



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO BIS-Ni-SALFEN Y
SU NANOMATERIAL DERIVADO DE EOGO PARA ESTUDIOS DE
AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

MARIANA RODRÍGUEZ VELÁZQUEZ

CDMX 2024





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO BIS-Ni-SALFEN Y SU NANOMATERIAL DERIVADO DE EOGO PARA ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE SUPRAMOLECULAR

que presenté para obtener el título/grado de QUIMICA, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente



Rodríguez Velázquez Mariana 315097612

(Nombre, firma y número de cuenta de la persona alumna)

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet
VOCAL: Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla
SECRETARIO: Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén
1er. SUPLENTE: Profesor: Luis Ángel Polindara García
2do. SUPLENTE: Profesor: Jesús Rodríguez Romero

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 207, Departamento de Química Orgánica.
Edificio B, División de estudios de posgrado.
Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SUSTENTANTE:

Mariana Rodríguez Velázquez

Agradecimientos:

Al programa PAIP-UNAM 5000-9156, a la Q. Maricela Gutiérrez Franco (IR), el Q. Rafael Iván Puente Lee (SEM) y a la M. en C. Jessica Amacosta Castillo (HR.MS) (-USAIII).

Índice

I ABREVIATURAS	6
II ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS	9
1. ANTECEDENTES	11
1.1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	11
1.2. ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE	12
1.3. LIGANTES TIPO SALFEN	14
1.4. ÓXIDO DE GRAFENO Y EOGO	16
1.5. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA	19
1.6. FENOLES	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. OBJETIVO GENERAL	22
2.2. OBJETIVOS PARTICULARES	22
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	23
3.1. GENERALIDADES	23
3.2. SÍNTESIS DE DIFORMIL PIROGALOL	23
3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIS-NI-SALFEN	24
3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIS-NI-SALFEN-EOGO	25
3.5. ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE	25
3.5.1. COMPLEJO BIS-NI-SALFEN	26
3.5.2. NANOMATERIAL BIS-NI-SALFEN-EOGO	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIS-NI-SALFEN	27
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIS-NI-SALFEN-EOGO	28
4.3. ESTUDIOS DE AUTOENSAMBLAJE	32
4.3.1. FENOL COMO TITULANTE	33

4.3.2. CATECOL COMO TITULANTE	36
4.3.3. RESORCINOL COMO TITULANTE	39
4.3.4. HIDROQUINONA COMO TITULANTE.....	42
4.3.5. PIROGALOL COMO TITULANTE.....	46
4.3.6. FLOROGLUCINOL COMO TITULANTE	49
4.3.7. BPA COMO TITULANTE	53
4.3.8. TA COMO TITULANTE	56
5. CONCLUSIONES	61
<u>ANEXO</u>	<u>63</u>

I Abreviaturas

GO	Óxido de grafeno
EOGO	Óxido de grafeno oxidado en los bordes
H	Host (anfitrión)
G	Guest (Huésped)
FDA	Food and Drug Administration (Administración de alimentos y medicamentos de Estados Unidos)
g	Gramos
mg	Miligramos
L	Litros
hrs	Horas
cm	Centímetros
μm	Micrómetros
μL	Microlitros
mmol	Milimol
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
MeOH	Metanol
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acetato de Níquel tetrahidratado
POCl_3	Cloruro de fosforilo
t.a.	Temperatura ambiente
DMF	Dimetil formamida

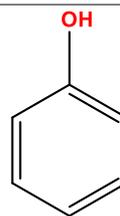
THF	Tetrahidrofurano
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
DMAP	4-dimetilaminopiridina
USAI	Unidad de servicios de apoyo a la investigación y a la industria
MS	Espectrometría de masas
IR	Espectroscopía infrarroja
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
ATR	Reflectancia Total Atenuada
st	Estiramiento
ν	Número de onda
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
RX	Rayos X
UV	Región del ultravioleta en el espectro de radiación electromagnética
Vis	Región del visible en el espectro de radiación electromagnética
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
ABS	Absorbancia
λ	Longitud de onda
λ_{\max}	Longitud de onda del máximo de absorbancia
BPA	Bisfenol A

TA

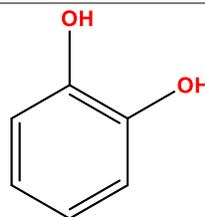
Ácido tánico

II Estructuras de compuestos

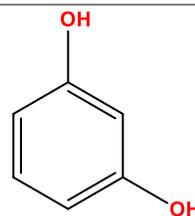
Fenol



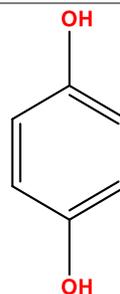
Catecol



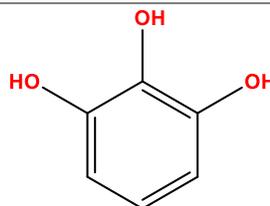
Resorcinol



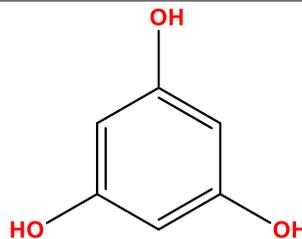
Hidroquinona



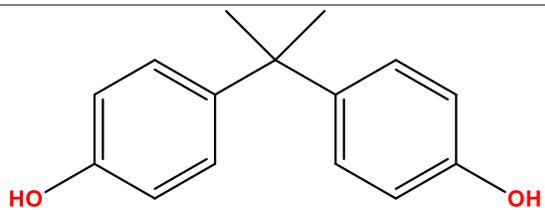
Pirogalol



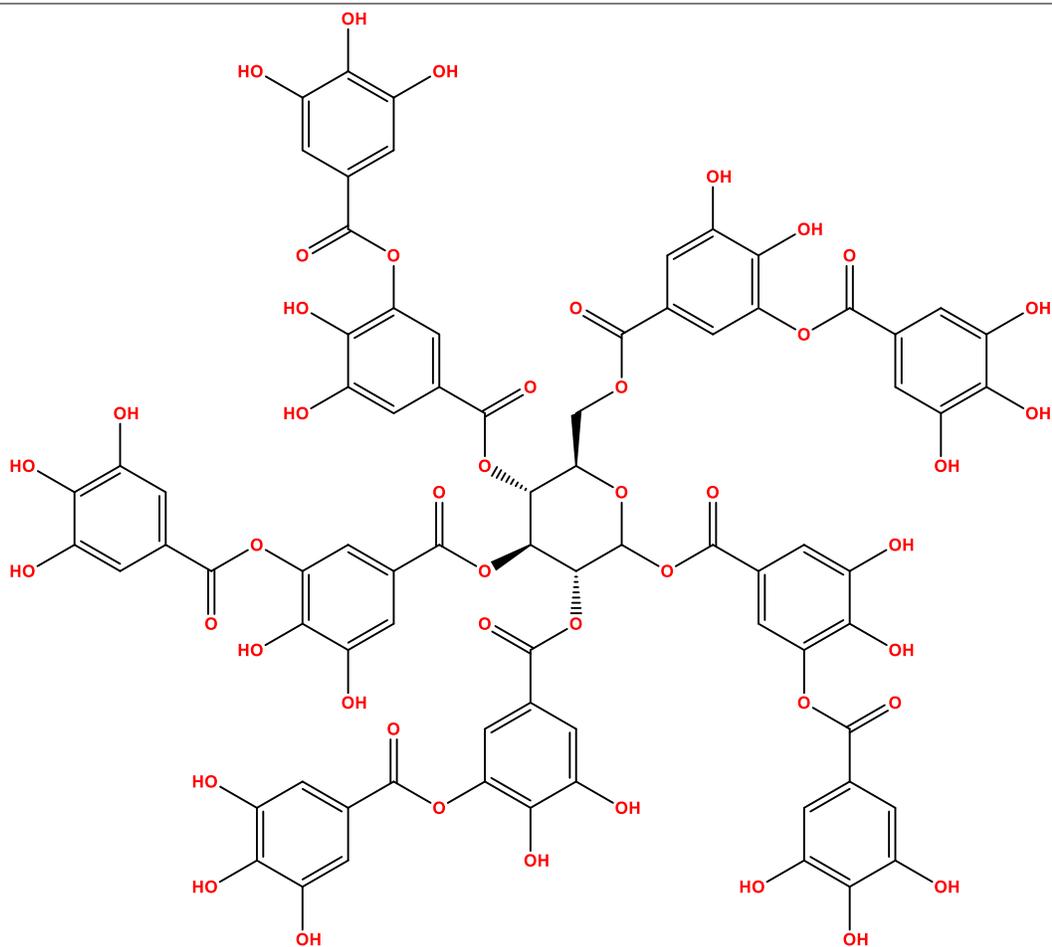
Floroglucinol



BPA



TA



1. Antecedentes

1.1. Química supramolecular

La química supramolecular es la química que estudia los agregados moleculares que presentan interacciones no covalentes ^[1]. Vale la pena señalar que el término “química supramolecular” se acuñó en el año de 1978 por Lehn, justamente para sugerir que es la “química más allá de la molécula”, definición de química supramolecular dicho de otra forma; esta rama de la química envuelve el diseño y construcción de supermoléculas complejas a partir de pequeños “bloques de construcción” e interacciones supramoleculares ^[2,3]. Estas interacciones suelen ser más débiles que las interacciones covalentes e incluyen interacciones del tipo de fuerzas de van der Waals, dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones metal-ligando, entre otras ^[3].

En el transcurso del tiempo, la definición de Química supramolecular se ha extendido a cualquier estructura organizada en la cual dos o más especies químicas interactúan entre sí por medio de fuerzas intermoleculares. Esta química se aplica en películas, geles, líquidos cristalinos, nanoestructuras, polímeros y hasta cualquier sistema que presente autoensamblaje ^[4].

Esta disciplina involucra muchos campos, es decir, es un campo multidisciplinario, y tiene aplicaciones en áreas como las ciencias de la vida, la medicina y la física, además es un campo interdisciplinario que tiene una amplia gama de posibles aplicaciones de investigación ^[1,5].

¹ Xue Dai, Xin Xiao, Jun Zheng, Yue Ma, Na-Qin Yang, Carl Redshaw & Pei-Hua Ma (2024) Supramolecular self-assembly between cyclopentanocucurbit[6]uril and 1H-benzotriazole. *Journal of Molecular Structure.*, 1296, Part 1. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136937

² Mhejabeen Sayed & Haridas Pal (2021) An overview from simple host-guest systems to progressively complex supramolecular assemblies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 26085-26107. DOI: 10.1039/D1CP03556H

³ Aramballi J. Savyasachi, Oxana Kotova, Sankarasekaran Shanmugaraju, Samuel J. Bradberry, Gearóid M. Ó'Máille & Thorfinnur Gunnlaugsson (2017) *Supramolecular Chemistry: A toolkit for Soft Functional Materials and Organic Particles*. Chem Cell Press, 3, 5, 764-811. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.10.006

⁴ Frederic M. Menger (2002) *Supramolecular Chemistry and self-assembly*. PNAS, 99:8, 4818-4822. DOI: 10.1073/pnas.0625242

⁵ Jonathan W. Steed, David R. Turner & Karl J. Wallace (2007) *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. England.

Dentro del campo de la química supramolecular encontramos la química anfitrión-huésped, H-G por sus siglas en inglés (Host-Guest). Donald Cram definió a los anfitriones como moléculas orgánicas o bien, iones que tienen sitios de unión, los cuales “convergen” en el complejo, en cambio, el huésped puede ser cualquier molécula o ion cuyos sitios de unión “divergen” en el complejo. Por otro lado, el sitio de unión es la parte de la molécula, ya sea huésped o anfitrión, la cual tiene el tamaño, la geometría y la naturaleza química que le permite interactuar con otras especies [5].

La química anfitrión-huésped es un área importante de investigación para la química supramolecular, en vista de que brinda amplias oportunidades en el diseño y construcción de supermoléculas las cuales pueden tener varias aplicaciones en química analítica, sensores, nanotecnología y biomedicina. Dado que esta química se basa solo en interacciones dinámicas no covalentes, los sistemas supramoleculares son fáciles de modular, haciendo uso de sus respuestas a diversos estímulos externos como el pH, la luz, sales iónicas, corriente eléctrica, temperatura, enzimas, agentes químicos, entre otras. En consecuencia, estos materiales pueden tener útiles aplicaciones en diversas áreas, como sensores moleculares, administración de fármacos, nanomedicinas, biosensores, catálisis, ciencia de materiales, etc [2].

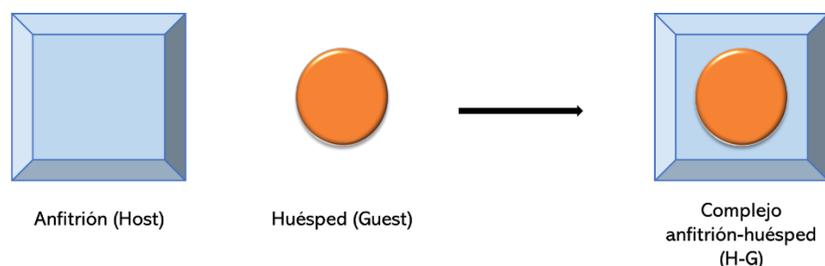


Figura 1. Representación gráfica de química Anfitrión-Huésped (Host-Guest)

1.2. Estudios de autoensamblaje

El autoensamblaje es la unión espontánea y reversible entre dos o más moléculas, las cuales forman un agregado por medio de interacciones no covalentes, en otras palabras, es un equilibrio entre dos o más compuestos moleculares, lo que produce un agregado cuya estructura depende solo de la

información que tenemos referente a los “bloques de construcción”. Este es un proceso espontáneo por lo general, sin embargo, se ve influenciado por efectos de solvatación, o en el caso de los sólidos por procesos de nucleación y cristalización [5]. Cabe mencionar que los autoensamblajes supramoleculares están compuestos exclusivamente por moléculas que fueron específicamente diseñadas para organizarse con un cierto orden [4].

Por lo tanto, el autoensamblaje da lugar a nanoestructuras con propiedades materiales deseables por medio de la organización de bloques de construcción previamente diseñados, los cuales presentan interacciones intramoleculares e intermoleculares adecuadas. Este campo es de mucho interés ya que permite la producción sencilla de materiales con diversas propiedades y rendimientos personalizados [6]. El autoensamblaje también es importante en varios campos como la química, física, biología, ciencia de materiales, nanociencia y fabricación [7].

En cuanto al concepto de autoensamblaje, este fue acuñado en 1959 por Richard Feynman, quien se imaginó que los átomos se podían organizar uno por uno, según nuestras necesidades. Después fue descubierto que justamente este proceso desempeña un papel importante en la biología y en la ciencia de los materiales [8]. Y en los últimos años se ha vuelto particularmente atractivo el autoensamblaje supramolecular y el reconocimiento, en escalas que van desde estructuras pequeñas hasta las más complejas y altamente ordenadas [9].

⁶ Darrin Pochan & Oren Scherman (2021) Introduction: Molecular Self Assembly. *Chem. Rev.*, 121, 22, 13699-13700. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00884

⁷ George M. Whitesides & Mila Boncheva (2022) Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99(8), 4769-4774. DOI: 10.1073/pnas.082065899

⁸ Atanu Jana, Abhishek Meena, Supriya A. Patil, Yongcheol Jo, Sangeun Cho, Youngsin Park, Vijaya Gopalan Sree, Hyungsang Kim, Hyunsik Im & Robert A. Taylor (2022) Self-assembly of perovskite nanocrystals. *Progress in Materials Science*, 129, 100975. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100975.

⁹ Zhilong Jiang, Yiming Li, Ming Wang, et al. (2017) Self-assembly of supramolecular hexagram and a supramolecular pentagram. *Nat Commun*, 8, 15476. DOI: 10.1038/ncomms15476

Además, se sabe que el autoensamblaje tiene un papel importante dentro de las áreas de la química supramolecular y de la nanotecnología ^[10].

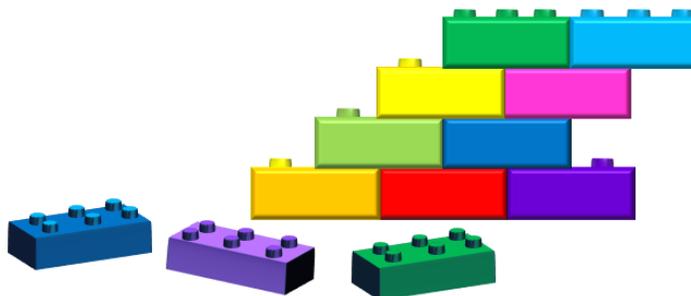


Figura 2. Representación gráfica de Autoensamblaje

1.3. Ligantes tipo Salfen

Los ligantes tipo salfen son ligantes tetradentados, los cuales presentan una estructura parecida a la de sus análogos, los ligantes tipos salen, sin embargo, lo que los distingue de sus análogos es la presencia de un puente fenilo. Los ligantes tipo salfen presentan sistemas π -conjugados con propiedades fotofísicas modificables y además son menos costosos en comparación con los ligantes salen, por estas razones es que estas moléculas tienen más ventajas que sus análogos, además de que estos sistemas tienen un gran potencial como “bloques de construcción” en la ciencia de materiales, asimismo, en otras aplicaciones ^[11].

Es importante mencionar que otra de sus características es que presenta una geometría rígida (cuadrada plana) alrededor de los centros metálicos, al complejarse, esto puede ser útil para manipular algunas de sus propiedades como lo es el carácter como ácido de Lewis del metal e igualmente se puede aprovechar esta característica para aumentar la reactividad del complejo ^[10]. Cabe señalar que estos ligantes, además de que presentan un sistema robusto

¹⁰ Xiaoxiao Cheng, Tengfei Miao, Yilin Quian, Zhengbiao Zhang, Wei Zhang & Xiulin Zhu (2020) Supramolecular Chirality in Azobenzene-Containing Polymer System: Traditional Postpolymerization Self-Assembly Versus in Situ Supramolecular Self-Assembly Strategy. *Int. J. Mol. Sci.*, 21(17), 6186. DOI: 10.3390/ijms21176186

¹¹ Christopher J. Whiteoak, Giovanni Salassa & Arjan W. Kleij (2012) Recent advances with π -conjugated salen systems. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 622-631. DOI: 10.1039/clcs15170c

π -conjugado, es un recurso útil ya que facilita las interacciones supramoleculares del tipo Van der Waals e interacciones tipo π [12].

Los ligantes tipo salfen han llamado mucho la atención en años recientes debido a sus propiedades fotofísicas y supramoleculares, y a su reactividad. Además, posee propiedades que dan la oportunidad de fabricar materiales fotosensibles, ensamblajes supramoleculares, materiales ópticos no lineales y entidades cristalinas líquidas. El volumen estérico y las propiedades electrónicas se pueden modificar en estos sistemas eligiendo cuidadosamente el sustituyente, el cual también ajustará el potencial general de los complejos tipo salfen [13].

Los complejos metal-salphen tienen diferentes aplicaciones en varios campos de la química, ya que tienen características como sintones moleculares y supramoleculares, su alta funcionalización, su facilidad de sintonizar y su versatilidad estérica. Como ya se había mencionado, los ligantes tipo salfen brindan una geometría rígida cuadrada plana en el centro metálico, lo que permite que se presenten interacciones en sus sitios de coordinación axiales vacíos, asimismo provee átomos donadores de electrones adicionales [11,12].

Este tipo de compuestos (metal-salphen) tienen numerosas aplicaciones, como, por ejemplo, fijar CO_2 como carbonatos cíclicos o para catalizar polimerizaciones, por otro lado, debido a su estructura rígida, pueden actuar como bloques de construcción para obtener estructuras tridimensionales [14].

