



Fecha de presentación del Informe: Día 04 Mes 04 Año 2019

1. Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: 71069			
Título del proyecto: SÍNTESIS DE MÉTALO-REJILLAS MONOMETÁLICAS Y HETEROBIMETÁLICAS APARTIR DE BIS(HIDRAZONAS) Y METALES DE TRANSICIÓN			
Facultad o Instituto Académico: Ciencias Naturales y Exactas			
Departamento o Escuela: Departamento de Química			
Grupo (s) de investigación: LICAP-SYMERQO			
Entidades: N.A			
Palabras claves: Bis(hidrazonas), metal complex, molecular switches, spin crossover			
Investigadores ¹	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Manuel Chaur	6 h	6 h
Coinvestigadores	Fabio Zuluaga	4	4
	Luz Jaramillo	4	4
	Luis Echegóyen.	2	2
Otros participantes	Christian Camilo Carmona.	40	40
	Juan David Villada	40	40
	Jhoban Meneses	40	40
	Kevin Ramírez	35	35
	David Abelardo Fernández	25	25
	Norha Sanchez	40	40

¹ Todas las personas relacionadas en el informe y que participen en el proyecto deben haber suscrito el acta de propiedad intelectual de acuerdo con los formatos establecidos.

2. Resumen ejecutivo:

El desarrollo actual de dispositivos funcionales se basa en un modelo “top-down” para la miniaturización y creación de nuevos dispositivos. Si bien esta metodología ha generado un boom tecnológico, es previsible que se produzca una desaceleración en la miniaturización de la tecnología debido a la aparición de diferentes fenómenos cuánticos. Para superar esta problemática se ha planteado basar el desarrollo de materiales funcionales en el autoensamble convergente de componentes específicos (building blocks) (Bottom-up). En esta metodología diversos componentes deben ser cuidadosamente diseñados y escogidos para generar diversas estructuras.

En el desarrollo de ligandos orgánicos para la generación y autoensamble de diversas estructuras polimetálicas, el grupo funcional hidrazona ha atraído la atención de la comunidad científica debido a su fácil síntesis, estabilidad a la hidrólisis y la diversidad funcional que brinda la introducción del grupo azometino ($N=N=C$). En primer lugar, tanto el nitrógeno imino ($R_1C=N$) como el del grupo amino (NR_2) poseen un carácter nucleofílico, debido al par de electrones libre del nitrógeno, que le permite coordinarse a metales. El doble enlace $C=N$ es susceptible a cambios configuracionales (E/Z) ante estímulos como la luz (foto-isomerización) y el calor, brindándole la capacidad de funcionar como interruptor molecular. Además, el carácter ácido del fragmento amino ($N-H$) le permite mediar propiedades optoelectrónicas con los cambios de pH.

Tomando esto en cuenta, durante el desarrollo de este proyecto se sintetizaron diferentes ligandos que incluyen el grupo funcional hidrazona. Los ligandos sintetizados fueron utilizados para generar diferentes estructuras por autoensamblaje utilizando distintos cationes metálicos. Las estructuras preparadas fueron caracterizadas estructuralmente y estudiadas como interruptores moleculares.

Abstract

The development of functional materials used in most of the technological devices are made based on a “top down” approach for the miniaturization of these materials. Even if the efficiency of these methodologies has led to the

technological boom that we are today, a deceleration is expected due to the apparition of quantum phenomena that interfere with the performance of the material. To overpass this situation, a bottom up approach has been proposed in order to obtain functional materials based on the self-assembly of thoroughly design "building blocks".

Nowadays, hydrazones have been used as motif in the design of different organic building blocks for the construction of metal complex based responsive materials thanks to the multiple dynamics that can add to the complex. For example, the imine ($C=N$) double bond can be used to generate an UV light responsive configurational change; also, the N-H bond of the hydrazone moiety can be assessed as a pH responsive switch.

In the development of this project different bis(hydrazones) and a fluorescein hydrazone were synthesized in order to generate metal complexes with different structures and that can response to different physical and chemical stimuli.

3. Síntesis del proyecto:

Tema: Química de coordinación.

Objetivo general.

Sintetizar métalo-rejillas homometálicas y heterobimetálicas, a partir de bis(hidrazonas) derivadas del ácido 2-tiobarbitúrico y metales de transición.

Objetivos específicos.

- Sintetizar compuestos bis(hidrazónicos) a partir del ácido 2-tiobutírico usando distintos haluros de alquilo y distintos piridinaldehidos.
- Estudiar las propiedades fotoquímicas (termodinámicas y cinéticas) de los compuestos bis(hidrazónicos).
- Sintetizar métalo-rejillas homometálicas y heterobimetálicas usando los metales de transición Fe(II), Co(II), Mn (II), Cu(II) y Ni(II)
- Caracterizar las métalo-rejillas obtenidas a través de resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H , ^{13}C , 2D), FT-IR, UV-Vis y Rayos X complementadas con cálculos teóricos a nivel DFT.
- Estudiar las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de las rejillas

homometálicas y heterobimetálicas sintetizadas.

Metodología.

Síntesis de la 2-(4-butilfenil)-4,6-dihidracinilpirimidina (6): Se calentó 101.2 mg de 2-(4-butilfenil)-4,6-dicloropirimidina (0.36 mmol) a reflujo de hidracina monohidrato (1.0 mL, 20.6 mmol), durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Una vez terminada la reacción se realizaron lavados con tolueno y se eliminó el residuo de hidracina a presión reducida. El sólido beige obtenido se lavó con dietil éter y se secó durante 15 minutos a 60 °C. Rendimiento del 96 %. RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 8.18 (2H, d, J=8 Hz, H8), 7.55 (2H, s, H15), 7.24 (2H, d, J=12 Hz, H9), 5.98 (1H, s, H5), 3.18 (4H, s, H16), 2.64 (2H, t, H11), 1.62-1.54 (2H, q, H12), 1.37-1.28 (2H, m, H13), 0.93-0.89 (3H, t, H14). RMN-¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 128.2, 128.0, 35.2, 33.5, 22.3, 14.3.

