluminio sulfonada mediante ácido clorosulfónico. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. 2352 – 2353.
- [15] Tapia, N. et al. (2015). Ftalocianinas impactan la nanotecnología. Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica. 13, 2351-2363.

- [16] Trejo, M. (2014). Síntesis de cumarinas por la reacción de Pechamann libre de disolvente, catalizada por heteropoliácido y asistida por irradiación infrarroja. Tesis de licenciatura. UNAM. México. 3.
- [17] Arango, G. (2010). Introducción al metabolismo secundario – Compuestos derivados del ácido shikimico. Universidad de Antioquía. Colombia. Colombia.
- [18] D. A., Martin. (2017). Los compuestos fenólicos: un acercamiento a su biosíntesis, síntesis y actividad biológica. Trabajo de magister. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. 86.
- [19] Douglas, M. et al. (2011). Green Synthesis of a Fluorescent Natural Product. *J. of Chem. Educ.* 88 (3), 319 – 321.
- [20] Rabbani, G. (2018). *Organic Chem. Curr. Res.* 7 (2).
- [21] Xiaoyi, Q. et al. (2021). Development and applications of a coumarin-based “turn on” fluorescent probe for effectively discriminating reduced glutathione from homocysteine and cysteine in living cells and organisms. *Dyes and pigments.* 194.
- [22] Devulapally S. et al. (2016). A review on pharmacological properties of coumarins. *Mini-reviews in medicinal chemistry.* 16 (999).
- [23] Pramod, A. G. et al. (2019). Deep blue light emission of (4,3-oxo-HCMM) coumarin derivate for organic LED display application. *AIP conference proceedings.* 2100, 020106.
- [24] Kumar, A. et al. (2017). The metabolism and significance of homocysteine in nutrition and health. *Nutr Metab.* 14 (1).
- [25] Lin X, et al. (2019). Homocysteine and psoriasis. *Biosci Rep.* 39 (11).
- [26] Paulsen, CE., et al. (2013). Cysteine-mediated redox signaling: chemistry, biology, and tools for Discovery. *Chem Rev.* 113 (7).
- [27] Denzoin, V. A. (2013). *Acta Bioquímica Clínica Latinoamérica.* 47 (3), 529 – 539.
- [28] Chao, RY. (2010). Preparation and characterization of substituted 3-benzothiazol-2-ylcoumarin. *J Chin Chem Soc-Traip.* 57 (2).
- [29] Tan, W. (2016). A novel coumarin-based fluorescence enhancement and colorimetric probe for Cu²⁺ via selective hydrolysis reaction. *J Photochem Photobiol Chem.* 324.
- [30] Krieg, E., et al. (2016). *Chem Rev.* 116. 4. 2414-2477.
- [31] Seiffert, S. (2015). *Supramolecular Polymer Networks and Gels.* Alemania: Springer. 2 – 5.

- [32] Estrany, G. Sara. (2019). Preparación de polímeros supramoleculares basados en azobenceno y estilbenceno. Tesis de Licenciatura. Universitat de les Illes Balears. España. 4 – 7.
- [33] Gershberg, J. et al. (2016). Chem Sci. 7. 1729-1737.
- [34] Buendía, L. Julia. (2018). Polimerización supramolecular de moléculas sencillas. Transferencia y amplificación de quiralidad. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España. 15 – 19.
- [35] Kumpfer, J. R., et al. (2011). L Am Chem Soc. 133. 12866-12874.
- [36] Lin, Q. et al. (2017). Iodine Controlled Pillar[5]arene-Based Multiresponsive Supramolecular Polymer for Fluorescence Detection of Cyanide, Mercury, and Cysteine. 7863 – 7869.
- [37] Tao, C-a, et al. (2012). J Mater Chem. 22. 24856-24861.
- [38] González B. L. (2019). Complejos metalosupramoleculares de Cu(I), Ag(I), Au(I), Pd(II) y Pt(II): Síntesis, caracterización estructural y propiedades biológicas. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Chile. 23.
- [39] Gao, L. et al. (2017). Glucose -Responsive Supramolecular Vesicles Base don Water-Soluble Pillar[5]arene and Pyridylboronic Acid Derivates for Controlled Insulin Delivery. Chem – Eur. J. 23. 6605-6614.
- [40] Busschaert, N. et al. (2015). Applications of Supramolecular Anion Recognition hem. Rev. 115. 8038-8155.
- [41] Aragay, G. et al. (2011). Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection. Chem. Rev. 111. 3433-3458.
- [42] Diercks, C. S., et al. (2017). Science. 355. 923-931.
- [43] García, A. Paloma. (2021). Covalent Organic Frameworks: tailored design and synthesis towards sustainable applications. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España. 4 – 8.
- [44] Wilson, A. et al. (2014). Chem. Soc. Rev. 43. 1948-1962.
- [45] Smith, J. B. et al. (2014). J. Am. Chem. Soc. 136. 8783-8789.
- [46] Martín-Illán, J. Á. et al. (2020). Hem. Commun. 56. 6704-6707.
- [47] Geng, K. et al. (2020). Chem. Rev. 120. 8814-8933.
- [48] Cui, D. et al. (2021). Cryst. Eng. Comm. 23. 5569.
- [49] B, Wang. et al. (2010). Angew. Chem. Int. Ed. 49. 4576-4579.
- [50] Sahoo, S. K. et al. (2012). Chem. Soc. Rev. 41. 7195 – 7227.