¹² Paulina Hernández-Pacheco, Gustavo A. Zelada-Guillen, Marcos Flores-Alamo & Martha V Escárcega-Bobadilla. Supramolecular host-guest and fluorescence studies on Ni-Salphen complex as a binding unit on edge oxidised graphene oxide grafted nanomaterial (2021). *Supramolecular Chemistry*, 33:11, 647-663, DOI: 10.1080/10610278.2022.2159824

¹³ Sutapa Chakraborty, Paritosh Mondal, S. Krishna Prasad, DS Shankar Rao & Chira R. Bhattacharjee. (2016) Introduction of Mesomorphism through Supramolecular Assembly in Metal Coordination Compounds of "salphen"-Type Schiff Bases: Photoluminescence and Solvatochromism. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016:28, 4604-4614. DOI: 10.1002/ejic.201600513

¹⁴ Fabian Uhrmacher, Dr. Sven M. Elbert, Dr. Frank Rominger & Prof. Dr. Michael Mastalerz (2021) Synthesis of large [2+3] Salicylimine Cages with Embedded Metal-Salphen Units. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022:1. DOI: 10.1002/ejic.202100864

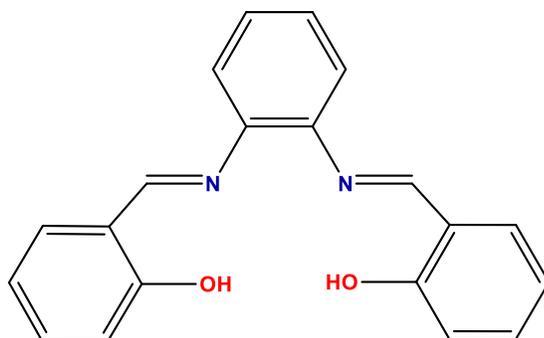


Figura 3. Ligante tipo salen.

1.4. Óxido de grafeno y EOGO

La investigación sobre el grafeno y el óxido de grafeno (GO) representa un campo emergente, al igual que la química supramolecular, multidisciplinario de la ciencia, ya que estos dos materiales tienen aplicaciones en química, física, ciencia de materiales, fabricación de dispositivos y, finalmente, en nanotecnología. Además, su historia inició hace unos cuantos años, ya que, como se sabe, el auge del grafeno inicio en el año 2004 cuando Andre Geim y Kostya Novoselov publicaron un artículo con respecto a la deposición y caracterización de láminas de grafito en soporte sólido, con lo cual ganaron el premio Nobel en física en el año 2010 ^[15].

A partir del descubrimiento del grafeno, este ha atraído el interés de científicos debido a sus propiedades ^[16]. Algunas de las características del grafeno es que tiene propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas, pero aquellas que son las que hacen del grafeno un material más atractivo para futuras aplicaciones en alta tecnología son su alta movilidad de transporte de carga, su conductividad tanto eléctrica como térmica en combinación con su transparencia y fuerza mecánica ^[15]. Justamente, debido a estas tres últimas es que el grafeno es un material clave para nanodispositivos, nanoelectrónica y nanosensores, igualmente se ve

¹⁵ Siegfried Eigles & Andreas Hirsch (2014) Chemistry with Graphene and Graphene Oxide- Challenges for Synthetic Chemist. *Angewandte Chemie International Edition*, 53:30, 7720-7738. DOI: 10.1002/anie.201402780

¹⁶ Monisha Chakraborty & M. Saleem J. Hashmi (2018) Graphene as a Material- An Overview of its Properties and Characteristics and Development Potential for Practical Applications. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10319-4.

como un material prometedor para electrónica de alto rendimiento, sensores y dispositivos de almacenamiento de energía [16].

El grafeno está conformado por una capa simple de grafito, sus carbonos presentan una hibridación del tipo sp^2 y como se muestra en la figura 4, su estructura es parecida al panal [15]. Por otro lado, ya que el carbono es uno de los elementos más abundantes y se encuentra presente en la naturaleza, se considera que el grafeno puede ser considerado como un material ecológico con diversas aplicaciones [16].

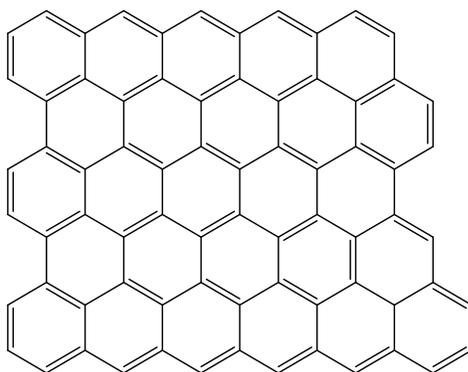


Figura 4. Estructura del grafeno.

El óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) es un derivado del grafeno, el cual cuenta con una gran variedad de grupos funcionales, entre los cuales se encuentran los grupos epóxidos, ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres y lactonas, los cuales se localizan en sus planos basales y periferias. Si nos basamos en la descripción de la estructura del grafeno antes mencionada, podemos decir que el GO es una capa simple de grafito oxidado [12].

Los grupos funcionales que contenga el GO va a depender principalmente de las condiciones de reacción, como puede ser el tiempo de preparación, la temperatura, o bien, del método de síntesis en sí. El método por el cual se obtiene el GO es bajo condiciones de oxidación agresivas, lo cual provoca rupturas irreversibles en la red sp^2 de las capas de grafeno, lo cual también afecta a sus propiedades electrónicas, ópticas y térmicas [12]. Aunque se tengan varias propuestas de la estructura del GO (figura 5), es difícil saber cuál es su estructura exacta [15].

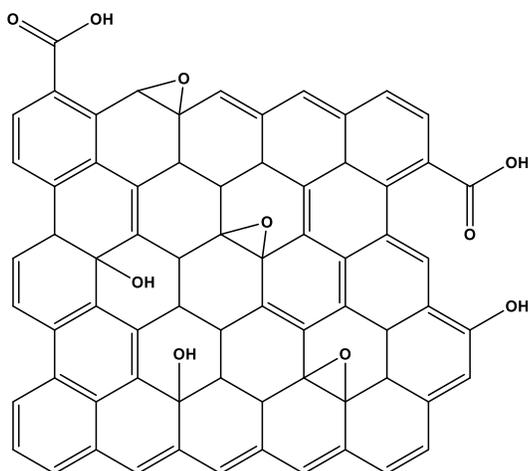


Figura 5. Estructura propuesta de GO

Uno de los tipos de GO que se conoce es el óxido de grafeno oxidado en los bordes o EOGO, por sus siglas en inglés, este tipo de GO solo se encuentra oxidado en su periferia y esto se logra oxidando al grafeno bajo condiciones mucho más suaves de oxidación, de tal forma que solo se introducen grupos ácido carboxílico a su estructura. Debido a sus condiciones de síntesis es que se mantiene su red sp^2 , por lo cual el EOGO conserva las propiedades del Grafeno. Gracias a esto y a que solo tenemos presente un solo grupo funcional en la periferia tenemos la oportunidad de funcionalizar químicamente los bordes del EOGO, mientras se conserva parte aromática e hidrofóbica de los dominios centrales ^[12].

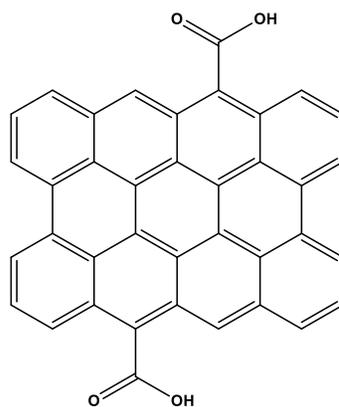


Figura 6. Estructura de EOGO

1.5. Nanociencia y Nanotecnología

La nanociencia y la nanotecnología son dos áreas que se encuentran en expansión, en ambas se manejan estructuras, dispositivos y sistemas novedosos, los cuales tienen una escala que va desde 1 hasta 100 nm ^[17].

La nanociencia es el área que se encarga del estudio de estructura y moléculas que tienen un tamaño tal que entran dentro del rango de la nanoescala antes mencionada, mientras que la nanotecnología se va a encargar de aplicar los conocimientos generados por la nanociencia en tecnología, en forma de dispositivos, entre otros. La nanotecnología se considera una de las tecnologías más prometedoras del siglo XXI, debido a su capacidad, justamente, de aplicar los conocimientos de la nanociencia por medio de la observación, medición, manipulación, ensamblaje, control y fabricación a escala nanométrica, y tiene aplicaciones en campos como la química, la física, biología, medicina, ingeniería y electrónica ^[17].

1.6. Fenoles

Los compuestos fenólicos son todas las sustancias en las que su estructura química contiene grupos fenoles, o también conocidos como hidroxibenceno, unidas a estructuras alifáticas o aromáticas ^[18].

Una de las propiedades más importantes que presentan este tipo de compuestos es que son antioxidantes, debido a que, por un lado, son capaces de oxidarse, y por otro, pueden evitar que los metales catalicen reacciones de oxidación. Además, pueden actuar como quelantes, lo que les permite formar complejos con metales divalentes o trivalentes, pero especialmente con el hierro y el aluminio ^[18].

¹⁷ Samer Bayda, Muhammad Adeel, Tiziano Tuccinardi, Marco Cordani & Favio Rizzolio (2020) The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, 25(1):112. DOI: 10.3390/molecules25010112

¹⁸ Eva Gimeno Creus (2004) Compuestos fenólicos. Un análisis de sus beneficios para la salud. *OFFARM*, 23:6, 80-84. Consultado en: <https://www.elsevier.es/es-revista-offarm-4-articulo-compuestos-fenolicos-un-analisis-sus-13063508>

El origen de los compuestos fenólicos es el mundo vegetal, sin embargo, su presencia en el mundo animal se debe a su ingestión. Entonces, este tipo de compuestos se encuentran en la mayor parte de los alimentos de origen vegetal, algunos de los alimentos que son ricos en fenoles son la cebolla, el té, el vino tinto, el cacao, el aceite de oliva virgen, entre otros. Dentro de los alimentos actúan como colorantes, antioxidantes y dan sabor, es por esto por lo que su presencia influye en aspectos como la calidad, aceptabilidad y estabilidad de los alimentos^[18].

Mientras tanto, el Bisfenol A o BPA es un compuesto utilizado en la producción en plásticos de policarbonato, resinas epoxi y en plásticos de cloruro de polivinilo. Todos estos polímeros son utilizados en la industria alimenticia como materiales que se encuentran en contacto con los alimentos. La migración del BPA de los botes de policarbonato y las latas con resinas epoxi hacia el agua y varios alimentos ha sido un hecho bien documentado y, que pequeñas cantidades de este, pueden causar alteraciones en el sistema endocrino humano, lo que provoca una diferenciación anormal de órganos reproductores, afectando el metabolismo e incluso causar cáncer. Por todo esto es que su detección en alimentos es de gran importancia^[19].

El ácido tánico o TA es un polifenol de origen vegetal que se encuentra en fuentes como plantas, frutas, tés, nueces y granos de café, y además es utilizado como aditivo alimenticio (aprobado por la FDA), al cual se le atribuyen propiedades tales como una buena biocompatibilidad, biodegradabilidad, capacidad de respuesta a estímulos, homeostático, es de naturaleza no tóxica, estable, antioxidante, antimutagénico, antimicrobiano, neuroprotector, antiinflamatorio, astringente e incluso demostró potencial anticancerígeno. Por otra parte, su estructura le permite y facilita servir como unidad básica para nanoestructuras ensambladas supramoleculares con uso en biomedicina;

¹⁹ Binbin Zhou, Xingxin Sheng, Jing Cao, Hao Xie, Xinyi Li, Lijun Huang, Mingh Yang, Ming Zhong, You-Nian Liu (2024) A novel electrochemical sensor based on dual-functional MMIP-CuMOFs for both target recognition and signal reporting and its application for sensing bisphenol A in milk. *Food Chemistry*, 473:1. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.137756

además, los grupos funcionales que lo conforman facilitan las interacciones no covalentes ^[20,21].

²⁰ Tao Liu, Manman Ma, Arbab Ali, Qiaolin Liu, Ru Bai, Kai Zhang, Yong Guan, Yaling Wang, Jing Liu & Huige Zhou (2024) Self-assembled copper tannic acid nanoparticles: A powerful nano-bactericide by valence shift of copper. *Nano Today*, 54. DOI: 10.1016/j.nantod.2023.102071

²¹ Motaleb Ghasemian, Fahimeh Kazeminava, Ashkan Naseri, Soheila Mohebzadeh, Mahmoud Abbaszadeh, Hossein Samadi Kafil & Zainab Ahmadian (2023) Recent progress in tannic acid-based approaches as a natural polyphenolic biomaterial for cancer therapy: A review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 166. DOI: 10.1016/j.biopha.2023.115328

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Sintetizar un nuevo complejo bis-Ni-salfen y obtener su material derivado de EOGO, para realizar estudios supramoleculares usando diferentes huéspedes fenólicos.

2.2. Objetivos particulares

- I. Síntesis y caracterización del complejo Bis-Ni-Salfen
- II. Síntesis y caracterización del nanomaterial híbrido Bis-Ni-Salfen-EOGO
- III. Estudios supramoleculares del complejo Bis-Ni-Salfen y su nanomaterial derivado Bis-Ni-Salfen-EOGO por medio de titulaciones supramoleculares espectrofotométricas en el rango del UV-Vis, empleando como huéspedes fenoles y polifenoles.

3. Sección experimental

3.1. Generalidades

Todos los reactivos que fueron utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales, con excepción del reactivo I, sintetizado siguiendo la metodología reportada para diformil floroglucinol. [22]; y II, el cual fue sintetizado por el equipo de trabajo siguiendo la metodología descrita en la literatura [23].

Los análisis para la caracterización de III y V se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

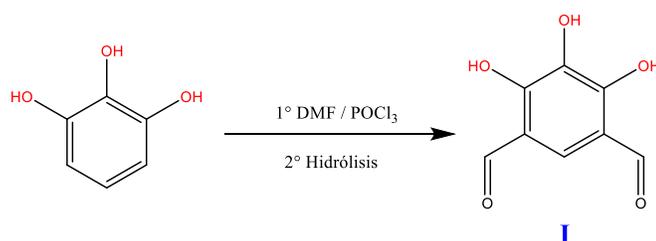
El análisis de espectrometría de masas de alta resolución (APCI-TOF) se realizó con un espectrómetro de marca Perkin Elmer, modelo AxION 2 TOF.

Para obtener los espectros de IR se utilizó un equipo de FTIR Spectrum RXI de marca Perkin-Elmer.

La microscopía Electrónica de Barrido se llevó a cabo con un equipo JEOL JSM-5900-L V con un sistema de detección EDS Oxford Aztek 100.

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

3.2. Síntesis de diformil pirogalol



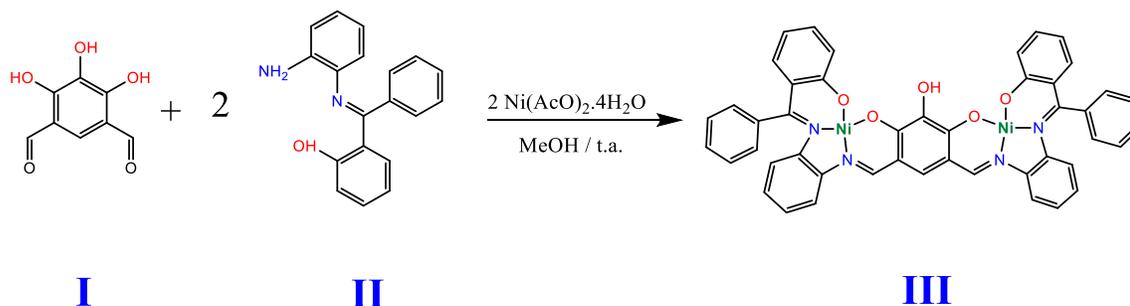
Esquema 1. Síntesis de diformil pirogalol

²² Andrew L. Lawrence, Robert M. Adlington, Jack E. Baldwin, Victor Lee, Jessica A Kershaw & Amber L. Thompson (2010) A short Biomimetic Synthesis of the Meroterpenoids Guajadial and Psidial A. *Org. Lett.*, 12, 8, 1676-1679. DOI: 10.1021/ol100138k

²³ Kämpfe, A., Kroke, E. & Wagler, J. (2009) Hypercoordinate Silicon Complexes of (O, N, N' vs. O, N, O') Schiff Base TypeN-(2-Carbamidophenyl)imines: Examples of ExclusivelyO-Silylated Carbamides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(8), 1027-1035.

Se sintetizó diformil pirogalol (I) mediante el método de síntesis reportado para diformil floroglucinol en el artículo de Andrew L. Lawrence et al., usando pirogalol [22].

3.3. Síntesis y caracterización de complejo Bis-Ni-Salfen

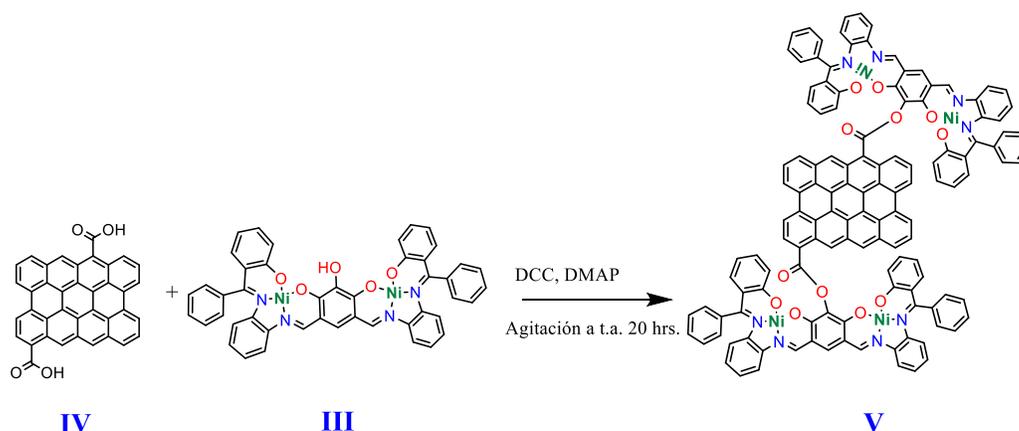


Esquema 2. Síntesis del complejo Bis-Ni-Salfen

Para la síntesis del complejo Bis-Ni-Salfen (III) en un matraz de fondo redondo de 50 mL se colocaron 0.3273 g (1.8 mmol) de I, 1.0362 g (3.6 mmol) de II y 0.8949 g (3.6 mmol) de $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, usando como disolvente metanol. La mezcla se dejó reaccionar y se mantuvo con agitación por 18 horas aproximadamente a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró y se lavó con metanol frío. De la síntesis de III se obtuvo un sólido polvoso color amarillo-café, se obtuvo una masa de 1.2244 g (1.5 mmol) con un rendimiento del 81.5%.

FT-IR ATR: 3646 cm^{-1} (v aromático O-H, st), 3059 cm^{-1} (v aromático C-H, st), 1597 cm^{-1} (v C=C, st), 1852 cm^{-1} (v cetimina C=N, st), 1558 cm^{-1} (v aldimina C=N, st), 1047 cm^{-1} y 1028 cm^{-1} (v aromático C-O, st). Espectrometría de masas (APCI-TOF): 834.1610 m/z $[\text{M}]^+$.

3.4. Síntesis y caracterización de nanomaterial Bis-Ni-Salfen- EOGO



Esquema 3. Síntesis de nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO

La funcionalización de EOGO (IV) con III se realizó por medio de una esterificación tipo Steglich. Primero se pesaron 0.1989 g de IV, esta masa de IV micronizó en un mortero de ágata para después traspasar a un matraz y se dispersó en THF, para disolver IV se sonicó con un sonicador de punta por 5 minutos. Después se añadieron a la disolución 0.0621 g (0.3 mmol) de DCC, 0.0366 g (0.3 mmol) de DMAP y 0.2503 g (0.3 mmol) de III; esta mezcla se sonicó por 10 minutos empleando un baño de sonicado, para luego dejar el sistema con agitación a temperatura ambiente por 20 horas. Posterior a esto, empleando un sistema Millipore con una membrana de Nylon con poros de 0.45 μm , se filtró V y se dejó secar en la estufa. Finalmente se obtuvo un sólido polvoso color negro, con una masa de 12.2 mg y se caracterizó con el apoyo de la USAII.

FT-IR ATR: 3263 cm^{-1} (ν aromático C-H, st), 1707 cm^{-1} (ν éster C=O, st), 1556 cm^{-1} (ν cetimina C=N, st), 1526 cm^{-1} (ν aldimina C=N, st), 1329 cm^{-1} (ν éster C-O) y 1228 cm^{-1} (ν aromático C-O).