Síntesis de la (E,E)-piridin-2-carboxaldehído-[2-(4-butilfenil)-4,6-diil]pirimidina bis(hidrazona) (7): Una solución de la bis(hidracina) **7** (90.6 mg, 0.333 mmol) y 2-piridincarboxaldehído (0.07 mL, 0.736 mmol) se calentó a reflujo de etanol (3.0 mL) durante 8 horas bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Luego se realizaron lavados con acetonitrilo y se retiró a presión reducida. El sólido obtenido fue recrystalizado en etanol con un rendimiento del 78 %. P.f.: 241-242 °C. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8.97 (2H, s, H15), 8.66-8.65 (2H, d, J=1 Hz, H22), 8.27-8.24 (2H, d, J=8 Hz, H8), 8.13-8.11 (2H, d, J=8 Hz, H19), 7.96 (2H, s, H17), 7.83-7.79 (2H, t, H20), 7.32-7.29 (4H, H9-H21), 7.14 (1H, s, H5), 2.70-2.66 (2H, t, H11), 1.67-1.59 (2H, q, H12), 1.43-1.33 (2H, m, H13), 0.97-0.93 (3H, t, H14). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 149.5, 142.3, 136.4, 128.6, 127.9, 123.6, 120.4. Análisis elemental de C₂₆H₂₆N₈ calculado (%): C 69.31; H 5.82; N 24.87. Encontrado (%): C 68.43; H 5.68; N 23.86.

Síntesis de la 2-(heptiltio)-6-hidroxipirimidin-4(3H)-ona (1a): 0.1 mL de trietilamina (0.72 mmol), se adicionó a una solución de ácido tiobarbitúrico en metanol (0.100 g, 0.694 mmol). Esta mezcla se dejó agitar por 20 minutos. Luego se adicionó 0.12 mL de n-yodoheptano (0.694 mL) y la mezcla se agito a reflujo por 5h. pasado el tiempo de reacción el compuesto **1a** se hizo precipitar por la adición de agua fría, filtrado y secado con un rendimiento de 85%. RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): 5.10 (s, 1H); 3.10 (t, J = 7.4 Hz, 2H); 1.61 (q, J = 7.2 Hz, 2H); 1.35-1.24 (m, 8H); 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H). RMN-¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆): 85.3; 30.9; 29.3; 28.5; 28.0; 27.8; 21.8; 13.7.

Síntesis de la 4,6-dicloro-2-heptiltiopirimidina (2a): el compuesto **1a** (0.100 g, 0.41 mmol) se adiciono con atmosfera inerte a 2 mL de POCl₃. La solución se mantuvo en reflujo por 8 horas generando un cambio en la coloración de amarillo a café oscuro. Pasado el tiempo de reacción el crudo se purifico mediante extracciones con acetato de

etilo y carbonato de sodio. La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro, Filtrada y concentrada por evaporación a presión reducida. Compuesto **2a** fue purificado mediante cromatografía en columna usando una fase móvil de hexano acetato de etilo (10%) con un rendimiento del 80%. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.02 (s, 1H); 3.15 (t, J = 7.4 Hz, 2H); 1.73 (q, J = 7.2 Hz, 2H); 1.45–1.30 (m, 8H); 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 174.4; 161.3; 115.7; 31.4; 31.6; 28.8; 28.7; 28.6; 22.6; 14.0. Análisis elemental (%) calculated for C₁₁H₁₆Cl₂N₂S: C 47.32; H 5.78; N 10.03; found: C 47.34; H 5.80; N 10.09.

Síntesis de la 4,6-bishidrazino-2-heptiltiopirimidina (3a): El compuesto **2a** (0.100 g, 0.36 mmol) fue adicionado con un exceso de hidrazina monohidrato (0.5 mL, 10.2 mmol) y purgado con atmosfera de nitrógeno, a un balón de 1 boca sobre un baño de hielo. Esta mezcla fue dejada en reflujo por 10 h. pasado el tiempo reacción, el crudo fue enfriado a 0°C generando la precipitación de **3a**. Debido a su alta sensibilidad al oxígeno una muestra fue utilizada para la caracterización por RMN y el resto se usó de manera inmediata para la reacción siguiente. RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 7.53 (s, 2H); 5.74 (s, 1H); 4.12 (s, 2H); 2.97 (t, J = 7.2 Hz, 2H); 1.58 (q, J = 7.2 Hz, 2H); 1.37–1.27 (m, 8H); 0.87 (t, J = 6.7 Hz, 3H). RMN-¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 167.6; 165.9; 75.3; 31.4; 29.7; 28.5; 22.2; 14.1

(E,E)-piridin-2-carboxaldehído-[2-heptiltiopirimidin-4,6-diil]Bis(Hidrazona) (4a): compuesto **23** (0.100g 0.37mmol) se adiciona a una solución de 2-piridincarboxaldehído (0.07mL, 0.76mmol) en metanol. La mezcla fue calentada a 50°C hasta disolución de **3a** y dejada en agitación por 6 horas. Pasadas las 6 horas el compuesto **4a** fue precipitado utilizando acetonitrilo frío. **4a** fue obtenido mediante filtración al vacío como un polvo de color blanco con un rendimiento del 90%. P.f = 167-169 °C. RMN-¹H (400 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 8.52 (d, J = 4.7 Hz, 2H); 8.08 (d, J = 7.8 Hz, 2H); 8.04 (s, 2H); 7.90 (m, 2H); 7.37 (m, 2H); 6.82 (s, 1H); 3.10 (t, J = 7.4 Hz, 2H); 1.72 (q, J = 7.2 Hz, 2H); 1.50–1.30 (m, 8H); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H). RMN-¹³C (100 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 170.5; 161.3; 153.5; 149.4; 142.3; 136.4; 123.5; 122.8; 120.3; 119.7; 80.1; 31.7; 30.7; 29.4; 28.8; 22.6; 14.1

FOTOISOMERIZACIÓN DE 4a

Soluciones de del compuesto **4a** en acetona fueron colocadas en un tubo de RMN a 20 cm de una lámpara de mercurio de 250 W e irradiado por 70 minutos. Después de los 70 minutos se muestra la presencia de tres puntos en la placa de cromatografía de capa fina. Los productos obtenidos son separados por cromatografía usando una mezcla isocrática de metanol:cloroformo (0.3%).

(E,Z)-Piridin-2-carboxaldehído-[2-heptiltiopirimidin-4,6-diil]Bis(Hidrazona) (4a) :

Después de la separación mediante cromatografía de Columna el isómero *E,Z* es obtenido con un rendimiento de 60%. P.F = 178.4-180.9 °C; RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 13.98 (s, 1H), 8.71 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 8.58 (s, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.84-7.80 (m, 1H), 7.75-7.71 (m, 1H), 7.40 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.31-7.28 (m, 2H), 7.26-7.22 (m, 1H), 6.94 (s, 1H), 3.13 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.78-1.71 (m, 2H), 1.50-1.43 (m, 2H), 1.37 – 1.24 (m, 6H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 170.6, 162.7, 161.5, 153.1, 149.4, 148.3, 141.9, 137.2, 136.5, 133.0, 124.9, 123.6, 123.2, 120.5, 79.9, 77.3, 31.9, 30.9, 29.7, 29.1, 29.0, 22.8, 14.2.