3.5. Estudios de autoensamblaje

En general, para las titulaciones, se colocaron 2 mL de la disolución que contiene al anfitrión (III o V, según sea el caso) y se hicieron las adiciones de los diferentes huéspedes empleando una micropipeta. Las adiciones se hicieron en dos partes,

en la primera parte se hicieron 20 adiciones de 31.2 μL , lo que equivale a la adición de 5 equivalentes de G, y en la segunda parte se hicieron 5 adiciones de 75 μL , lo que equivale a la adición de 3 equivalentes de G, en total se añadieron 8 equivalentes de huésped en cada titulación con cada uno de los huéspedes. Después de cada adición se obtuvo el espectro de absorción, por medios de barridos en el rango del UV-Vis que va de una λ de 250 nm a 550 nm, con el fin de monitorear los cambios en la absorbancia debido a las interacciones entre Huésped (G) y Anfitrión (H).

Los huéspedes que se utilizaron para los estudios de autoensamblaje son fenoles y polifenoles, entre los cuales se encuentran el fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol, floroglucionol, BPA y TA.

3.5.1. Complejo Bis-Ni-Salfen

Para los estudios supramoleculares de III se prepararon disoluciones con una concentración de 8.33×10^{-5} mol/L, y para los huéspedes se prepararon disoluciones de 5 mL con una concentración de 1.33×10^{-3} mol/L.

3.5.2. Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO

En el caso de V se prepararon disoluciones de 10 mL con una concentración de 5.55×10^{-5} mol/L, y para los huéspedes se prepararon disoluciones, igualmente de 5 mL, con una concentración de 8.89×10^{-4} mol/L.

4. Resultados y Discusión

4.1. Complejo Bis-Ni-Salfen

La síntesis de III se llevó a cabo empleando el compuesto I sintetizado. A I se le añadieron II y $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, usando como disolvente MeOH. Después de dejarlo 20 horas reaccionando y con agitación, se filtró III y se lavó con metanol frío. Al final se obtuvo un sólido café-amarillo, con una masa de 1.2244 g, lo que nos da un rendimiento de 81.5%.

Por medio del espectro infrarrojo se pudo confirmar la presencia de los grupos funcionales presentes en el complejo, las señales identificadas son: en 3646 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace O-H fenólico, en 3059 cm^{-1} se observa la banda que corresponde a los enlaces C-H aromáticos, en 1597 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente a C=C, en 1852 cm^{-1} se encontró la banda que corresponde al enlace C=N de la cetimina, en 1558 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace C=N de la aldimina y finalmente en 1047 y 1028 cm^{-1} se observa un doblete que corresponde al enlace C-O aromático.

En la espectrometría de masas se observa el ion molecular $[\text{M}]^+$ en 834.1610 m/z , lo cual es consistente con la masa molecular del complejo Bis-Ni-Salfen.

4.2. Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO

Para la síntesis del nanomaterial (V) se llevó a cabo la esterificación tipo Steglich, empleando III, EOGO, CCD y DMAP, siguiendo el método antes mencionado en la sección 3.2. Se obtuvo un sólido polvoso color negro, con una masa de 12.2 mg.

Para la caracterización de este nanomaterial se obtuvieron el IR, SEM y mapeo.

En IR-ATR se pueden observar las bandas correspondientes a los grupos funcionales que se observan en la estructura de V; en 3263 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace C-H aromático, en 1701 cm^{-1} se encuentra la banda característica de carbonilo de éster, en 1556 cm^{-1} se observa la banda que corresponde al enlace C=N de la cetimina, en 1526 se encuentra la banda

correspondiente al enlace C=N de la aldimina, en 1329 cm^{-1} se tiene la banda del enlace C-O del éster y finalmente en 1228 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace C-O aromático.

Por SEM, en la Imagen 1, se observa la morfología del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V), a una escala de $10\text{ }\mu\text{m}$. A partir de la imagen 1 se analizaron las Imágenes 2, 3 y 4, que corresponden a la composición de carbono, oxígeno y níquel en V, obtenido mediante EDS. Se observa la presencia de estos elementos de manera uniforme en el nanomaterial. En las imágenes 5, 6 y 7 se muestran las micrografías correspondientes a V, en la cual se pueden observar agregados, además de que se observan las entidades supramoleculares formadas a diferentes escalas.

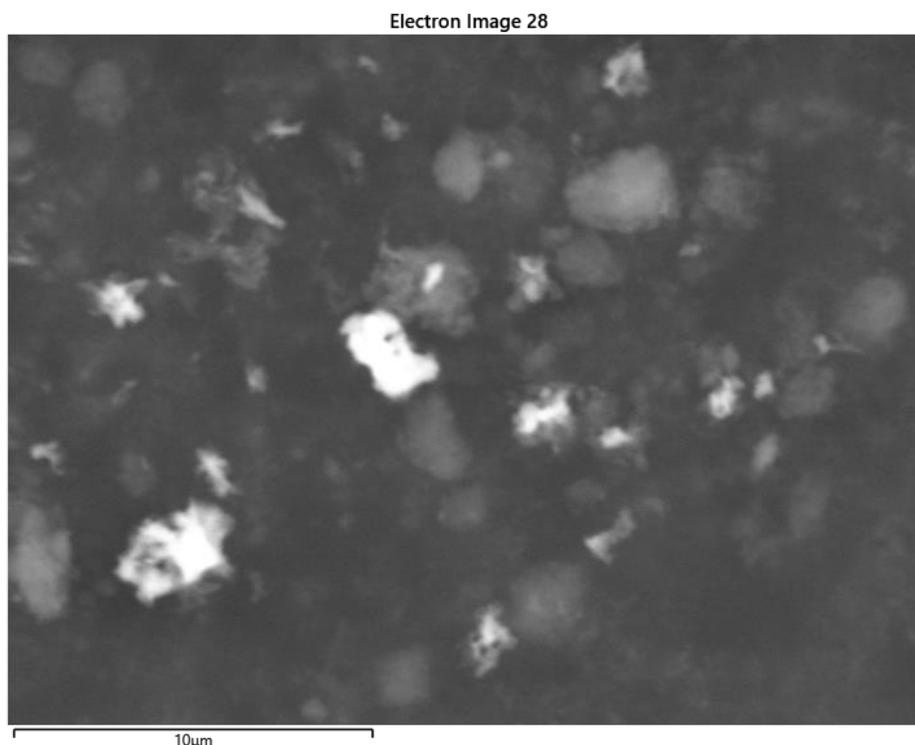


Imagen 1. Microscopía electrónica de barrido del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V)

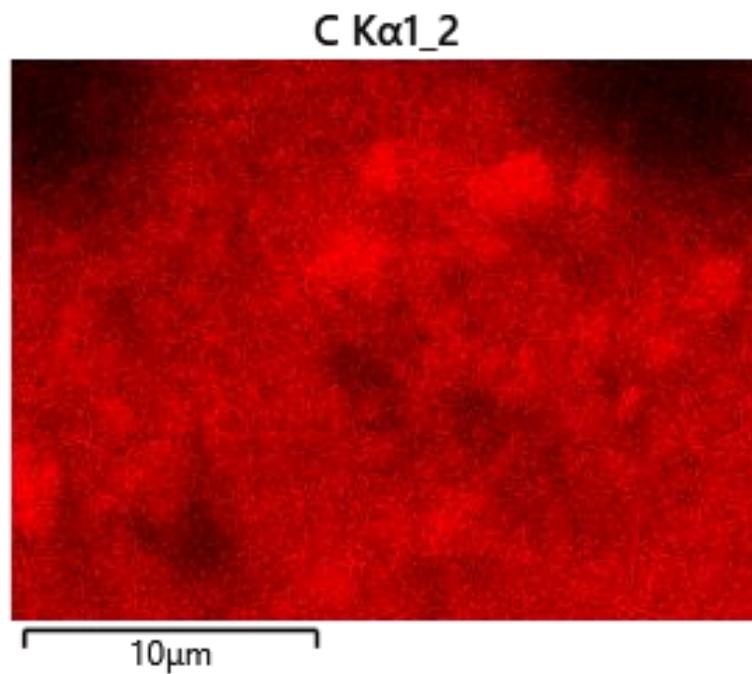


Imagen 2. Mapeo electrónico de Bis-Ni-Salfen-EOGO para Carbono

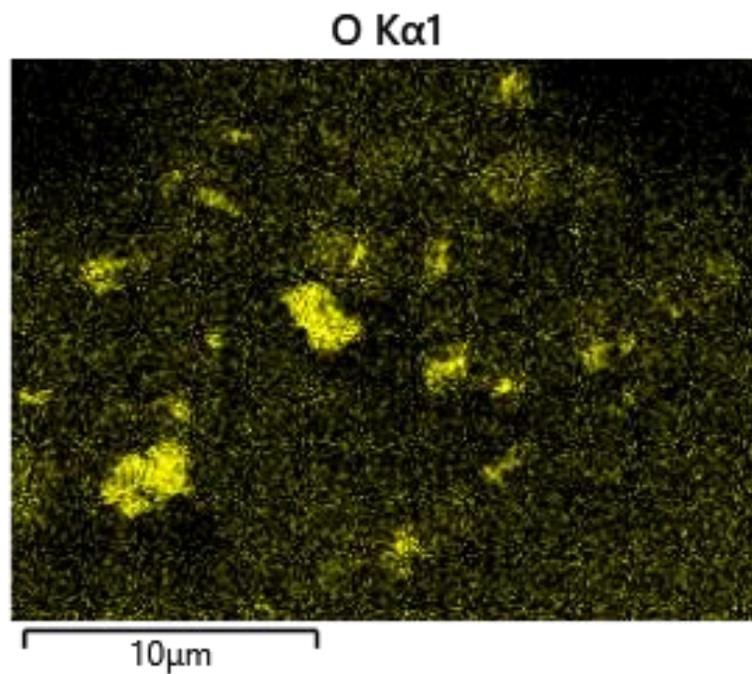


Imagen 3. Mapeo electrónico de Bis-Ni-Salfen-EOGO para Oxígeno

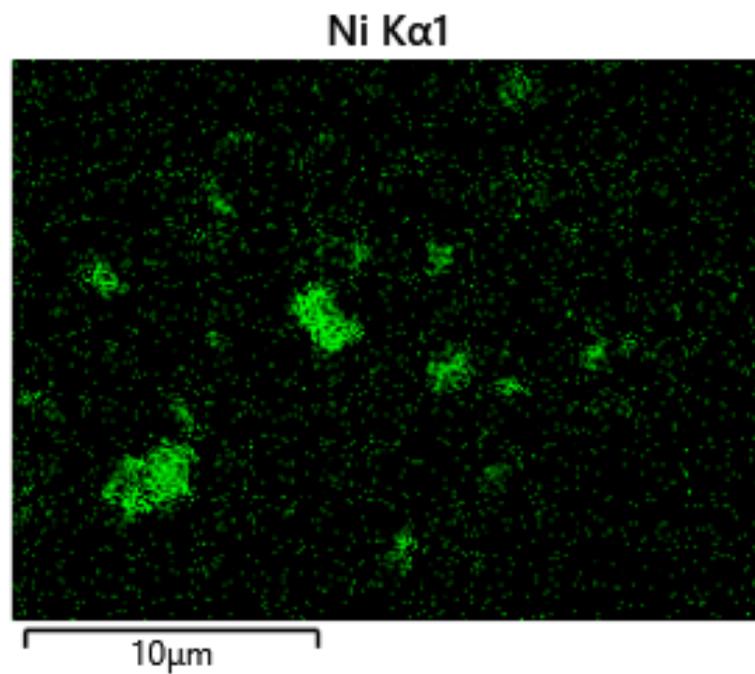


Imagen 4. Mapeo electrónico de Bis-Ni-Salfen-EOGO para Níquel

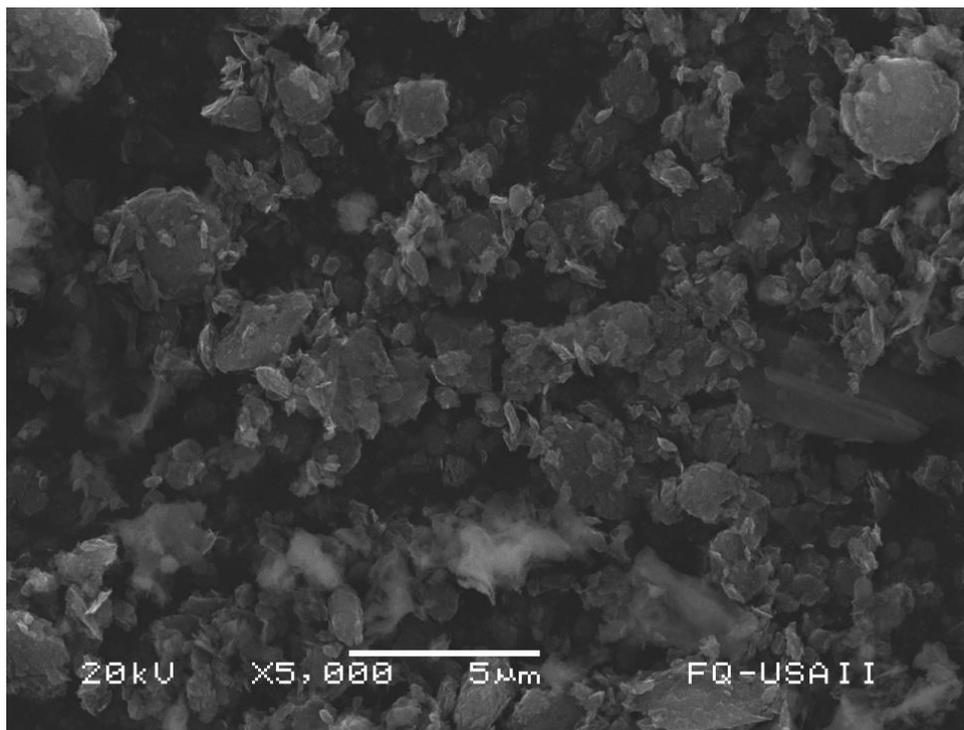


Imagen 5. Imagen electrónica de Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V)

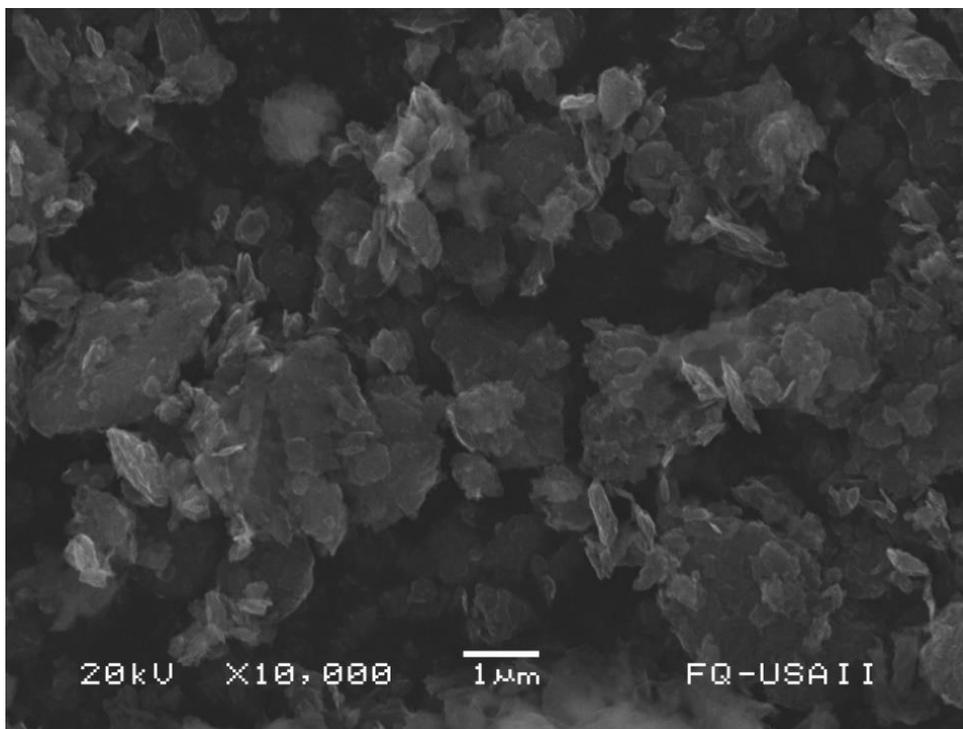


Imagen 6. Imagen electrónica de Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V)

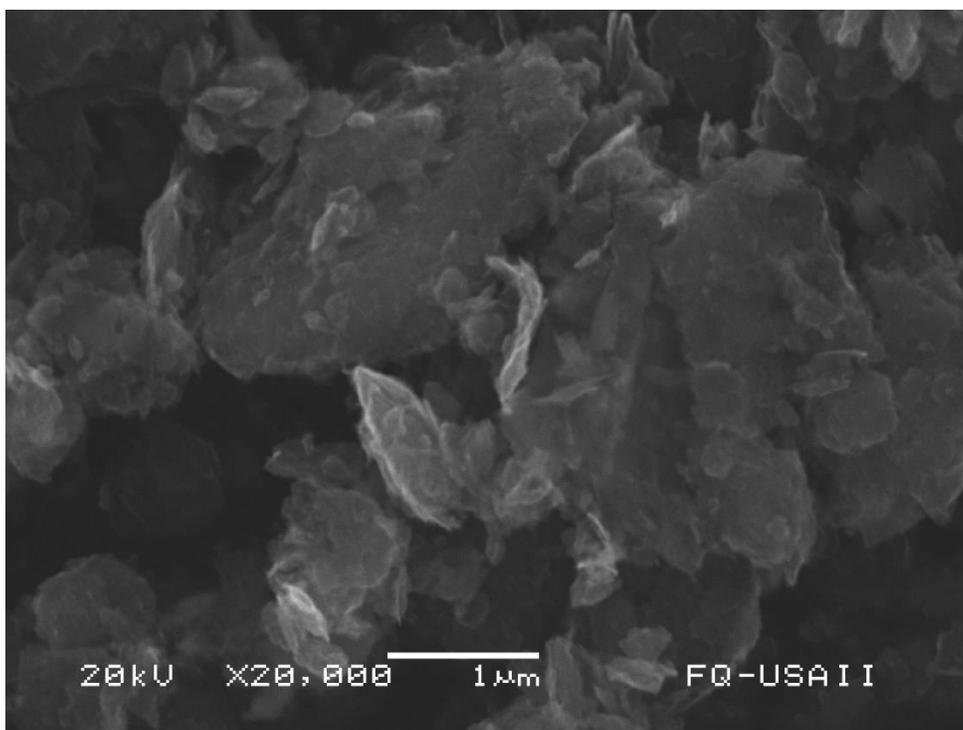


Imagen 7. Imagen electrónica de Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V)

4.3. Estudios de autoensamblaje

Para los estudios de autoensamblaje supramolecular se emplearon titulaciones supramoleculares, las cuales consta de colocar a H en una celda de cuarzo y se agrega a G empleando una micropipeta, conforme G se fue agregando a H se hicieron mediciones con el fin de monitorear cambios físicos debidos a la interacción entre H-G, para lograr este fin se empleó un espectrofotómetro de UV-Vis y se monitoreo el cambio den la absorbancia inicial de H, en el rango de λ que va de 250 nm a 550 nm. A partir de los espectros de absorción obtenidos se determinó la estequiometría de la reacción, empleando una gráfica conocida como isoterma de asociación obtenida a partir de una λ seleccionada, y a partir de estos resultados se propusieron posibles interacciones entre los centros metálicos de níquel, y las bases de Lewis, en este caso fenoles y polifenoles.

Las titulaciones supramoleculares se llevaron a cabo empleando a III y V como H, por separado, mientras que como G se emplearon los fenoles y polifenoles antes mencionados, las titulaciones se llevaron a cabo para cada G por separado. Se obtuvieron los espectros de absorción, tanto de los huéspedes como de los anfitriones solos, con el fin de tener un punto de referencia en ambos casos y así determinar las zonas en las que los huéspedes absorben, y en el caso de los anfitriones (III y V) detectar los cambios en la ABS debido a la interacción entre H y G al adicionar a los huéspedes (G) en cada titulación. Después de cada adición de G a H se obtuvieron los espectros de absorción, los cuales se graficaron para su posterior análisis.