(Z,Z)– Piridin–2–carboxaldehído–[2–heptiltiopirimidin–4,6–diil]Bis(Hidrazona)(4a):

Después de la separación mediante cromatografía de Columna el isómero *E,Z* es obtenido con un rendimiento de 20%. P.F = 166.5-167.8 °C; RMN-¹H (400 MHz, Acetone-*d*₆), δ/ppm: 14.00 (s, 1H), 8.79 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 8.06-8.02 (m, 2H), 7.70 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.51-7.48 (m, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.01 (s, 1H), 3.13 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.80-1.73 (m, 2H), 1.55-1.48 (m, 2H), 1.39-1.29 (m, 6H), 0.86 (s, 3H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 153.2, 148.3, 137.2, 136.5, 124.8, 123.1, 79.7, 77.3, 31.9, 30.9, 29.8, 29.1, 29.0, 22.8, 14.2.

PREPARACIÓN DE COMPLEJOS.

Síntesis de la rejilla [Zn₄(7)₄](BF₄)₈: En un balón de 5 mL se adicionaron 20.8 mg del ligando **7** (0.046 mmol) y 2.0 mL de MeCN, luego se adicionó una solución de Zn(BF₄)₂ · 7H₂O (16.9 mg en 1 mL de MeCN), y se llevaron a reflujo durante 48 horas y agitación constante. Después se eliminó el solvente bajo presión reducida para obtener un sólido naranja, que posteriormente fue lavado con dietil éter frío y cloroformo. Finalmente fue secado durante 2 horas a 60 °C. Rendimiento del 71 %. El complejo fue recristalizado en MeCN. P.f.: >293 °C. RMN-¹H (400 MHz, MeCN-*d*₃), δ/ppm: 7.88-7.84 (2H, t), 7.77 (2H, s), 7.73-7.72 (2H, d, *J*=4 Hz), 7.56-7.54 (2H, d, *J*=8 Hz), 7.38 (1H, s), 7.26-7.23 (2H, t), 6.91 (1H, s), 6.48 (1H, s), 6.30 (1H, s), 5.44 (1H, s), 3.14-3.09 (2H, t), 2.07-1.99 (2H, q), 1.85-1.77 (2H, m), 1.31-1.28 (3H, t). Análisis elemental de C₁₀₄H₁₃₈N₃₂B₈F₃₂O₁₇Zn₄ ([Zn₄(L19)₄](BF₄)₈ 17(H₂O)) calculado (%): C 40.76; H 4.54; N 14.63. Encontrado (%): C 40.41; H 4.37; N 14.79.

Síntesis del complejo [Co(4b)₂](BF₄)₂: En un balón de 5 mL se adiciono 20.0 mg del ligando **4b** (0.036 mmol) y 2 mL de metanol. Posterior a esto se adiciono una solución de Co(BF₄)₂ (0.036 mmol) en metanol, y se llevó a agitación por 24 horas. El complejo formado se hizo precipitar con dietil éter dietílico frío y se filtró al vacío, para un rendimiento del 60%. Análisis elemental. Para (C₃₀H₄₂N₈S)₂(Co) (BF₄)₂ 8(H₂O) calculado: C 49.02, H 6.86, N 14.01, S 4.36 encontrado C 48.89, H 6.96, N: 13.96, S 4.36.

Síntesis del complejo [Fe(4b)₂](BF₄)₂: En un balón de 5 mL se adiciono 20.0 mg del

ligando **4b** (0.036 mmol) y 2 mL de metanol, posterior a esto se adiciono una solución de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ (0.036 mmol) en metanol, y se llevó a agitación por 24 horas. El complejo formado se hizo precipitar con éter dietílico frío y se filtró al vacío, para un rendimiento del 60% después de lavar el filtrado con tres porciones de éter dietílico. Análisis elemental: Para $(\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{S})_2(\text{Fe})(\text{BF}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ Calculado: C 49.12, H 6.76, N 14.01, S 4.48 encontrado C 49.09, H 6.36, N: 14.16, S 4.56.

Síntesis del complejo $[\text{Zn}(\text{4a})_2](\text{BF}_4)_2$: En un balón de 5 mL se adiciono 23 mg del isómero *E,Z* del ligando **4a** (0.051 mmol) y 2 mL de metanol, posterior a esto se adicionó una solución de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (0.024 mmol) en metanol, y se llevó a agitación por 24 horas. El complejo formado se hizo precipitar con éter dietílico frío y se filtró al vacío, para un rendimiento del 85% después de lavar el filtrado con tres porciones de éter dietílico. RMN- ^1H (400 MHz, Acetona- d_6): 14.53 (s, 2H), 8.80 (s, 2H), 8.74 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.46 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 8.16 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.09 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.54 (dd, J = 7.7, 5.0 Hz, 2H), 6.79 (s, 2H), 3.23 (dd, J = 13.8, 6.9 Hz, 2H), 3.00 – 2.71 (m, 2H), 1.67 – 1.52 (m), 1.43 – 1.24 (m), 1.26 – 1.04 (m), 0.93 – 0.69 (m). Análisis elemental para $(\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{S})_2(\text{Zn})(\text{BF}_4)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ Calculado: C 46.42, H 5.24, N 18.83, S 5.39 encontrado C 46.09, H 5.36, N: 18.86, S 5.46.

Síntesis del complejo $[\text{Co}(\text{L4a})_2](\text{PF}_6)_2$: En un balón de 5 mL se adiciono 23 mg del isómero *E,Z* del ligando **4a** (0.051 mmol) y 2 mL de metanol, posterior a esto se adicionó una solución de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.024 mmol) en metanol, y se llevó a agitación por 24 horas. El solvente fue retirado mediante evaporación a presión reducida y redissuelto en la menor cantidad posible de una mezcla agua:etanol. A esta solución se adicionó una solución saturada de KPF_6 en agua, generando la precipitación del complejo deseado. El complejo fue centrifugado 3 veces a 400 rpm. El sólido obtenido fue secado por 3 días para retirar los excesos de agua. el complejo **$[\text{Co}(\text{L4a})_2](\text{PF}_6)_2$** se obtuvo con un rendimiento del 80%. RMN- ^1H (400 MHz, Acetona- d_6): 14.18 (s, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.23 – 7.88 (m, 4H), 7.88 – 7.64 (m, 6H), 7.55 (s, 4H), 7.38 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 3.22 – 3.09 (m, 2H), 2.95 (dt, J = 13.8, 7.2 Hz, 2H), 1.67 – 1.52 (m), 1.43 – 1.24 (m), 1.26 – 1.04 (m), 0.93 – 0.69 (m). Análisis Elemental. Para $(\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{S})_2(\text{Co})(\text{PF}_6)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ Calculado: C 47.83, H 5.41, N 19.40, S 5.55 encontrado C 47.79, H 5.26, N: 18.85, S 5.26.

Resultados obtenidos.

1. Síntesis de hidrazonas y bis(hidrazonas) para la síntesis de complejos metálicos tipo rejilla y sensores.

Con el objetivo de preparar complejos metálicos de tipo rejilla una nueva ruta sintética se desarrollo con el objetivo de obtener bis(hidrazonas) las cuales pudieran tener dos centros de coordinación unidos por un grupo puente y los

cuales pudieran coordinarse a diversos cationes metálicos con numero de coordinación 6 de forma que se generara la geometría octaédrica necesaria para la formación de las estructuras de tipo rejilla.

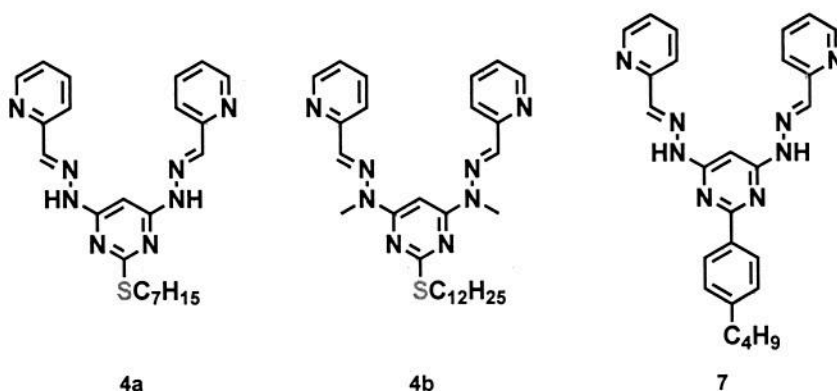


Figura 1. Hidrazonas y Bis(hidrazonas) sintetizadas para la formación de complejos tipo rejilla y sensores moleculares.

La figura 1. Muestra las estructuras sintetizadas que cumplen con las características mencionadas anteriormente. Es decir, bis(hidrazonas) las cuales poseen dos centros de coordinación unidos por el grupo puente (pirimidina central). Las hidrazonas 4a y 4b se sintetizaron siguiendo una metodología trabajada previamente en nuestro grupo de laboratorio¹ la cual fue modificada y perfeccionada durante este proyecto.

Para la síntesis de estas bis(hidrazonas) se inicia con una sustitución nucleofílica de tipo S_N2 en la que reaccionan el ácido tiobarbitúrico y el haluro de alquilo de interés. Para este proyecto se trabajó con los haluros de alquilo yodoheptano y yodododecano. en el cual se convierte en un poderoso nucleófilo en la presencia de una base. El compuesto resultante **1a** y **1b** se sometieron a una cloración utilizando $POCl_3$ la sustitución de los grupos OH por Cl genera la formación de un anillo aromático de pirimidina lo que estabiliza el producto. Los clorados **2a** y **2b** se someten a una sustitución nucleofílica aromática utilizando hidracina monohidrato en el caso del compuesto **2a** y metilhidracina en el caso de **2b** obteniendo los compuestos **3a** y **3b** estas hidracinas aromáticas son bastante inestables por lo que se deben usar inmediatamente. En este caso las hidracinas se condensaron usando 2-piridincarboxaldehído para generar las bis(hidrazonas) **4a** y **4b**. esta metodología se resume en la figura 2.

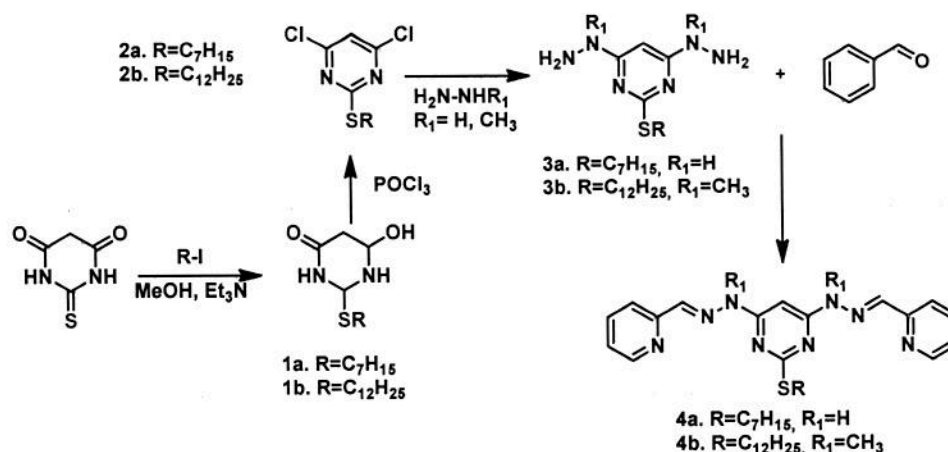


Figura 2. Síntesis de las bis(hidrazonas) 4a y 4b.

La metodología sintética reportada permite la obtención del bien estudiado grupo piridina-pirimidina-piridina que se conoce permite la obtención de estructuras de tipo rejilla y además facilita la adición de diversos grupos funcionales a través de sustituciones nucleofílicas (R y R_1) las cuales pueden ser utilizadas para modular las propiedades químicas y físicas del complejo e incluso modificar la estructura de los complejos obtenidos. En nuestro caso específico se determinó adicionar cadenas alquílicas pues los reportes de la literatura indicaban que tanto estas bis(hidrazonas) como los complejos obtenidos tenían problemas de solubilidad en solventes orgánicos comunes (cloroformo, acetona, diclorometano).²⁻⁴ las bis(hidrazonas) **4a** y **4b** presentaron buena solubilidad en cloroformo y diclorometano demostrando lo anteriormente mencionado.