Por otro lado, para obtener las isotermas de asociación se seleccionaron longitudes de onda a partir de las gráficas mencionadas anteriormente, llevando a cabo un barrido de las diferentes longitudes de onda, eligiendo aquella λ en la cual se puede observar el cambio de la pendiente (punto de equivalencia) en las isotermas de asociación, y luego, a partir de este gráfico se determinó la estequiometría de la reacción de asociación (entre cada H con cada uno de los diferentes huéspedes) al obtener el punto de intersección de las rectas antes y después del punto de equivalencia obtenidas por regresión lineal.

4.3.1. Fenol como titulante

Siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H y Fenol como G. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de Fenol. En la Figura 7 se puede observar el efecto hipocrómico (disminución de la absorbancia) al añadir al Fenol en todo el rango, este cambio en la ABS se puede atribuir a cambios en la estructura debido a interacciones supramoleculares; la λ_{\max} fue de 1.0632 nm.

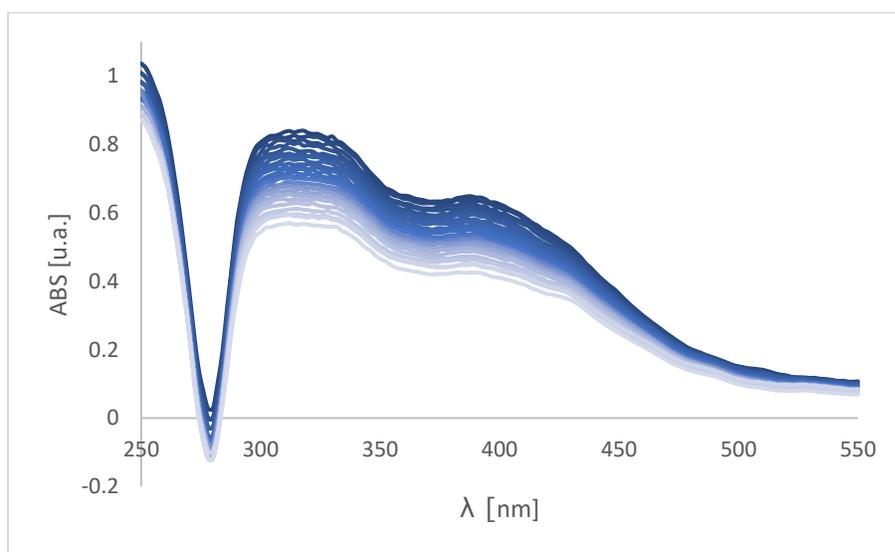


Figura 7. Espectro de absorción de titulación supramolecular del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Fenol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G

Para graficar la isoterma de asociación (Figura 8) se seleccionó la longitud de onda 376 nm, a partir de los datos obtenidos y el tratamiento antes mencionado se encontró que la estequiometría de asociación correspondiente a Fenol con III es 1:4 (H:G).

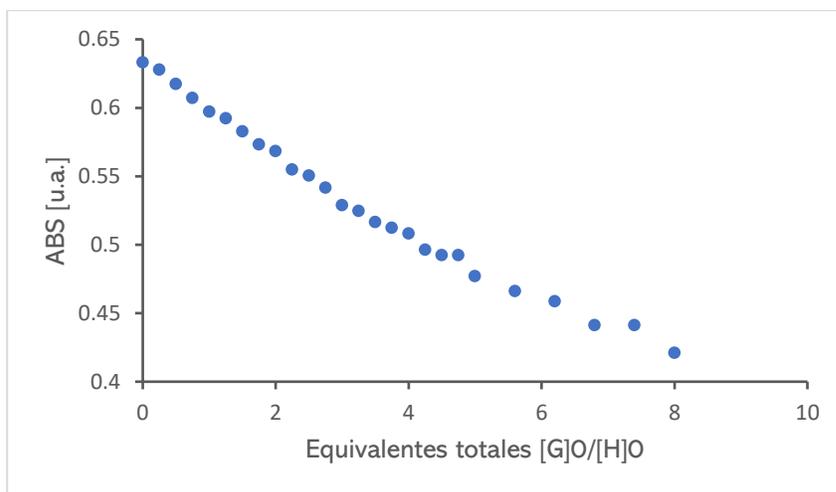


Figura 8. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Fenol, a una longitud de onda seleccionada de 376 nm.

Tomando en cuenta la estructura antes descrita del complejo, en la que tenemos dos centros metálicos con una geometría cuadrada plana, y con la información obtenida a partir de la isoterma de asociación, una estequiometría 1:4, se propone que Fenol interacciona con los centros metálicos de Níquel en los sitios axiales disponibles mediante el oxígeno del grupo funcional hidroxilo.

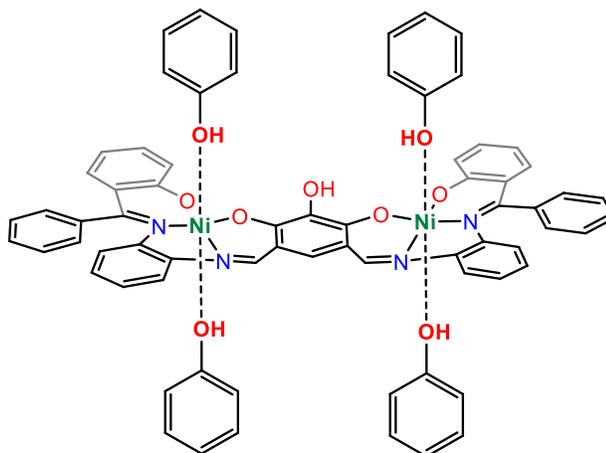


Figura 9. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y Fenol

Al cambiar a Bis-Ni-Salfen (III) por el nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) como H se obtuvieron y graficaron los espectros de absorción como se muestran en la Figura 10, se puede observar el efecto hipocrómico a lo largo

del intervalo, que lo podemos atribuir a las interacciones supramoleculares entre Fenol (G) con el nanomaterial (H). La λ_{\max} es de 0.8347 nm.

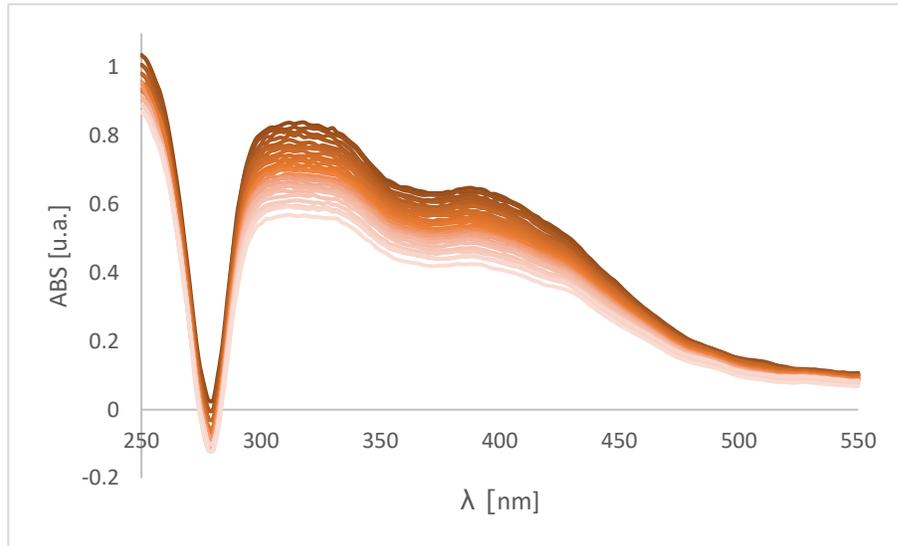


Figura 10. Espectro de absorción de titulación supramolecular del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Fenol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para graficar la isoterma de asociación se seleccionó la λ de 320 nm, se llevó a cabo el tratamiento antes mencionado y se obtuvo, al igual que con el complejo Bis-Ni-Salfen una estequiometría 1:4 (H:G).

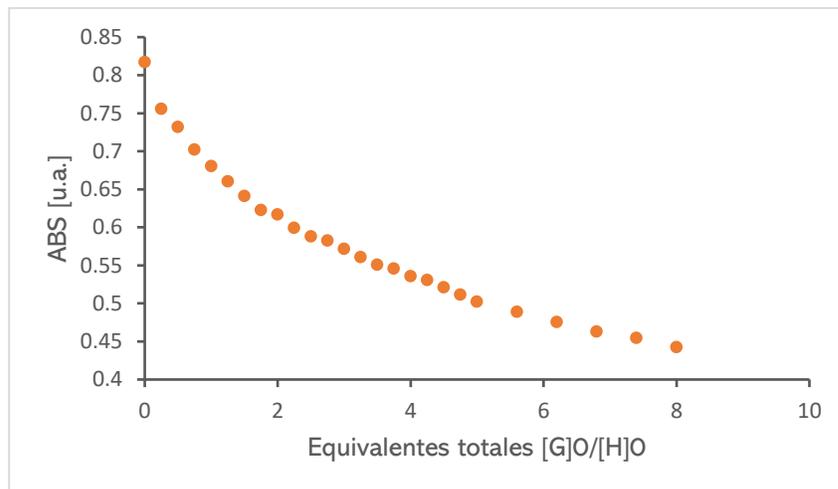


Figura 11. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Fenol, a una longitud de onda seleccionada de 320 nm.

En ambos casos, se observa un comportamiento parecido ya que en ambos casos la estequiometría obtenida fue 1:4 (H:G). Por lo que se concluye que el Fenol fue capaz de interactuar con los centros metálicos que Níquel por ambas caras en III y en V.

4.3.2. Catecol como titulante

Ahora empleando Catecol como G en la titulación, y siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de Catecol. Al graficar los espectros de absorción (Figura 12) se observó el efecto hipocrómico constante a lo largo del intervalo, lo cual se puede atribuir a la interacción entre H y G. La λ_{\max} obtenida es de 1.4179 nm.

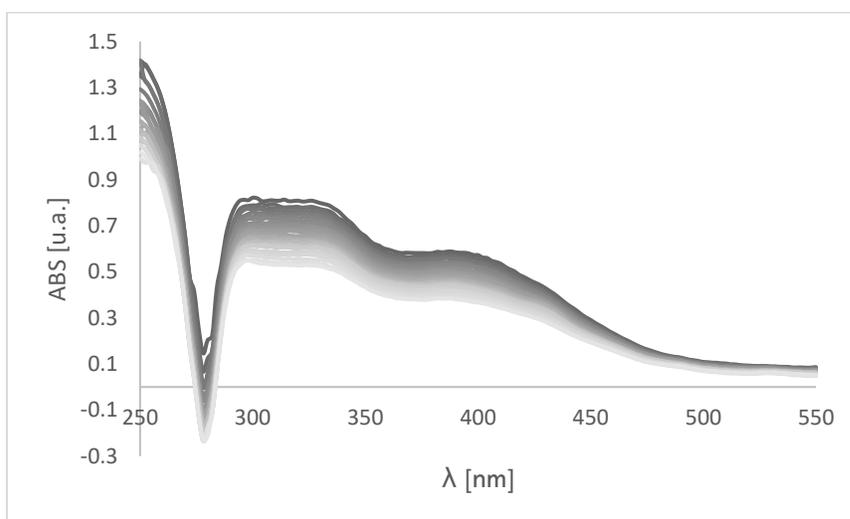


Figura 12. Espectro de absorción de titulación supramolecular del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Catecol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Se seleccionó una λ de 442 nm para graficar la isoterma de asociación, tras el tratamiento antes mencionado se obtuvo una estequiometría de asociación de 1:4 (H:G) entre el complejo Bis-Ni-Salfen (III) y el catecol como G.

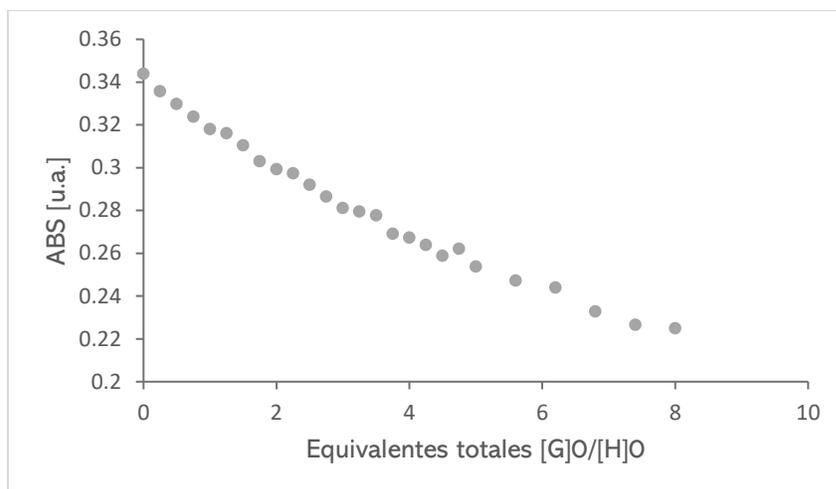


Figura 13. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Catecol, a una longitud de onda seleccionada de 442 nm.

De acuerdo con la estructura del complejo y a la geometría de los centros metálicos en la que quedan disponibles las partes axiales se propone que el 4 moléculas de Catecol interaccionan con los centros metálicos del complejo por uno de los hidroxilos quedando el otro libre (Figura 14), de esta forma se tiene la estequiometría de asociación 1:4 (H:G).

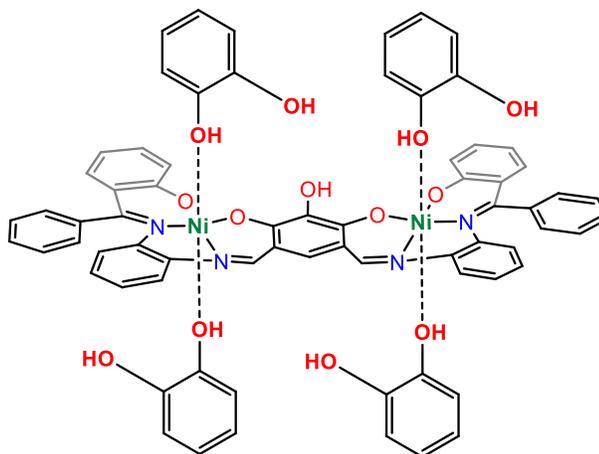


Figura 14. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y Catecol

Cambiando al complejo (III) por su nanomaterial derivado de EOGO (V) se obtuvieron y graficaron las absorbancias, en el rango del UV-Vis que va de 250 nm a 550 nm, para su análisis. Se encontró que la interacción entre el nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) y Catecol se demuestra en la gráfica

de la Figura 15 ya que se observa el efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo, además, La λ_{\max} es de 0.9500 nm.

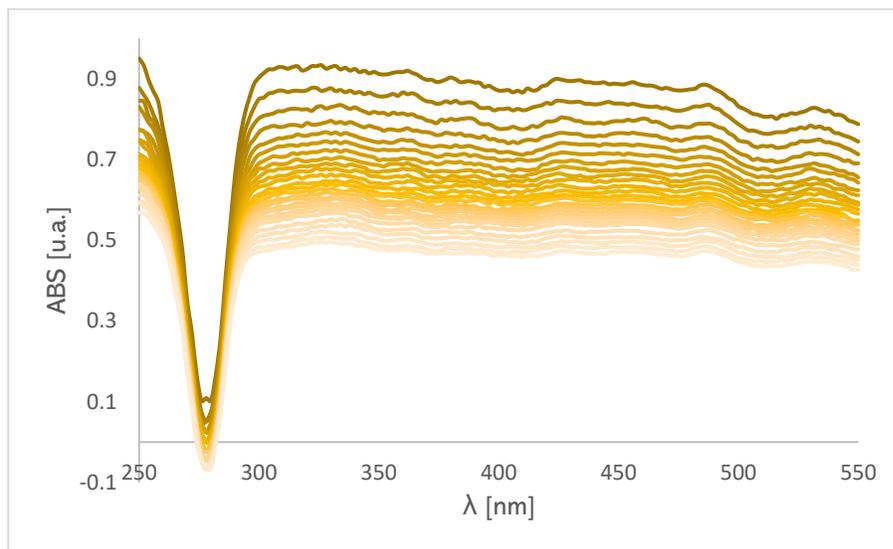


Figura 15. Espectro de absorción de titulación supramolecular del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Catecol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para graficar y analizar la isoterma de asociación, y determinar la estequiometría de asociación se seleccionó una λ de 402 nm (Figura 16), después de llevar a cabo el tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación es de 1:4 (H:G), lo que es consistente con respecto a los resultados antes mencionados del complejo (V).

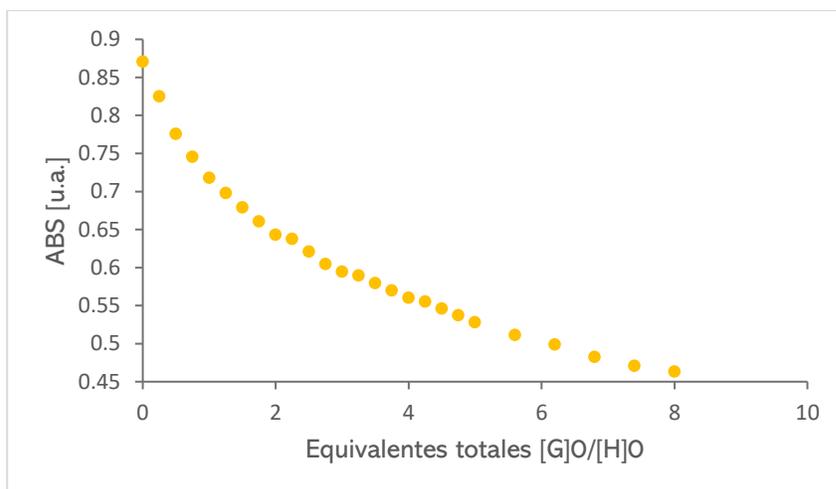


Figura 16. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Catecol, a una longitud de onda seleccionada de 402 nm.

Se encontró que en ambos casos la estequiometría de asociación obtenida fue de 1:4 (H:G), por lo que el catecol fue capaz de interactuar con los centros metálicos de Níquel presentes tanto en el nanomaterial (V), como en el complejo (III).

4.3.3. Resorcinol como titulante

Empleando Resorcinol como G, e igualmente siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, al final se añadieron un total de 8 equivalentes de Resorcinol. Al analizar los espectros de absorción (Figura 15) se observó el efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo lo que nos demuestra la interacción entre Resorcinol (G) y el complejo Bis-Ni-Salfen (III). La λ_{\max} es de 0.9262 nm.

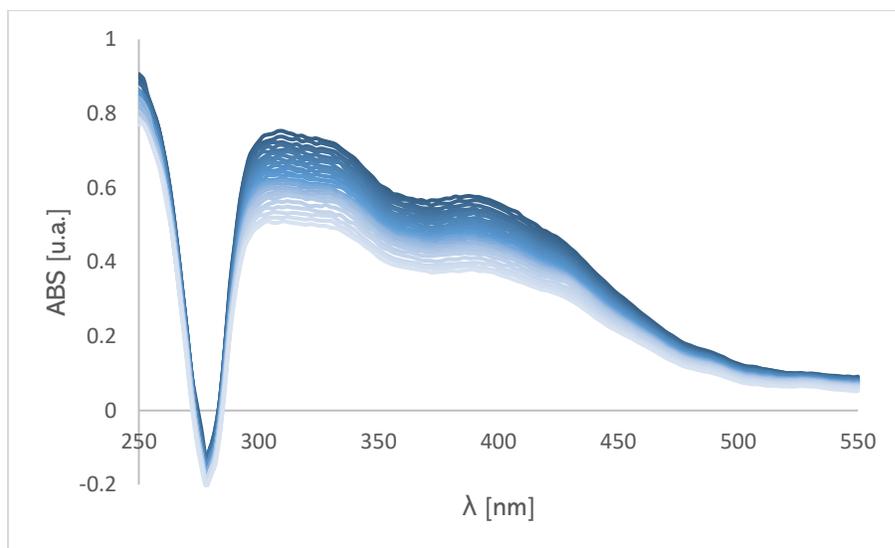


Figura 17. Espectro de absorción de titulación supramolecular del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Resorcinol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para el análisis de la isoterma de asociación se seleccionó la λ de 358 nm (Figura 18). Después de llevar a cabo el tratamiento antes mencionado se obtuvo una estequiometría de asociación de 1:4 (H:G) de la reacción de asociación entre III y Resorcinol.