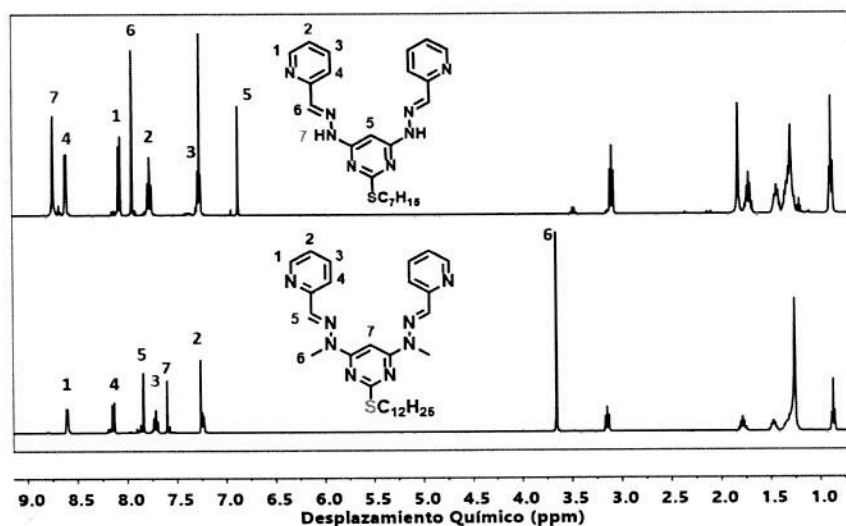


Figura 3. Espectros de RMN-¹H de 4a (arriba) y 4b (abajo) en CDCl₃ 400MHz

Las bis(hidrazonas) **4a** y **4b** fueron caracterizadas por diversos métodos espectroscópicos. En la Figura 3 se presentan el espectro de RMN-H característico de estos compuestos. Ambos muestran una señal singlete en la región aromática (7 en **4b** y 6 en **4a**) que corresponde a los carbonos imino (C=N) del enlace tipo hidrazona de igual manera se observa como diferencias la presencia de un protón a campo bajo (9.0 ppm) correspondiente al protón N-H en el compuesto **4a** y la presencia de los hidrógenos del grupo metil a 3.6 ppm correspondientes al grupo N-CH₃ en el compuesto **4b**.

Para la síntesis del compuesto **7** se utilizó una metodología diferente a la previamente reportada. Para esto se utilizó como reactivo de partido el clorado **5** (Figura 4) el cual se hizo reaccionar con hidracina monohidrato a través de una sustitución nucleofílica aromática, la dihidracino pirimidina resultante **6** se condensa con el 2-piridincarboxaldehído para obtener el compuesto **7** (ver Figura 4).

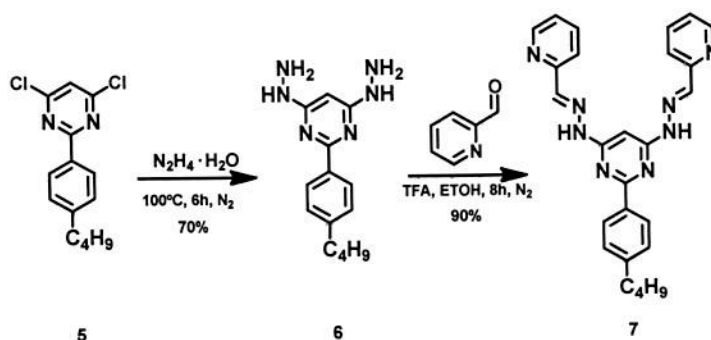


Figura 4. Síntesis de la bis(hidrazona) **7**.

La bis(hidrazona) **7** Fue caracterizada utilizando espectroscopia de resonancia magnética nuclear como se observa en la Figura 5.

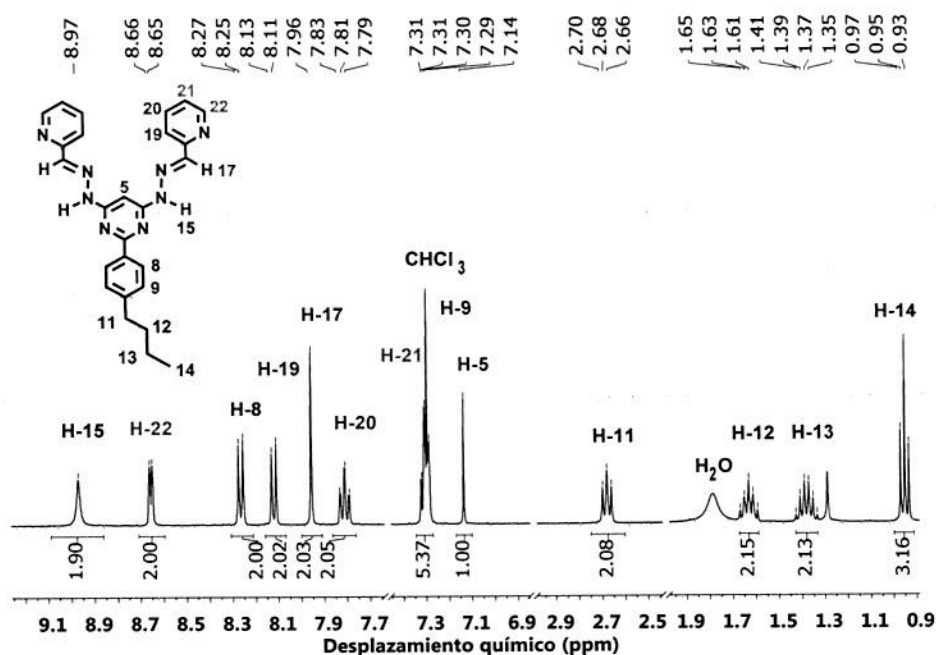


Figura 5. Espectro de RMN-¹H de la Bis(hidrazona) 7 (400MHz, CDCl₃).

2. Estudio de las propiedades fotoquímicas de las bis(hidrazonas) sintetizadas.

La literatura reporta la posibilidad de generar un cambio configuracional en el enlace imino del grupo funcional hidrazona a través de la exposición del compuesto a la luz ultravioleta.^{5,6} basándonos en esta idea y aprovechando la gran solubilidad que posee el ligando **4a** se realizaron diversos estudios que permitieran entender el proceso de Fotoisomerización que se puede llevar a cabo en estos compuestos. Para llevar a cabo estos análisis se utilizó una lámpara de mercurio capaz de emitir luz en el rango de ultravioleta. Una solución del compuesto **4a** en acetona deuterada (d₆) fue puesto frente a la lámpara y se utilizó la espectroscopia de RMN para seguir el proceso a tiempos determinados a nivel molecular. Los resultados de este proceso se muestran en la figura 6.

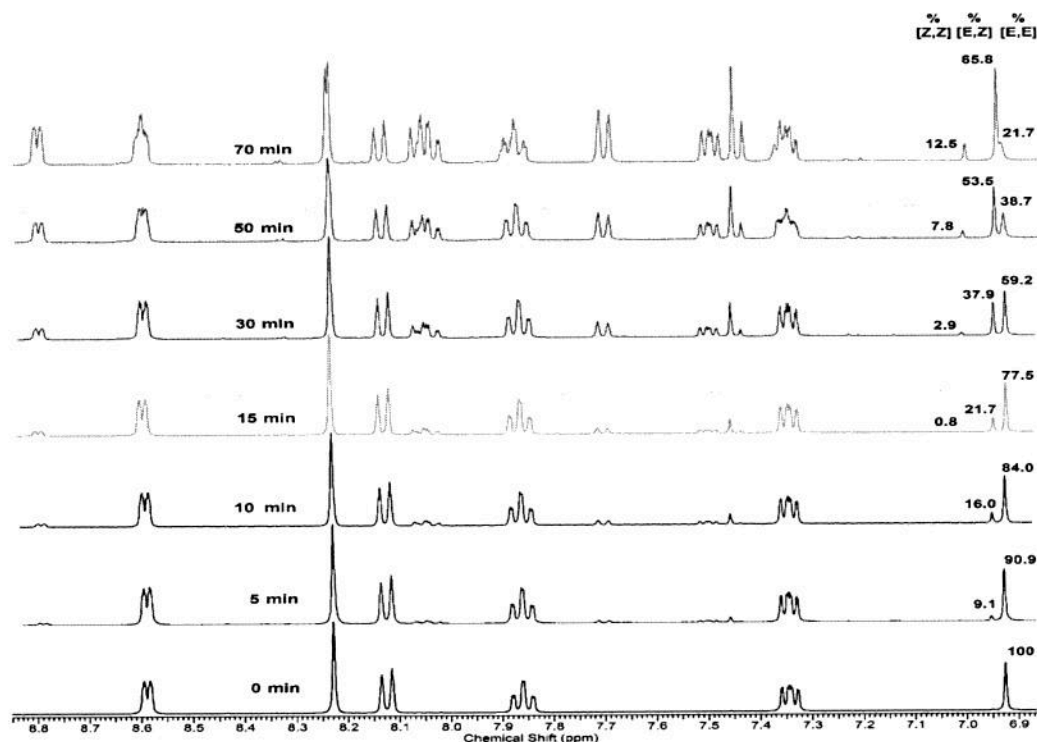


Figura 6. Esquema de isomerización de la hidrazona.

Los resultados del estudio de Fotoisomerización muestran en un inicio un aumento en el número de señales presente en el espectro de RMN-H, este comportamiento se debe a la pérdida de simetría que se genera al isomerizar uno de los enlaces $N=C$, del compuesto hidrazona. Es evidente el corrimiento de la señal singlete ubicada a 6.9 ppm que corresponde al hidrogeno del núcleo de pirimidina a medida que se da la isomerización. El movimiento de este protón ha sido reportado previamente en la literatura⁷ debido a la desprotección originada por la anisotropía de los dobles enlaces. La solución irradiada por la lampara de mercurio se dejo en reposo por varios días observando que no había mayor diferencia por lo que se puede decir que los isómeros obtenidos son bastante estables y permiten su separación. El proceso de separación se llevo acabo utilizando una columna de cromatografía debido a la diferencia en la polaridad que presentan cada uno de los isómeros. El análisis de los espectros independientes nos muestra que el compuesto **4a** se encuentra inicialmente en una configuración inicial E,E la cual gracias a la irradiación pasa a E,Z y posteriormente a Z,Z (Figura 7) los isómeros Z que deberían ser mas inestables debido al aumento de tensión estérica en este caso son estabilizados por la formación de un enlace de hidrogeno intramolecular entre el hidrogeno del grupo N-H de la hidrazona con el nitrógeno de uno o ambos anillos de piridina.

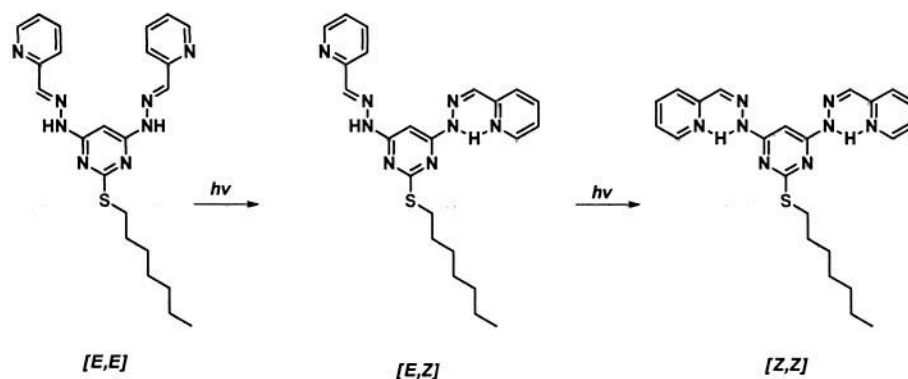


Figura 7. Esquema del posible proceso de isomerización de la bis(hidrazona) 4a.

De igual forma, el análisis individual de los espectros de RMN de cada uno de los isómeros permite determinar que el proceso de isomerización genera en mayor cantidad el isómero E,Z.

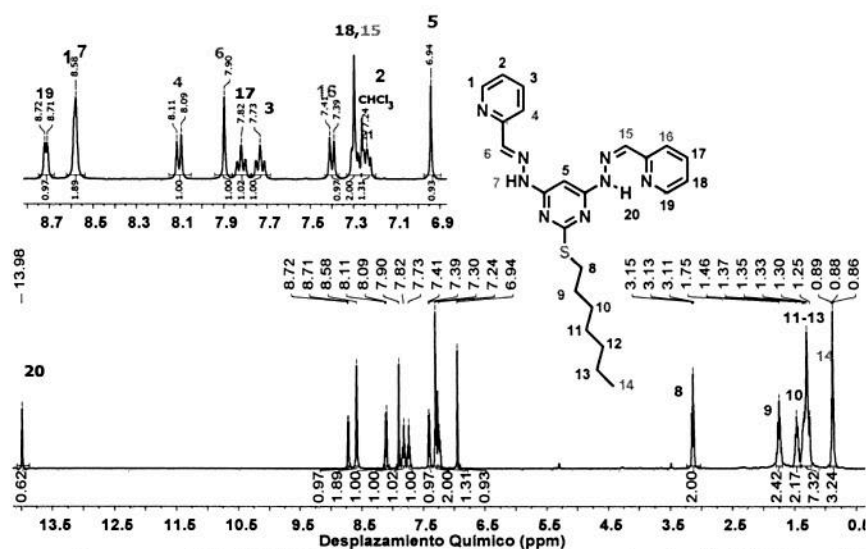


Figura 8.. Espectro RMN-¹H del isómero E,Z del ligando 4a (400MHz, CDCl₃).