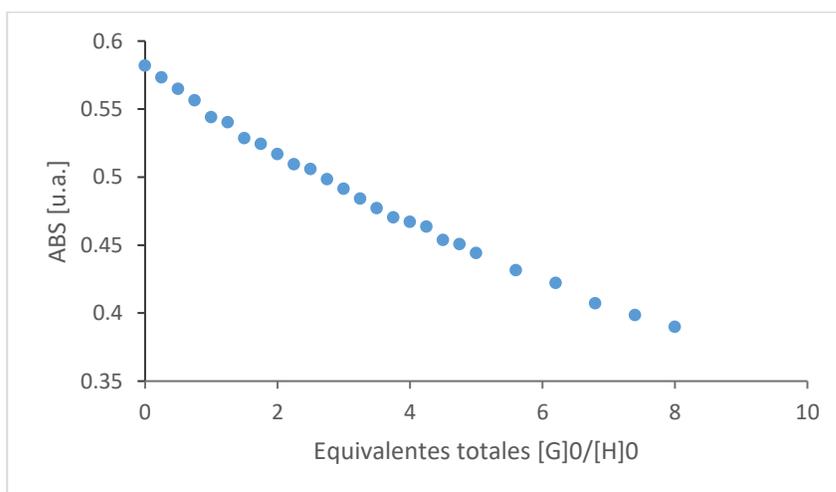


Figura 18. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Resorcinol, a una longitud de onda seleccionada de 358 nm.

A partir de la estructura del complejo y de la estequiometría de asociación (1:4) obtenida se propone que cuatro moléculas de Resorcinol interaccionan

con los centros metálicos del complejo Bis-Ni-Salfen (Figura 19), en las zonas axiales disponibles.

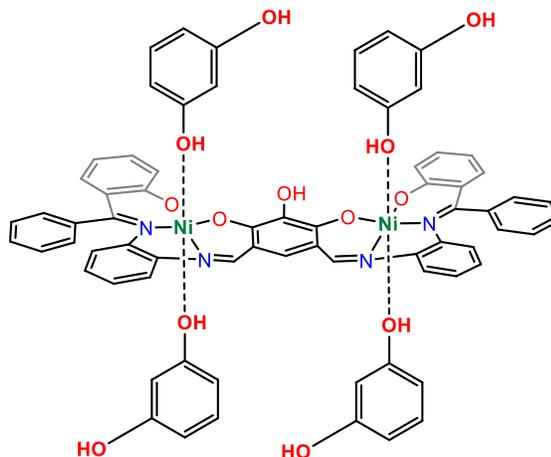


Figura 19. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y Resorcinol

Cambiando al complejo Bis-Ni-Salfen (III) por el nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) se graficaron y analizaron sus espectros de absorción en el intervalo del UV-Vis antes mencionado (Figura 20). Se observa el efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo, lo que podemos atribuir a la interacción entre el nanomaterial derivado de EOGO (H) y el Resorcinol (G); la λ_{max} es de 0.9186 nm.

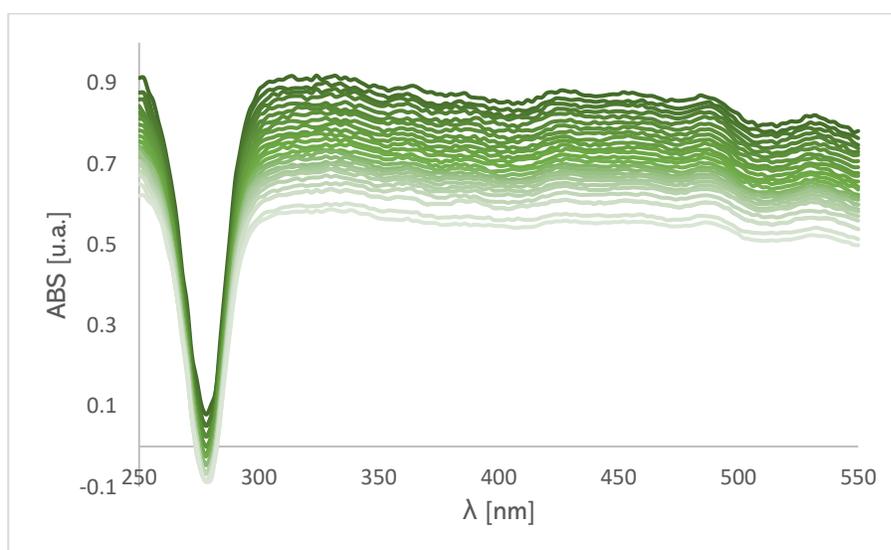


Figura 20. Espectro de absorción de titulación supramolecular del Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Resorcinol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para el análisis de la isoterma de asociación se seleccionó la λ de 454 nm. Después del tratamiento antes mencionado se encontró que la estequiometría de asociación del Resorcinol con el nanomaterial es de 1:4 (H:G).

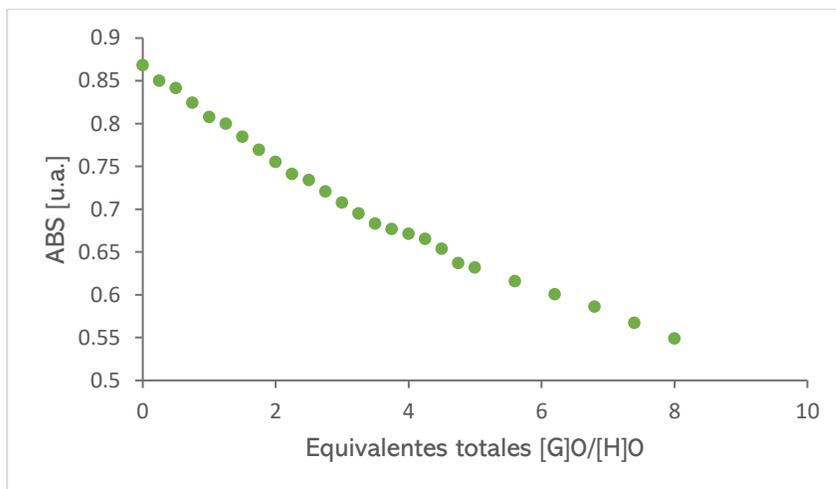


Figura 21. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Resorcinol, a una longitud de onda seleccionada de 454 nm.

Se encontró que en ambos casos la estequiometría de asociación obtenida fue de 1:4 (H:G), por lo que el Resorcinol fue capaz de interactuar con los centros metálicos de Níquel presentes tanto en el nanomaterial (V), como en el complejo (III) por los sitios axiales.

4.3.4. Hidroquinona como titulante

Empleando Hidroquinona como G y siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H e Hidroquinona como G. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de Hidroquinona.

Al analizar los espectros de absorción se observó el efecto hipocrómico en dos zonas del espectro de absorción, la primera parte es en el intervalo de 250 nm a 281 nm y la segunda parte es en el intervalo de 318 nm a 550 nm lo que nos demuestra la interacción entre Hidroquinona (G) y el complejo Bis-Ni-Salfen (III), Por otro lado se observa efecto hiperocrómico en el intervalo de λ que va

de 282 nm a 314 nm, para explicar este comportamiento se hace referencia a la ley de Lambert-Beer, ya que en esta zona del espectro del UV-Vis la Hidroquinona absorbe por lo que al ir añadiendo en la celda, su concentración aumenta, por lo que también aumenta la absorbancia, esto nos podría indicar la presencia de G libre, por lo que contribuye en la absorbancia solo en este intervalo. Además, debido a la presencia de los dos efectos antes mencionados, se puede observar un punto isobéptico. La λ_{\max} es de 0.9817 nm.

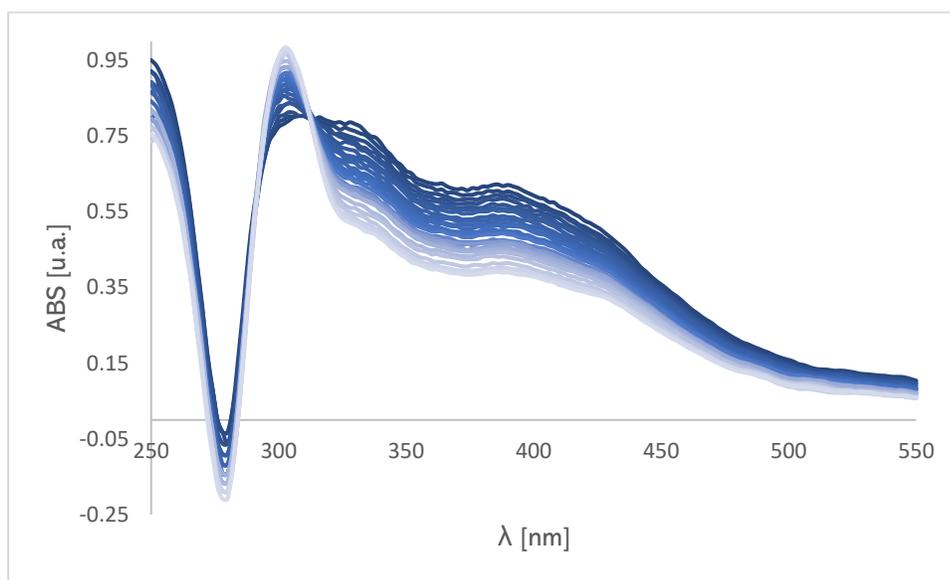


Figura 22. Espectro de absorción de titulación supramolecular del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Hidroquinona, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para graficar y analizar la isoterma de asociación (Figura 23) se eligió una λ de 402 nm. Se determinó que la estequiometría de asociación es de 1:4 (H:G) para la reacción de asociación entre la Hidroquinona y III.

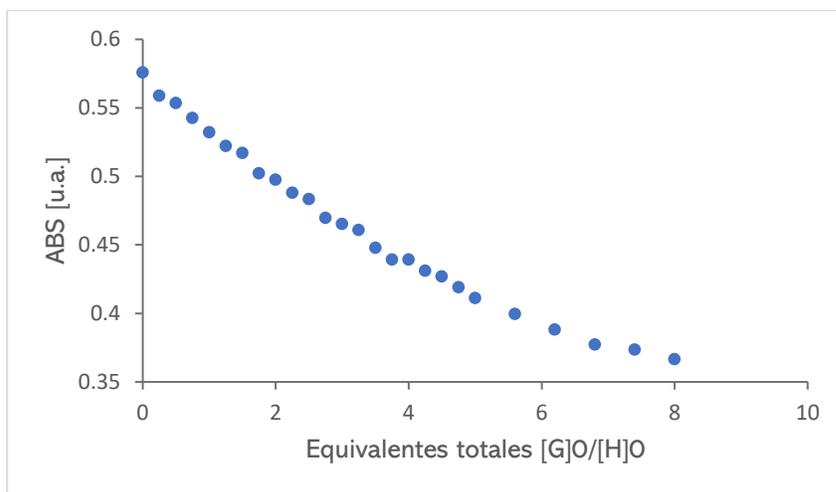


Figura 23. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Hidroquinona, a una longitud de onda seleccionada de 402 nm.

Tomando en cuenta el resultado de la estequiometría de asociación obtenida y la estructura del complejo (III) se propone la estructura de la Figura 24, en la estructura de interacciones propuesta se muestran cuatro moléculas de Hidroquinona que interactúan con los centros metálicos de Níquel en las zonas axiales disponibles. Por la posición en para de los hidroxilos libres de la hidroquinona, existe la posibilidad que interactúen con otras moléculas del complejo (III).

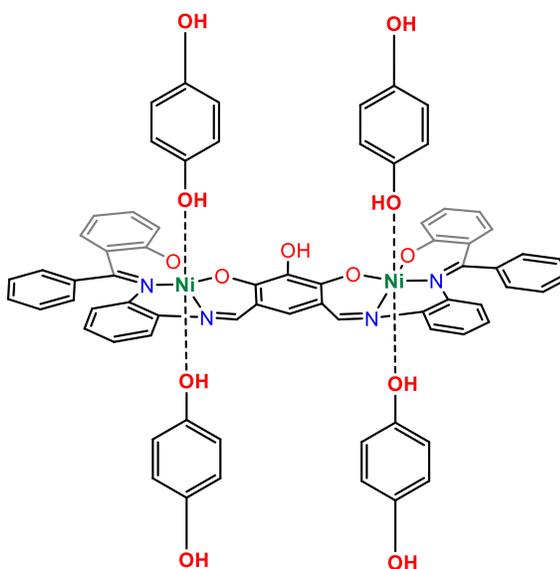


Figura 24. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) e Hidroquinona

Cambiando al complejo Bis-Ni-Salfen (III) por el nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) se graficaron y analizaron sus espectros de absorción en el intervalo del UV-Vis antes mencionado (Figura 25). Al igual que con el complejo se observa un efecto hipocrómico en dos zonas dentro del intervalo del UV-Vis, lo que se atribuye a la interacción entre el nanomaterial derivado de EOGO (H) y el Resorcinol (G), y además se observa un efecto hiperocrómico en la zona del espectro en la que absorbe la hidroquinona; la λ_{\max} es de 0.9669 nm.

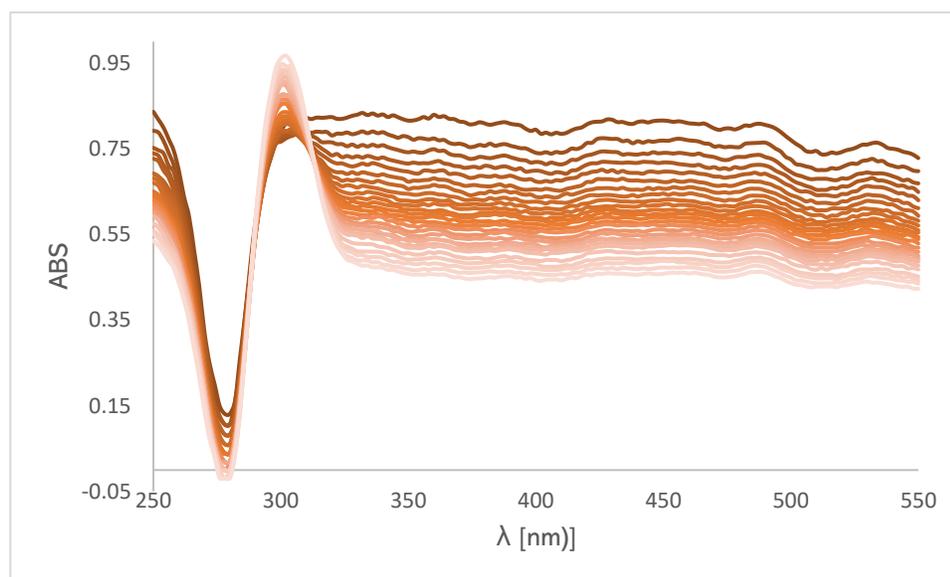


Figura 25. Espectro de absorción de titulación supramolecular del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Hidroquinona, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

La λ seleccionada para graficar y analizar el isoterma de asociación es de 362 nm. Después del tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación entre el nanomaterial (V) y la Hidroquinona es, al igual que en el caso del complejo, 1:4 (H:G).

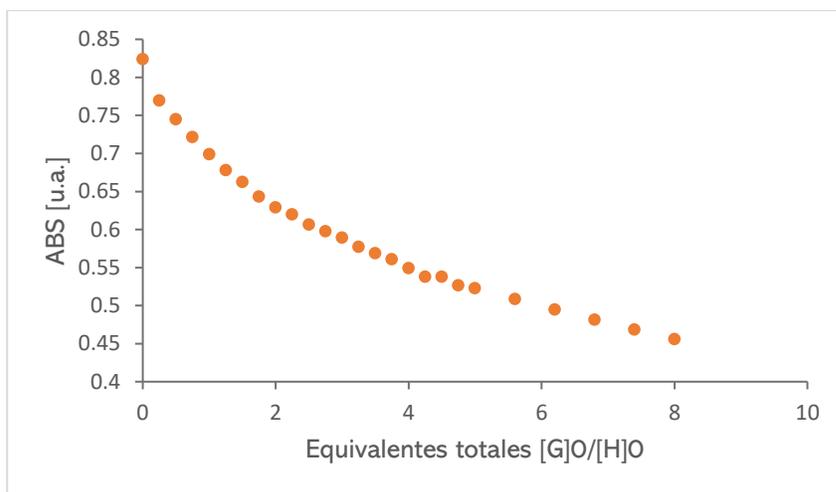


Figura 26. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Hidroquinona, a una longitud de onda seleccionada de 362 nm.

En ambos casos la estequiometría de asociación obtenida fue de 1:4 (H:G), por lo que la hidroquinona fue capaz de interactuar con los centros metálicos de Níquel presentes tanto en el nanomaterial (V), como en el complejo (III) por los sitios axiales. En ambos casos se observó el efecto hipercrómico en la zona que absorbe la Hidroquinona, lo que nos podría indicar que en ambos casos parte de la hidroquinona añadida no interacciona con el H, contribuyendo en la absorbancia.

4.3.5. Pirogalol como titulante

Empleando Pirogalol como G y siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de Pirogalol. Al analizar los espectros de absorción (Figura 27) se observó el efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo lo que nos demuestra la interacción entre Resorcinol (G) y el complejo Bis-Ni-Salfen (III). La λ_{\max} es de 0.7483 nm.

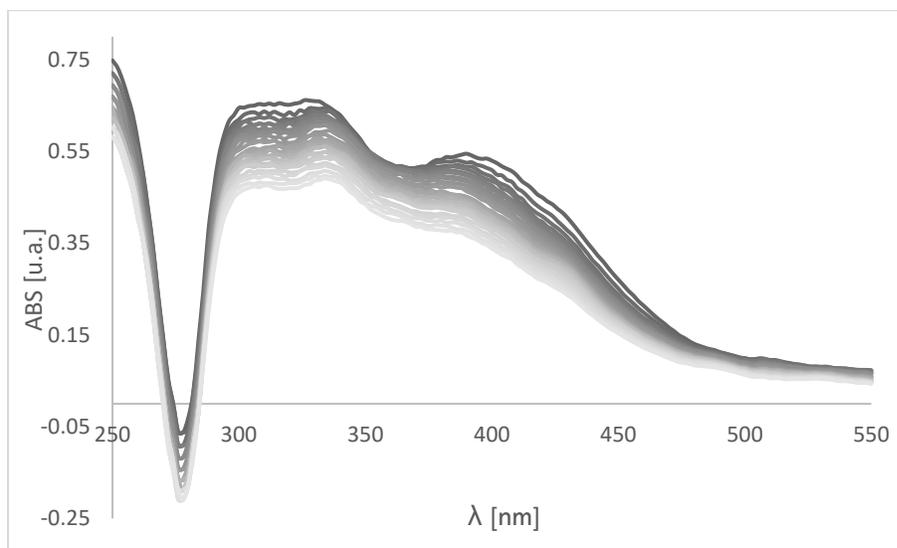


Figura 27. Espectro de absorción de titulación supramolecular del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Pirogalol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para graficar y analizar la isoterma de asociación se seleccionó la λ de 428 nm (Figura 28), después del tratamiento antes descrito se determinó que la estequiometría de asociación de la reacción de asociación entre el complejo (III) y el pirogalol es de 1:4 (H:G).

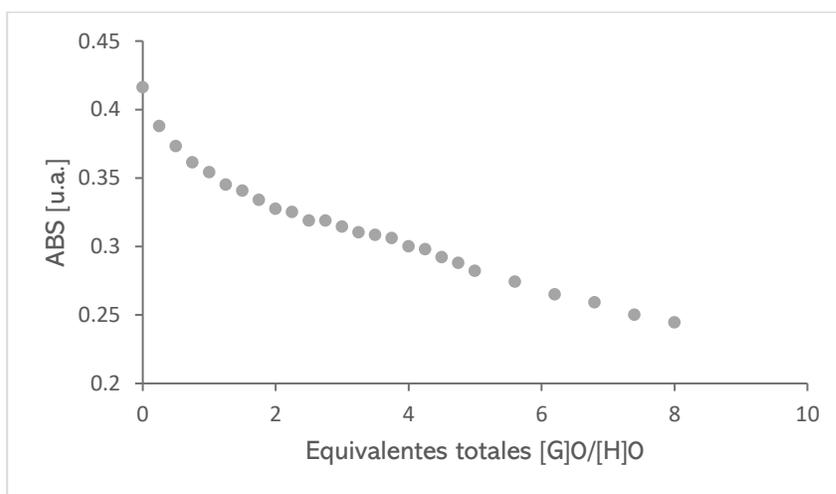


Figura 28. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Pirogalol, a una longitud de onda seleccionada de 428 nm.