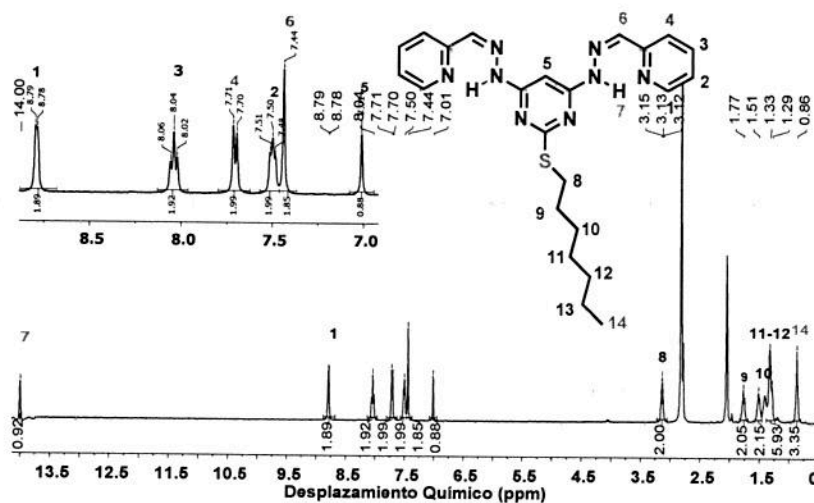


Figura 9. Espectro RMN- ^1H del isómero Z,Z del ligando 4a (400MHz, Acetona- d_6).

3. Preparación de complejos tipo rejilla homometálicos y heterobimetálica.

El ligando **5** fue utilizado para la preparación de rejillas supramoleculares usando Zn^{2+} como catión metálico. Este catión fue elegido por su naturaleza diamagnética que permite el estudio de los posibles complejos formados por RMN. Para su síntesis se utilizó $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ como sal. La importancia de la sal seleccionada está en la elección correcta del contraión. Como se mencionó en los antecedentes, el anión BF_4^{2-} posee el tamaño correcto para la estabilización de estructuras tipo rejilla, pero es demasiado pequeño para estabilizar estructuras más grandes como pentágonos u otras.⁸

La mezcla entre el ligando y la sal de Zn^{2+} se realizó por 24 horas con el fin de generar la estructura más estable termodinámicamente, usando como solvente acetonitrilo. Es importante notar que el ligando bis(hidrazónico) no fue soluble en este solvente. Sin embargo, una vez se adicionó la sal metálica, rápidamente se empezó a formar una solución de color amarillo. El compuesto obtenido, fue purificado mediante lavados con éter dietílico frío, y caracterizado por RMN- ^1H .

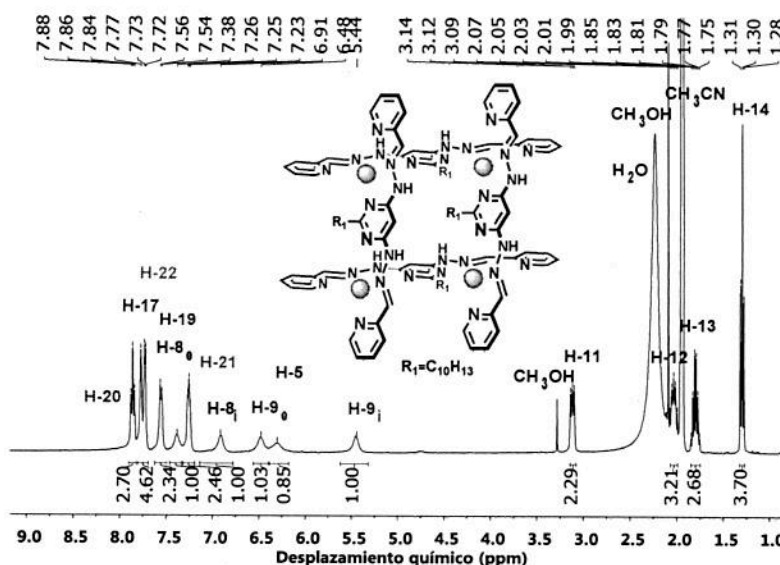


Figura 10. Espectro de RMN-¹H de la rejilla [Zn₄(7₄)](BF₄)₈ (400MHz, CD₃CN).

La Figura 10 muestra el espectro del complejo obtenido. Las señales del espectro se encuentran integradas tomando en cuenta la equivalencia de los 4 ligandos orgánicos que componen la estructura tipo rejilla. De este espectro, es visible la aparición de 4 señales de protones aromáticos que integran cada una para un protón. Estas señales han sido asignadas a los protones que constituyen el anillo fenilo unido al anillo de pirimidina del ligando orgánico. Cuando estos ligandos forman estructuras tipo rejilla, el grupo fenilo queda atrapado dentro de la estructura, razón por la cual el giro de este grupo se hace lento, más lento que el tiempo de medida del RMN- ^1H , generando la separación de las señales H9 y H8 en el espectro protónico (Ver Figura 11).^{4,9}

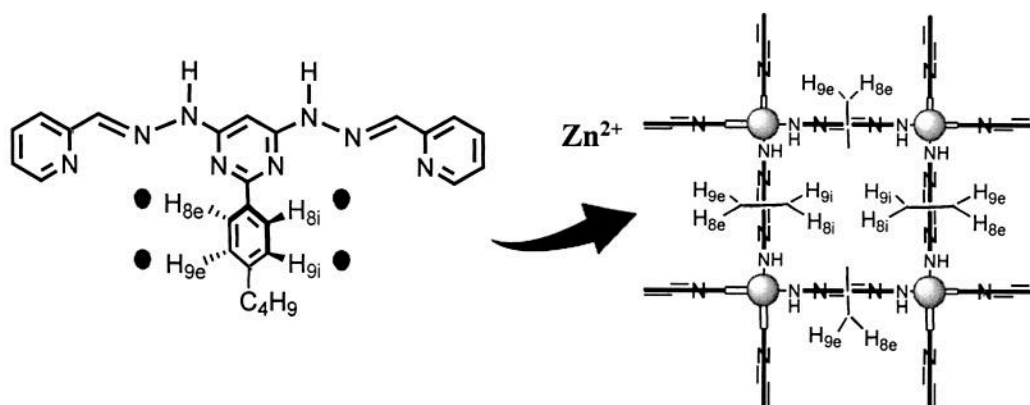


Figura 11. Representación de los protones H8 yH9 dentro de la estructura tipo rejilla.

Para confirmar la naturaleza de la separación de las señales del grupo fenilo se realizó un experimento de RMN- ^1H bidimensional COSY, este con el fin de

confirmar la correlación a tres enlaces presentes en estas nuevas señales del espectro protónico. La Figura 12, muestra efectivamente, la correlación entre las señales del grupo fenilo confirmando la formación de estructuras tipo rejilla.