A partir de la estequiometría de asociación 1:4 (H:G) obtenida y tomando en cuenta la estructura tanto del complejo (III) como del Pirogalol se propone,

como se muestra en la Figura 29, que interactúa a través de uno de los oxígenos de un grupo hidroxilo quedando los otros dos hidroxilos libres.

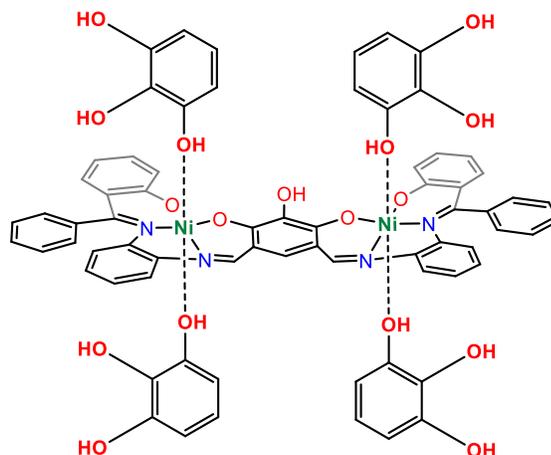


Figura 29. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y Pirogalol

Cambiando al complejo Bis-Ni-Salfen (III) por el nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) se graficaron y analizaron sus espectros de absorción en el intervalo del UV-Vis antes mencionado (Figura 30). Al igual que con el complejo se observa un efecto hipocrómico a lo largo del intervalo del UV-Vis, lo que nos demuestra la interacción entre el nanomaterial derivado de EOGO (H) y el Pirogalol (G); la λ_{\max} es de 0.8817 nm.

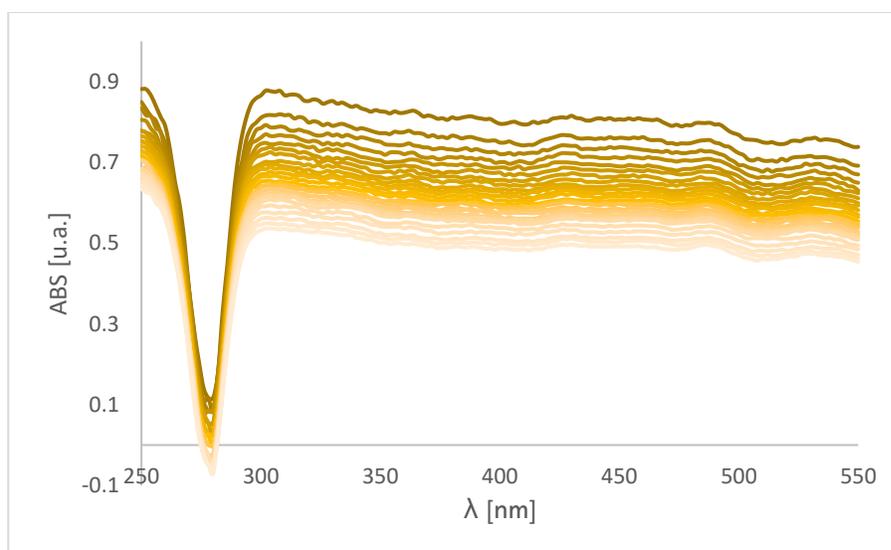


Figura 30. Espectro de absorción de titulación supramolecular del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Pirogalol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

La λ seleccionada para graficar y analizar el isoterma de asociación es de 400 nm (Figura 31). Después del tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación entre el nanomaterial (V) y el Pirogalol es, al igual que en el caso del complejo, 1:4 (H:G).

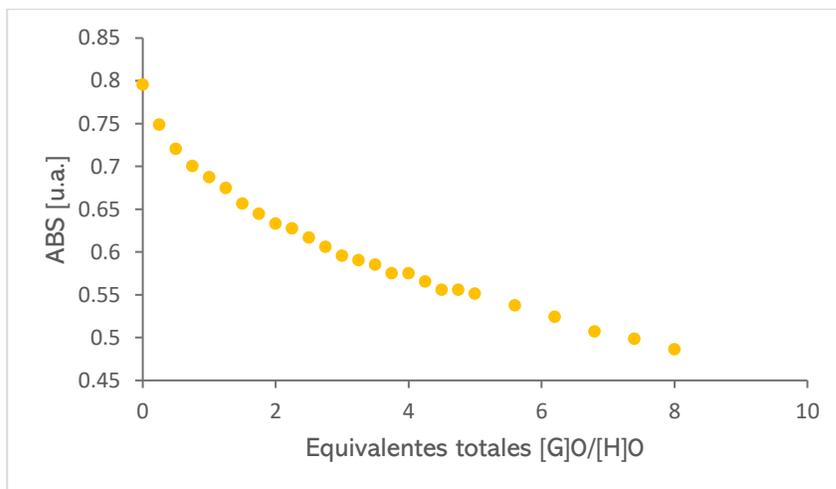


Figura 31. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con Pirogalol, a una longitud de onda seleccionada de 400 nm.

En ambos casos la estequiometría de asociación obtenida fue de 1:4 (H:G), por lo que el pirogalol fue capaz de interaccionar con los centros metálicos de Níquel presentes tanto en el nanomaterial (V), como en el complejo (III) por los sitios axiales.

4.3.6. Floroglucinol como titulante

Empleando Floroglucinol como G y siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de Floroglucinol. Analizando los espectros de absorción (Figura 32) se observó el efecto hipocrómico a lo largo de todo el intervalo lo que demuestra la interacción entre Floroglucinol y el complejo Bis-Ni-Salfen (III). La λ_{\max} es de 1.0705 nm.

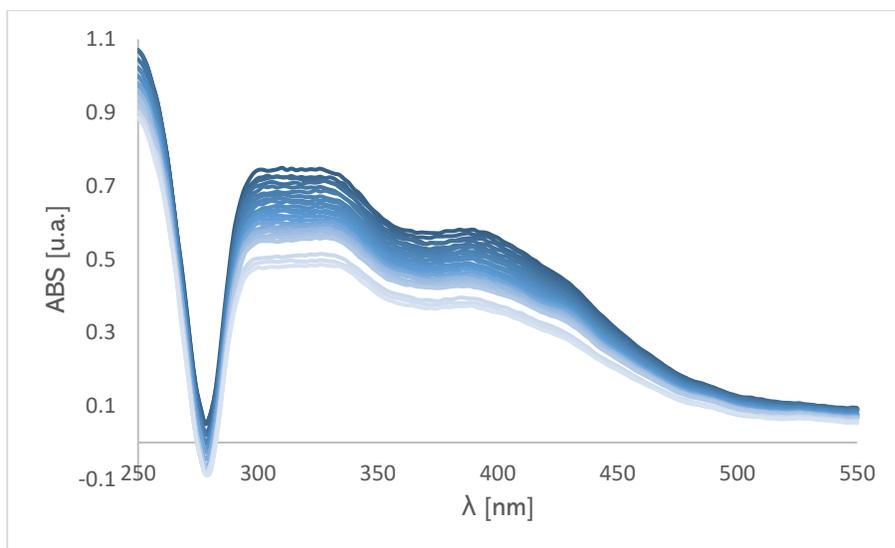


Figura 32. Espectro de absorción de titulación supramolecular del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Floroglucinol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para determinar la estequiometría de asociación entre el complejo (III) y florglucinol se seleccionó una λ de 418 nm (Figura 33). Después de llevar a cabo el tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación de la reacción de asociación entre el complejo (III) y Floroglucinol es de 1:4 (H:G).

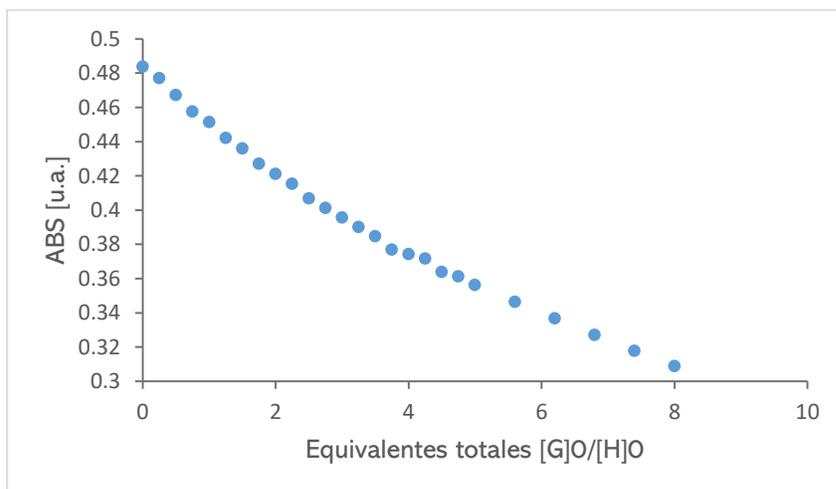


Figura 33. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con Floroglucinol, a una longitud de onda seleccionada de 418 nm.

A partir de la estequiometría de asociación 1:4 (H:G) obtenida y tomando en cuenta la estructura tanto del complejo (III) como del Floroglucinol se

propone, como se muestra en la Figura 34, que el Pirogalol (G) interacciona a través de uno de sus grupos hidroxilo con los centros metálicos de Níquel, en los sitios axiales.

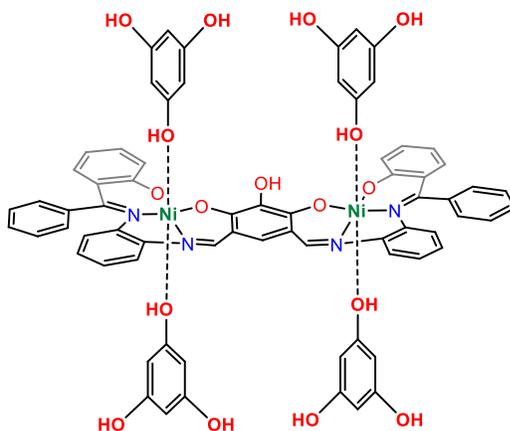


Figura 34. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y Floroglucinol

Cambiando al complejo Bis-Ni-Salfen (III) por el nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) se graficaron y analizaron sus espectros de absorción en el intervalo del UV-Vis antes mencionado (Figura 35). Al igual que con el complejo se observa un efecto hipocrómico a lo largo del intervalo del UV-Vis, lo que nos señala la interacción entre el nanomaterial derivado de EOGO (H) y el Resorcinol (G); la λ_{\max} es de 0.9240 nm.

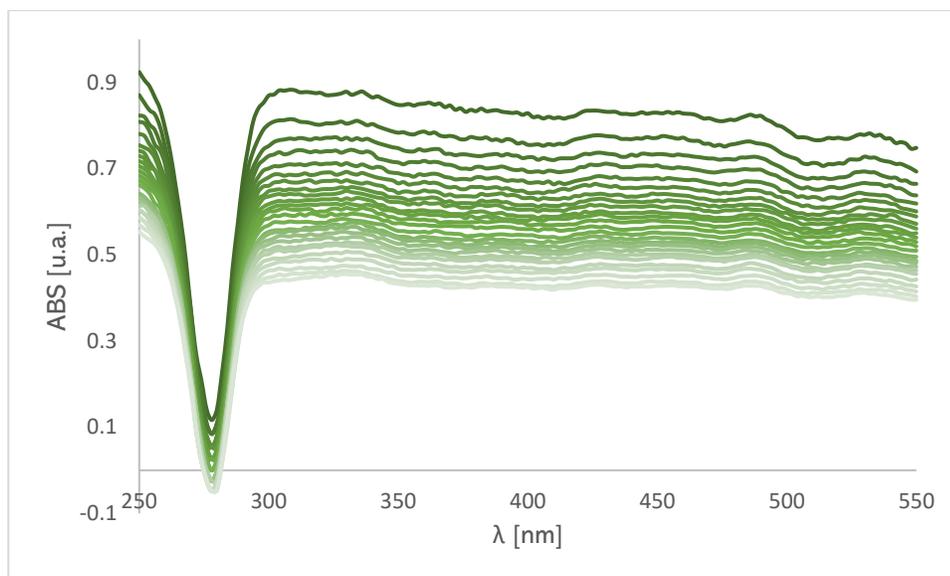


Figura 35. Espectro de absorción de titulación supramolecular del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGI (V) con Floroglucinol, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para determinar la estequiometría de asociación entre el nanomaterial (V) y Floroglucinol se seleccionó una λ de 508 nm (Figura 33). Después de llevar a cabo el tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación entre el nanomaterial y Floroglucinol es de 1:4 (H:G).

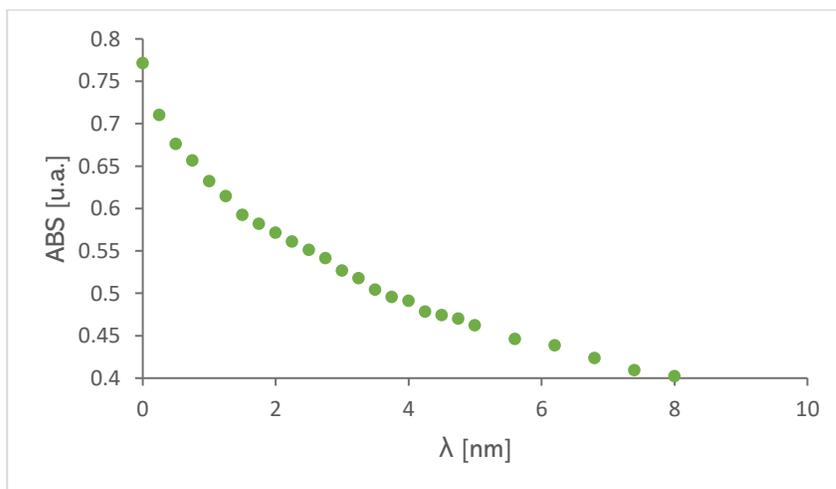


Figura 36. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGI (V) con Floroglucinol, a una longitud de onda seleccionada de 508 nm.

En ambos casos la estequiometría de asociación obtenida fue de 1:4 (H:G), por lo que el Floroglucinol fue capaz de interactuar con los centros

metálicos de Níquel presentes tanto en el nanomaterial (V), como en el complejo (III) por los sitios axiales.

4.3.7. BPA como titulante

Empleando BPA como G y siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de BPA. Analizando los espectros de absorción graficados (Figura 37) se observó un efecto hipocrómico a lo largo de todo el rango, lo que demuestra la interacción entre el BPA y el complejo Bis-Ni-Salfen (III). La λ_{\max} es de 1.0629 nm.

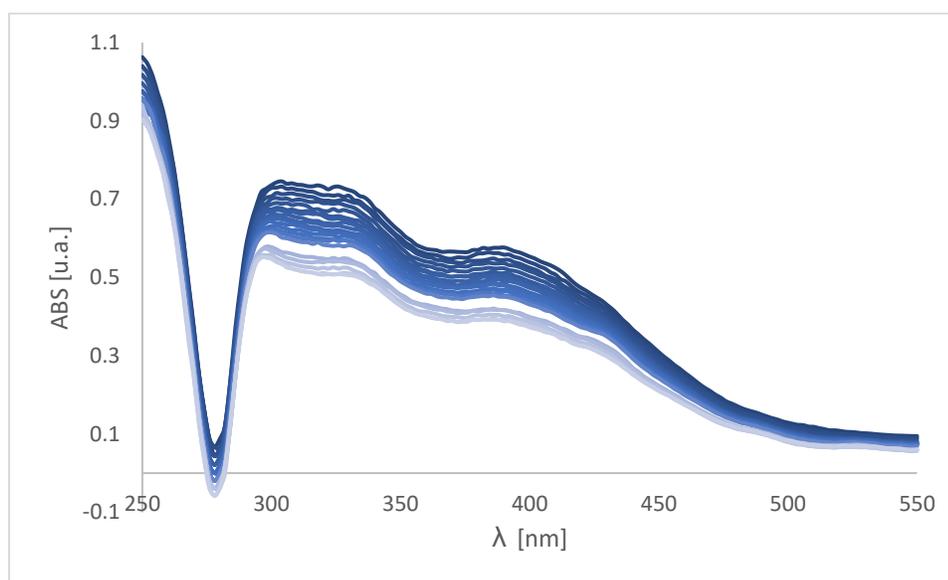


Figura 37. Espectro de absorción de titulación supramolecular del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con BPA, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

A partir de los datos obtenidos de los espectros de absorción se seleccionó una λ de 412 nm para obtener su isoterma de asociación (Figura 38). Después de llevar a cabo el tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación entre BPA y III es de 1:4 (H:G).

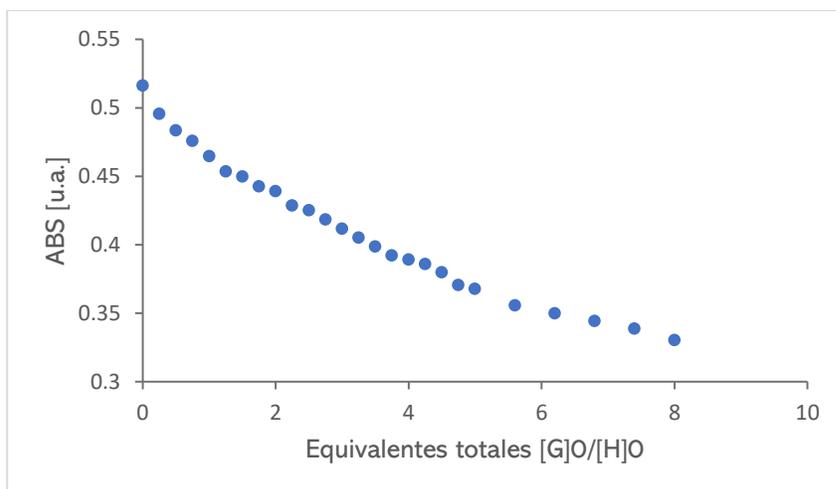


Figura 38. Isoterma de asociación correspondiente a la titulación del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con BPA, a una longitud de onda seleccionada de 412 nm.

A partir de la estequiometría de asociación obtenida (1:4), tomando en cuenta la estructura del complejo, la geometría de los centros metálicos del complejo (III) y la estructura del BPA, se propone que, como se muestra en la figura 39, 4 moléculas de BPA interactúan con los centros metálicos del complejo (III) solamente por uno de sus grupos hidroxilo presentes.

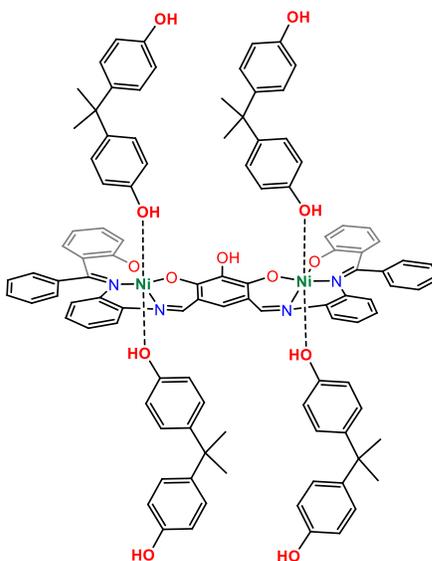


Figura 39. Propuesta de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y BPA

Ahora empleando al nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) se graficaron y analizaron los espectros de absorción en el intervalo del UV-Vis antes mencionado (Figura 40). Al igual que con el complejo se observa un efecto

hipocrómico a lo largo del intervalo del UV-Vis, lo que nos señala la interacción entre el nanomaterial derivado de EOGO (H) y el Resorcinol (G); la λ_{\max} es de 0.8386 nm.

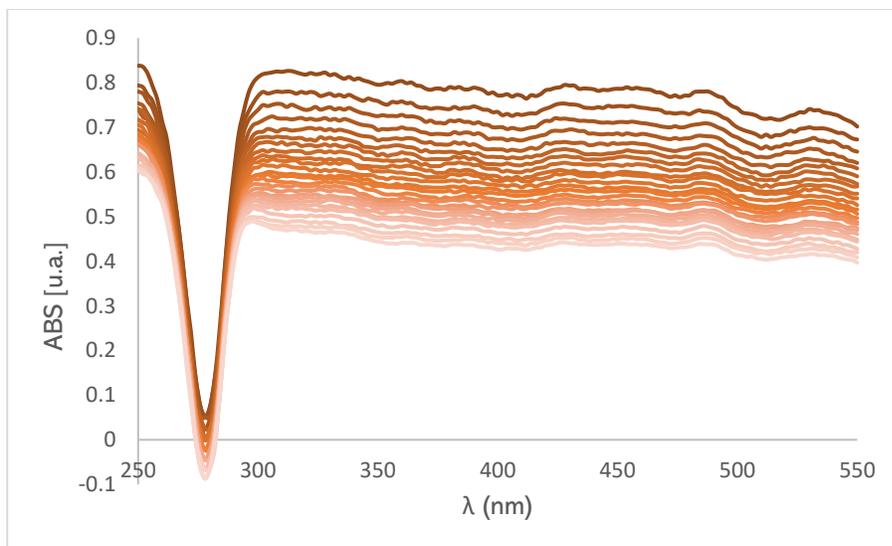


Figura 40. Espectro de absorción de titulación supramolecular del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con BPA, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para el análisis de la isoterma de asociación se seleccionó la λ de 346 nm (Figura 41), después de llevar a cabo el tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación es de 1:4 (H:G).

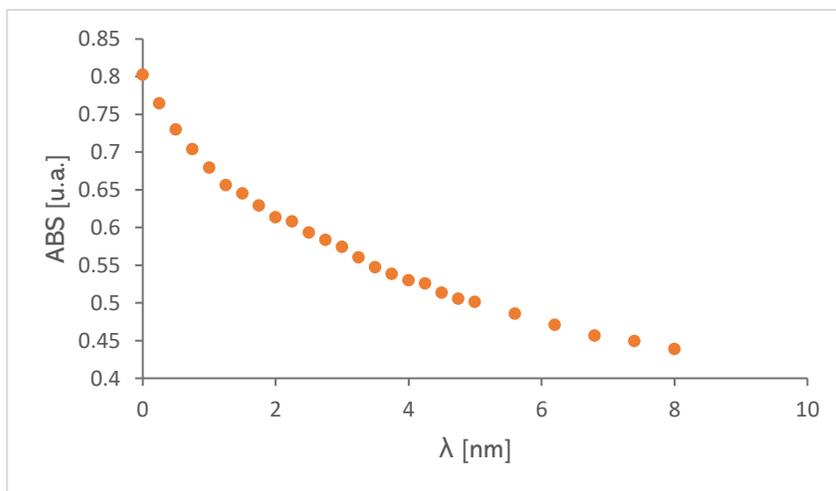


Figura 41. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con BPA, a una longitud de onda seleccionada de 436 nm.

A partir de los resultados obtenidos de los estudios supramoleculares realizados al complejo (III) y a su nanomaterial derivado (V) con BPA, se encontró que en ambos casos la estequiometría de absorción es de 1:4, lo que nos indica que las moléculas de BPA interaccionan con los centros metálicos de Níquel presentes en el complejo (III) y el nanomaterial (V) en los sitios axiales disponibles.

4.3.8. TA como titulante

Por último, se empleó TA como G y siguiendo el modelo de anfitrión-huésped, se estudió el complejo Bis-Ni-Salfen (III) asignado como H. Experimentalmente se colocaron 2 mL de la disolución que contiene a H en la celda y se fue añadiendo a G, en total se añadieron un total de 8 equivalentes de TA. Analizando los espectros de absorción (Figura 42) se observó que en la zona que va de 250 nm a 280 nm se observa el efecto hipocrómico normal; en la zona que va de 280 nm a 320 nm se observa que en las primera adiciones hay un aumento en la absorbancia, pero en las últimas se observa lo contrario; en la siguiente zona (320 nm a 400 nm) se observa un efecto hipercrómico observándose un cambio en la zona de 400 nm a 410 (zona isosbética), y finalmente en la zona que va de 410 nm a 550 se observa un efecto hipocrómico, estos cambios en la absorbancia nos demuestra las interacciones entre el complejo (III) y el ácido tánico, en este caso, al tener el TA una mayor cantidad de anillos aromáticos en su estructura la absorbancia podría aumentar. La λ_{\max} es de 1.3260 nm.

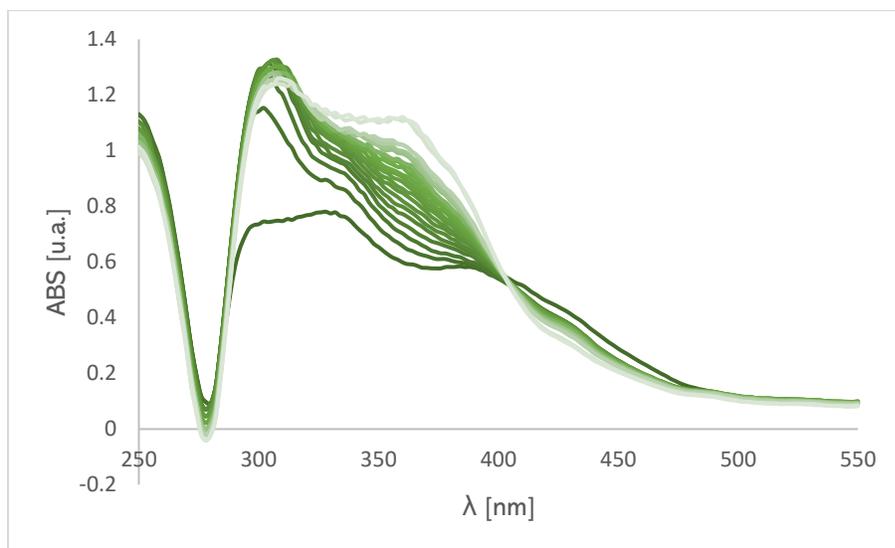


Figura 42. Espectro de absorción de titulación supramolecular del Complejo Bis-Ni-Salfen (III) con TA, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

La λ seleccionada para graficar y analizar la isoterma de asociación es 352 nm (Figura 43). Después de realizar el tratamiento antes mencionado, se determinó que la estequiometría de asociación es de 1:4 (H:G) entre el complejo y el TA.

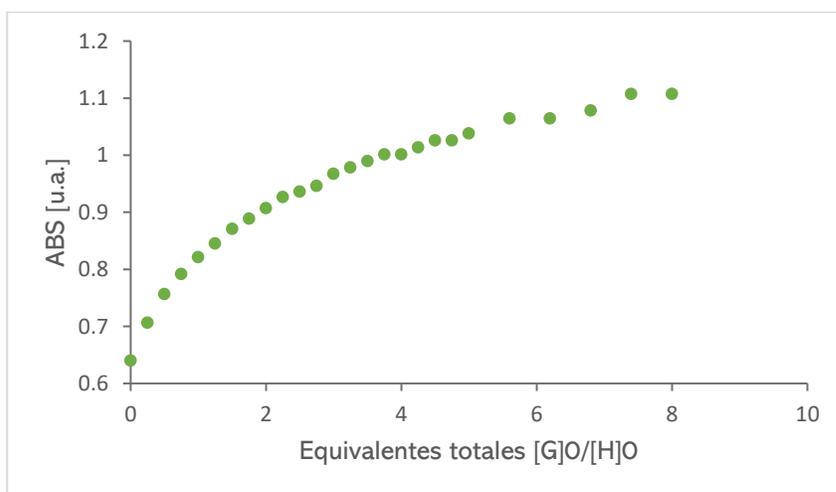


Figura 43. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del complejo Bis-Ni-Salfen (III) con TA, a una longitud de onda seleccionada de 352 nm.

A partir de la estequiometría de asociación obtenida (1:4), tomando en cuenta la estructura del complejo, la geometría de los centros metálicos del complejo (III) y, la estructura y tamaño del TA se propone que dos moléculas de TA

interaccionen con una del complejo (III), por lo que la estequiometría cambiaría a 1:2 (H:G), dando lugar a la estructura propuesta en la Figura 44.

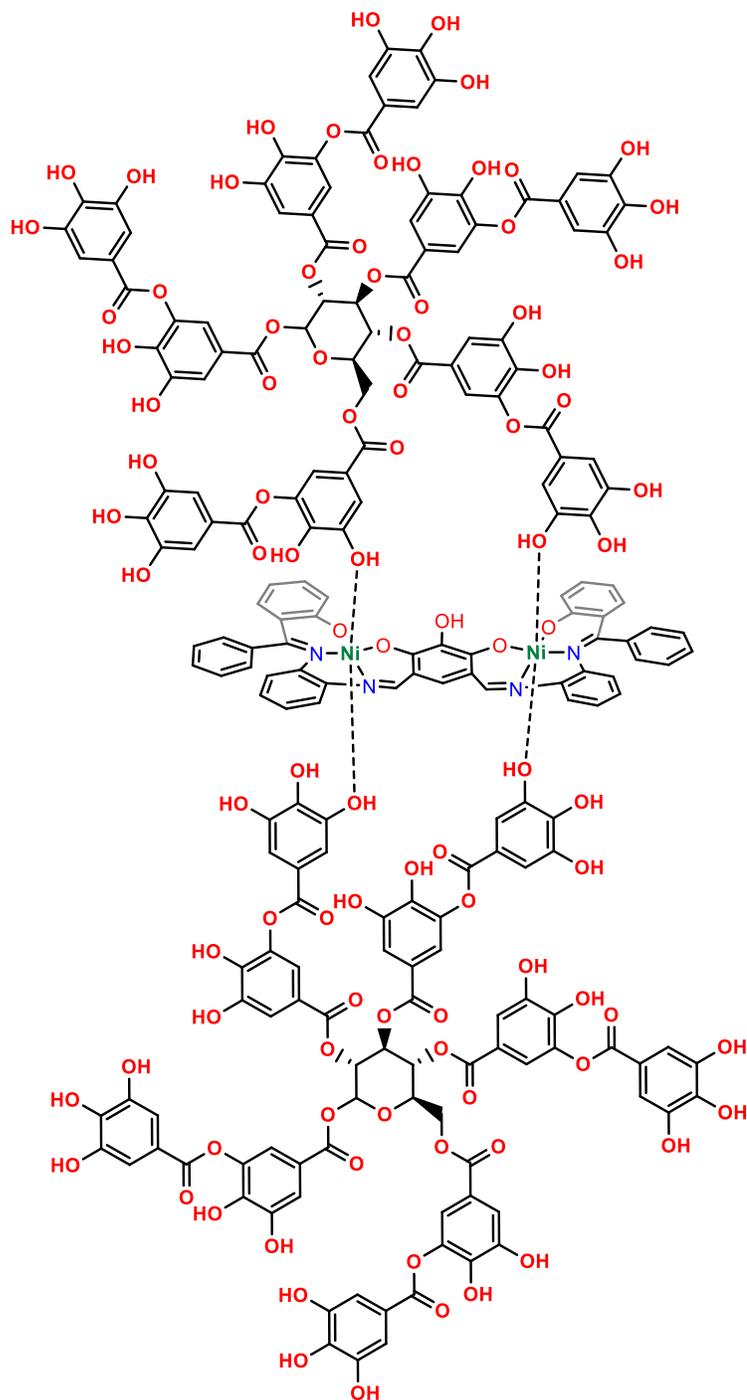


Figura 44. Propuesta dos de interacción H-G entre Bis-Ni-Salfen (III) y TA

Empleando ahora al nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) se graficaron y analizaron los espectros de absorción en el intervalo del UV-Vis antes

mencionado (Figura 40). Al igual que con el complejo se observa que en la zona que va de 250 nm a 280 nm se observa el efecto hipocrómico; en la zona que va de 280 nm a 320 nm se observa que en las primera adiciones hay un aumento en la absorbancia (efecto hiperocrómico), pero en las últimas se observa una disminución de la misma (efecto hipocrómico); en la siguiente zona (320 nm a 400 nm) se observa el efecto hiperocrómico observándose un cambio en la zona de 400 nm a 410 (zona isosbética), finalmente en la zona que va de 410 nm a 550 nm se observa un efecto hipocrómico, estos cambios en la absorbancia nos demuestra las interacciones entre el complejo y el ácido tánico, en este caso, al tener el TA una mayor cantidad de anillos aromáticos en su estructura se espera la absorbancia aumente. La λ_{\max} es de 1.4473 nm.

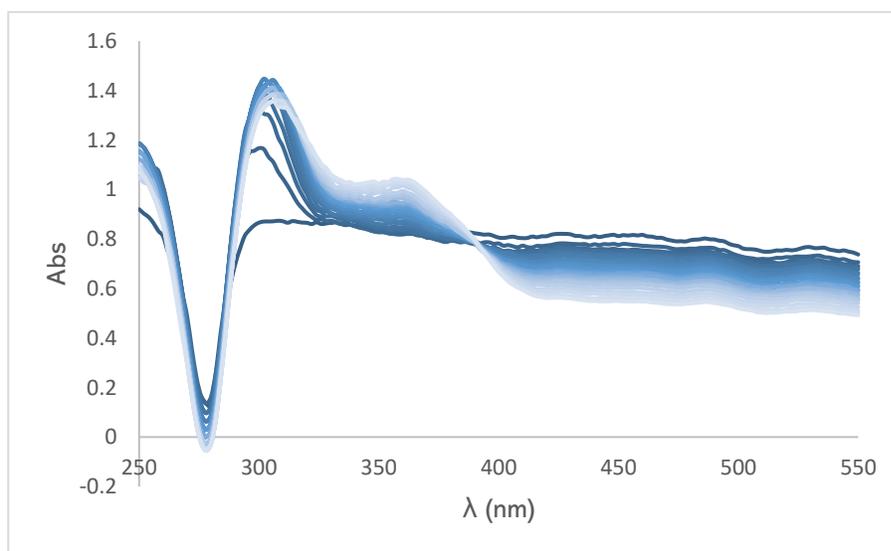


Figura 45. Espectro de absorción de titulación supramolecular del Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con TA, donde el tono más oscuro pertenece al espectro de H y el más claro corresponde al espectro de la última titulación con G.

Para el caso del nanomaterial se escogió una λ de 484 nm para graficar y analizar la isoterma de asociación (Figura 46). Después del tratamiento antes mencionado se determinó que la estequiometría de asociación del nanomaterial (V) con el TA es de 1:4 (H:G).

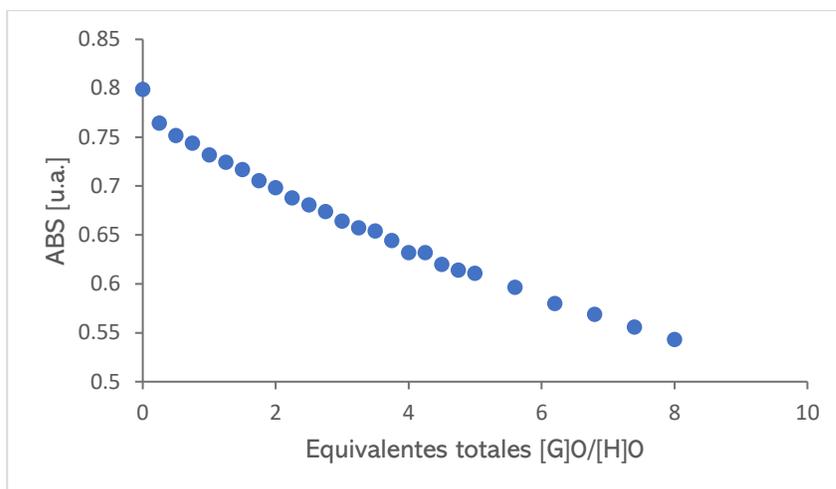


Figura 46. Isotherma de asociación correspondiente a la titulación del Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO (V) con TA, a una longitud de onda seleccionada de 484 nm.

A partir de los resultados obtenidos de los estudios supramoleculares realizados al complejo (III) y a su nanomaterial derivado (V) con TA, se encontró que para el complejo (III) la estequiometría de absorción es de 1:2 y para el nanomaterial (V) es 1:4, lo cual podría ser posible por el tamaño de H (Bis-Ni-Salfen-EOGO); lo que nos indica que las moléculas de TA interaccionan con los centros metálicos de Níquel presentes en el complejo (III) y el nanomaterial (V) en los sitios axiales disponibles a través de los grupos hidroxilo presentes en toda su estructura.

5. Conclusiones

- ⇒ Se realizó satisfactoriamente la síntesis (R=81.5%) y caracterización del complejo (III) mediante IR, espectrometría de masas.

- ⇒ Se realizó la funcionalización del EOGO con el complejo (III) de manera homogénea en el nanomaterial (V). Se caracterizó mediante IR y SEM.

- ⇒ Se realizaron las titulaciones supramoleculares empleando espectroscopía UV-Vis del complejo (III) y de su nanomaterial derivado de EOGO (V), empleando como huéspedes compuestos fenólicos.

- ⇒ Se determinó la estequiometría de asociación entre el complejo (III) con cada uno de los huéspedes.

✓ Bis-Ni-Salfen: Fenol	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: Catecol	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: Resorcinol	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: Hidroquinona	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: Pirogalol	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: Floroglucinol	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: BPA	1:4
✓ Bis-Ni-Salfen: TA	1:2

⇒ Se determinó la estequiometría de asociación entre el nanomaterial (V) con cada uno de los huéspedes.

- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: Fenol 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: Catecol 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: Resorcinol 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: Hidroquinona 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: Pirogalol 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: Floroglucinol 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: BPA 1:4
- ✓ Bis-Ni-Salfen-EOGO: TA 1:4

ANEXO

CARACTERIZACIONES 64

6. COMPLEJO BIS-NI-SALFEN..... 64

FTIR-ATR 64

7. NANOMATERIAL BIS-NI-SALFEN-EOGO..... 64

FTIR-ATR 64

TITULACIONES SUPRAMOLECULARES 65

8. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS DIFERENTES HUÉSPEDES 65

FENOL 65

CATECOL 65

RESORCINOL 66

HIDROQUINONA 66

PIROGALOL 67

FLOROGLUCINOL 67

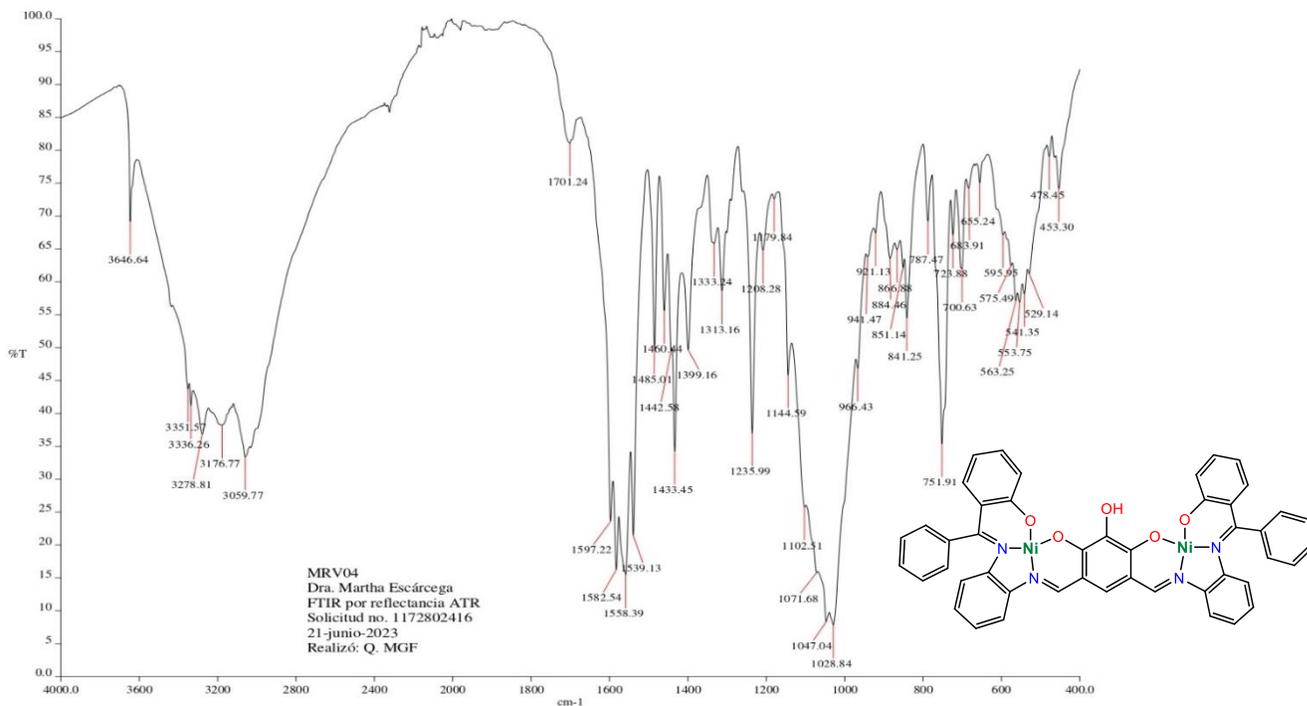
BPA 68

TA 68

CARACTERIZACIÓN

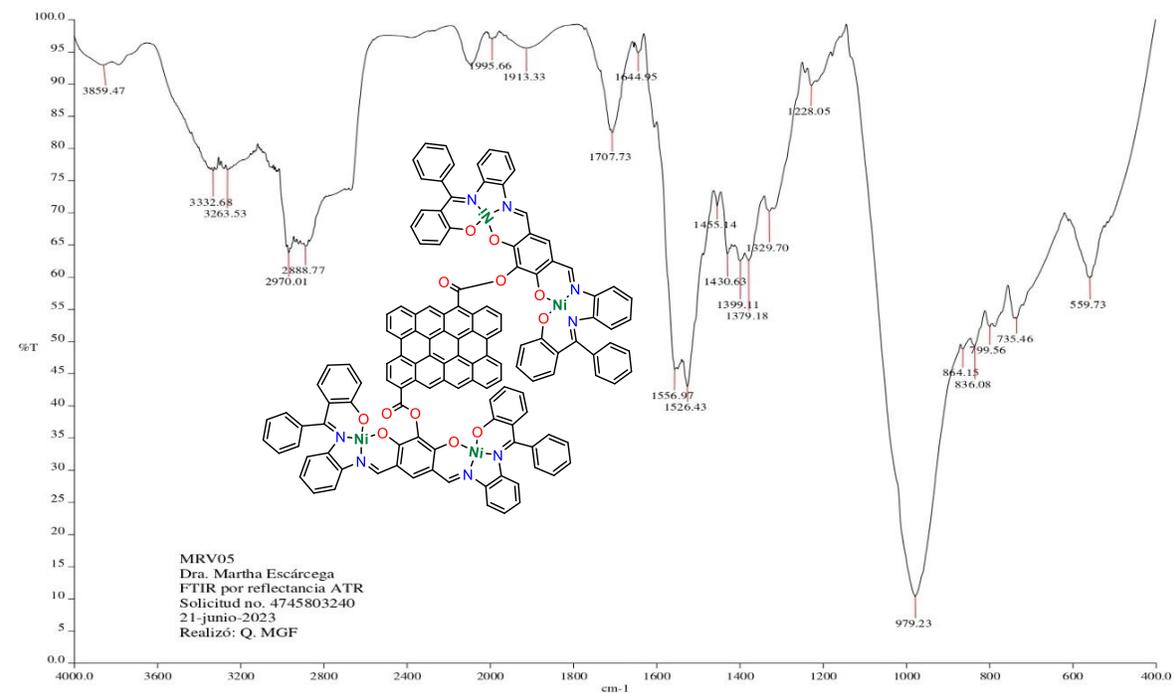
Complejo Bis-Ni-Salfen

FT-IR ATR



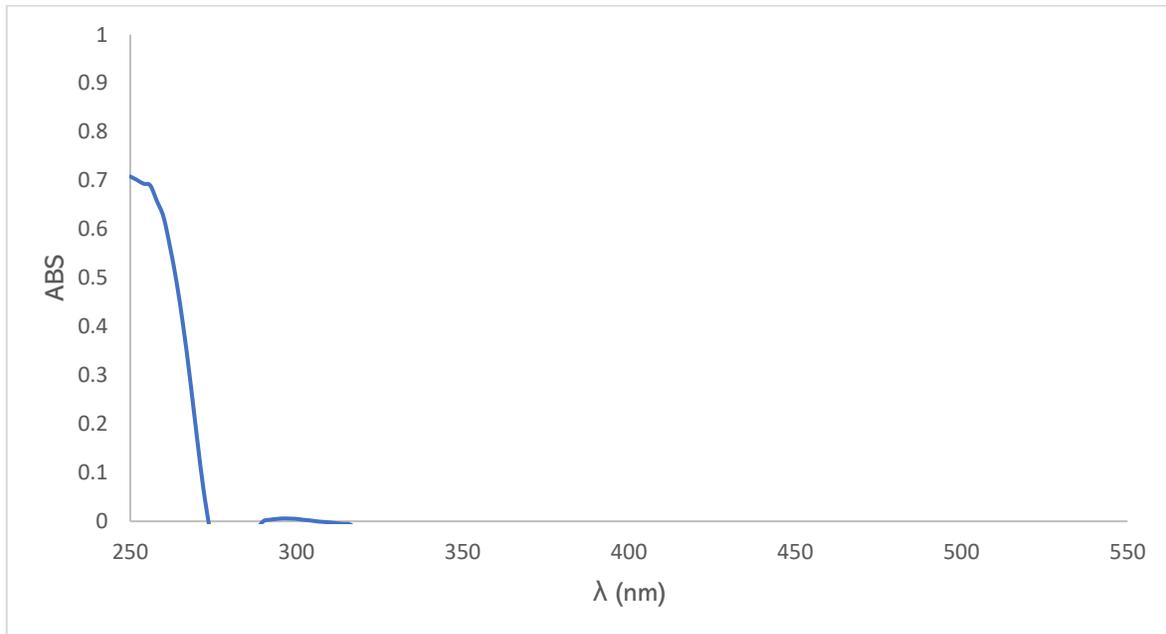
Nanomaterial Bis-Ni-Salfen-EOGO

FTIR-ATR

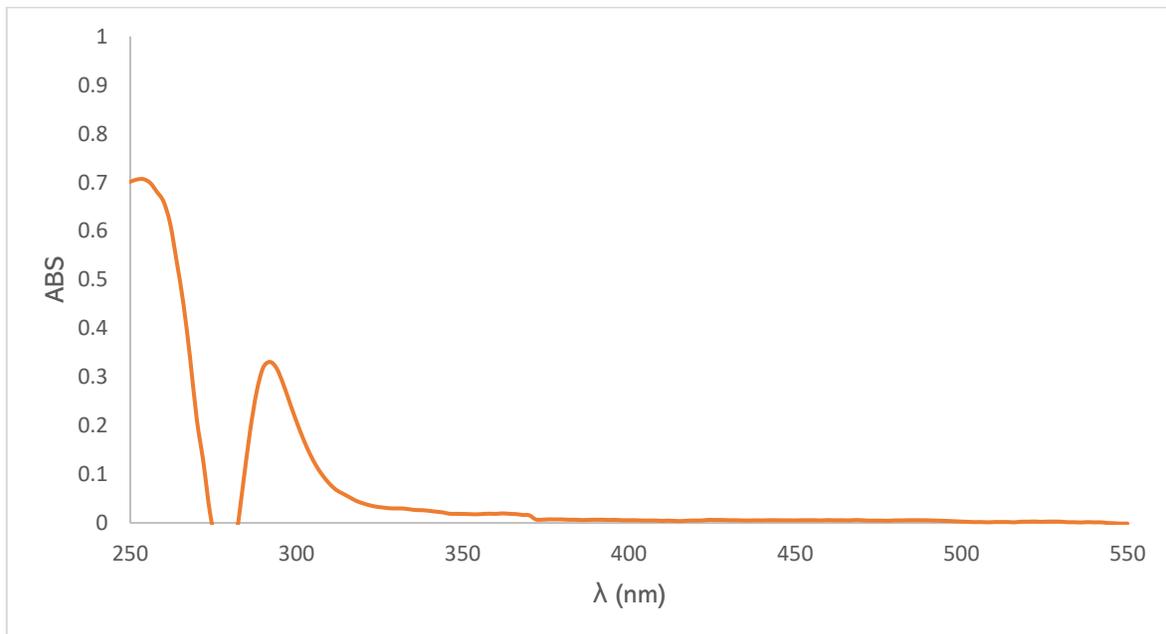


ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LOS DIFERENTES HUÉSPEDES

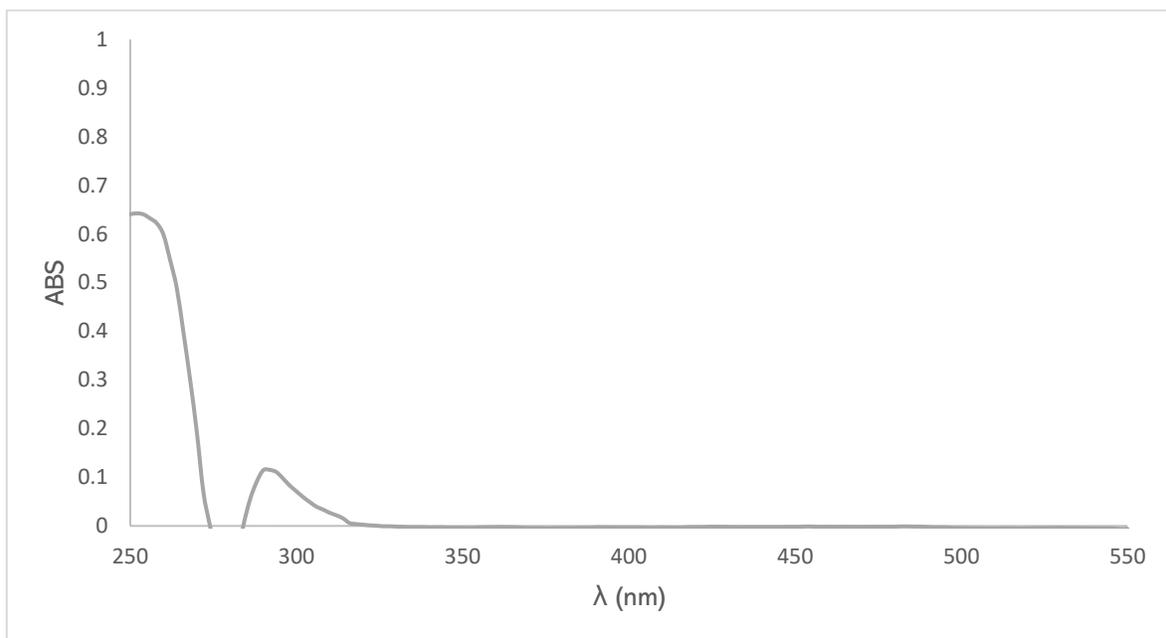
Fenol



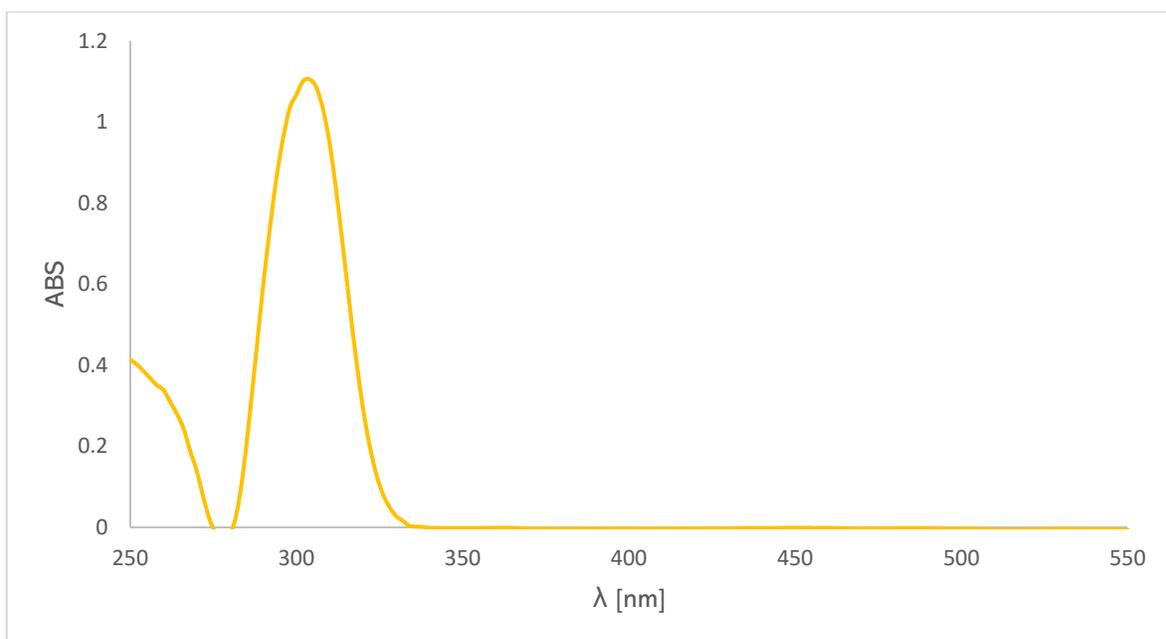
Catecol



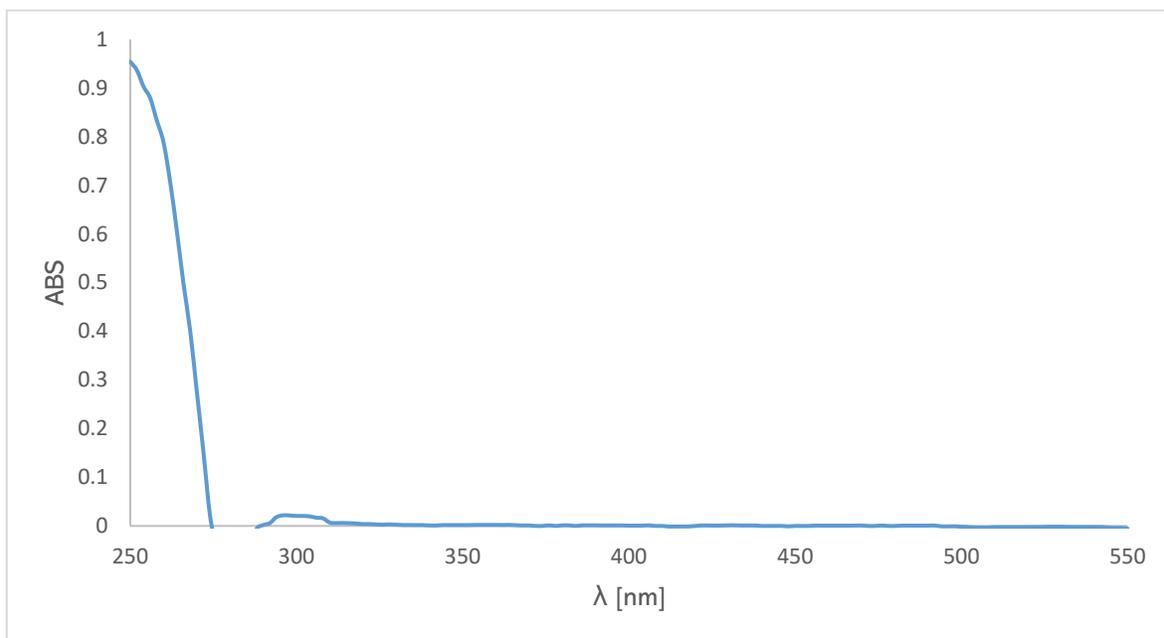
Resorcinol



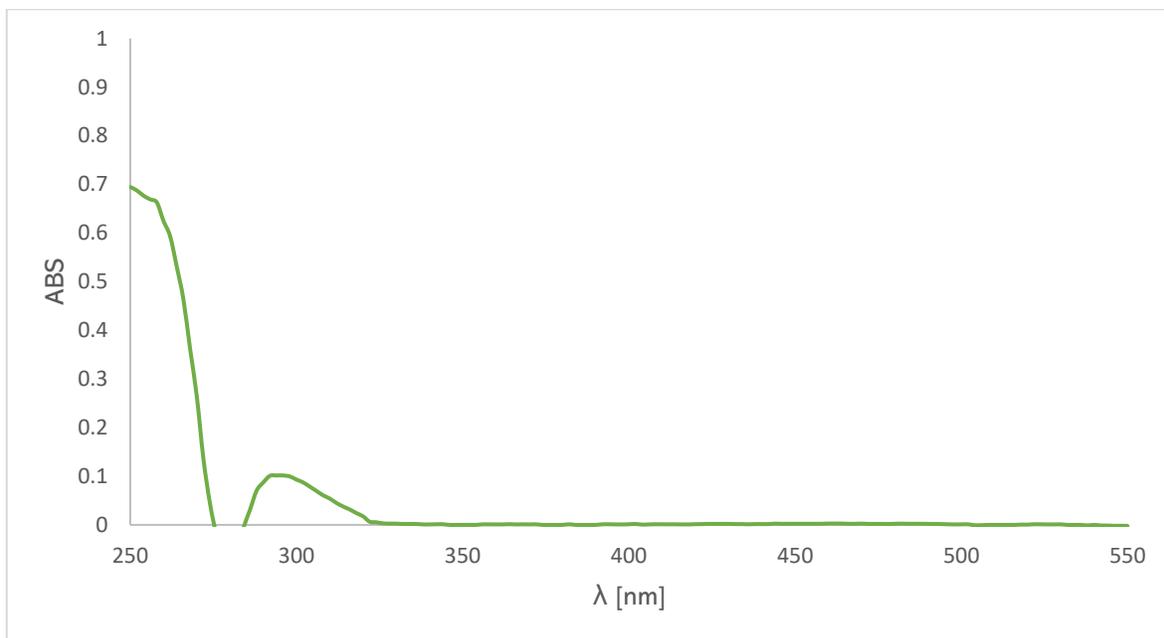
Hidroquinona



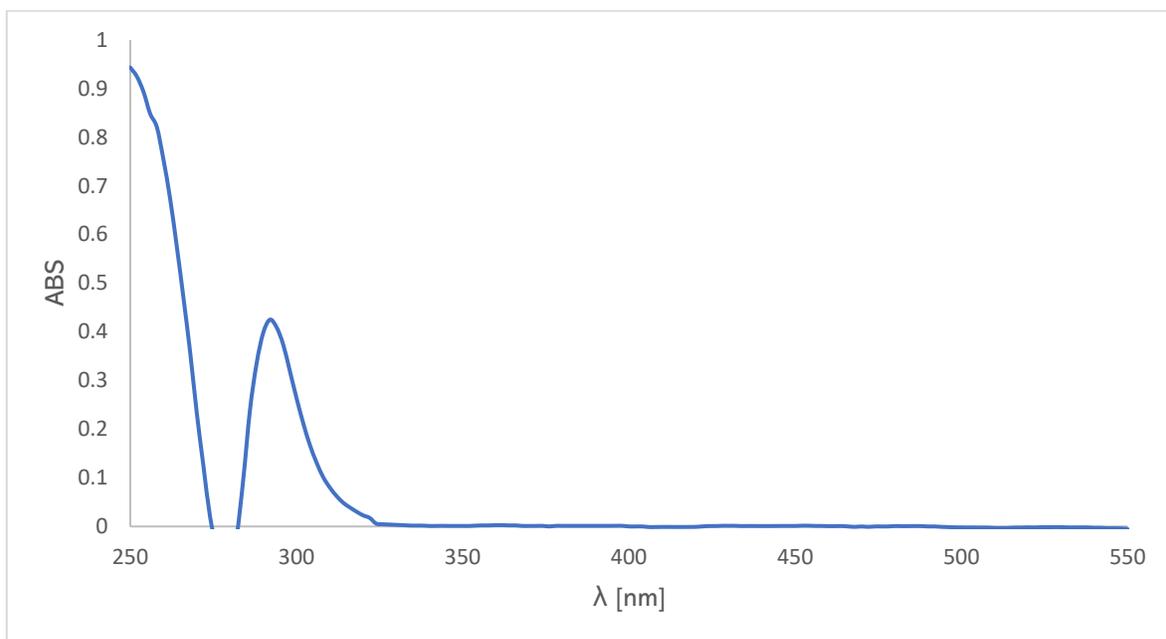
Pirogalol



Floroglucinol



BPA



TA