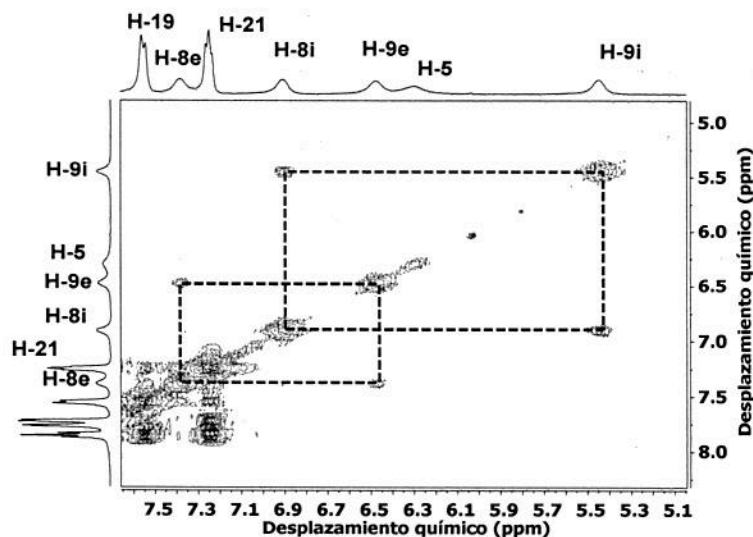


Figura 12. Espectro COSY del complejo tipo rejilla $[Zn_4(5)_4](BF_4)_8$ (400MHz, CD_3CN).

Los ligandos orgánicos **4a** y **4b** también fueron usados para la síntesis de rejillas homometálicas. Con el fin de poder estudiar posibles propiedades magnéticas como el spin cross-over se utilizaron sales de $Co(BF_4)_2$ y $Fe(BF_4)_2$. El análisis de RMN de los compuestos obtenidos muestran que los compuestos presentan un comportamiento paramagnético lo que hace imposible analizar el compuesto por RMN-H (Figura 13)

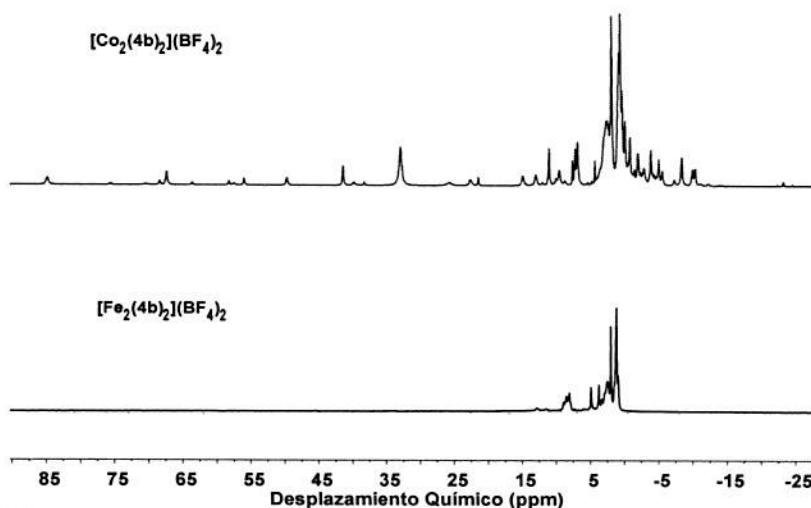


Figura 13. Espectros RMN-H de los complejos de cobalto (II) y hierro (II) preparados con el ligando **4b** (400MHz, CD_3CN).

Tomando en cuenta el carácter paramagnético de los compuestos sintetizados diferentes intentos de obtener un monocristal fueron realizados. Usando la técnica de difusión en gas. Se disolvieron los compuestos en acetonitrilo y se uso dietil éter como disolvente. Esta técnica permitió la obtención de dos estructuras de monocristal una para el complejo realizado con (4b) Fe^{2+} y otra para la estructura del complejo (4b) Co^{2+} . los monocristales obtenidos fueron analizados en el equipo de difracción de rayos X del departamento de física de la Universidad de Sao Carlos Brasil. A continuación, se muestran las estructuras y datos cristalográficos.

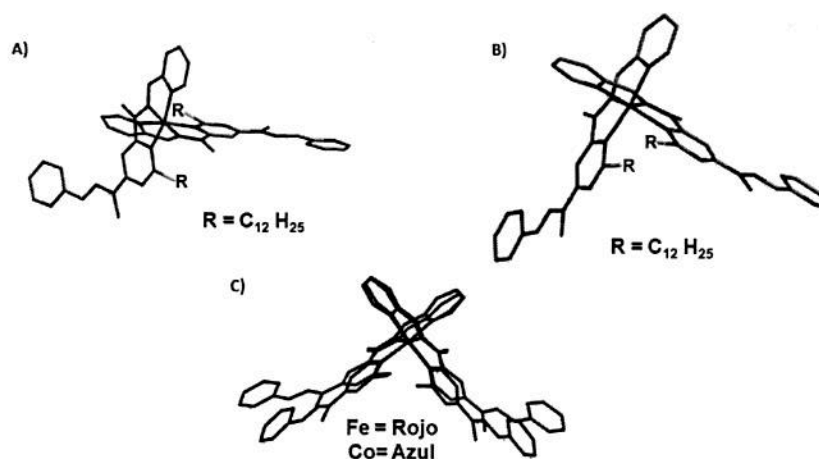


Figura 14. Unidad Asimétrica de la celda unitaria del compuesto a) $[(4b)_2\text{Fe}](\text{BF}_4)_2$; B) $[(4b)_2\text{Co}](\text{BF}_4)_2$; C) superposición de las unidades asimétricas obtenidas.

Las estructuras cristalográficas obtenidas muestran que el ligando **4b** al mezclarse con los cationes metálicos prefiere al menos en estado sólido formar complejos de tipo "corner".¹⁰ la obtención de este tipo de compuesto es interesante puesto que como se muestra en la estructura cristalográfica dos de los centros de coordinación se encuentran disponibles para coordinar cationes metálicos. Sin embargo, al menos en estado sólido la estructura mas estable parece ser la conformación "corner". Una explicación a esto es la alta movilidad de la cadena alquílica en la posición 2 de la pirimidina. El movimiento puede generar un impedimento para la formación de la estructura tipo rejilla e incluso en caso de formarse la estructura tipo rejilla presentaría una tensión estérica adicional que no presentan las estructuras encontradas en la literatura.

Desarrollando mas el concepto del impedimento estérico, se puede pensar que el ligando **5** que posee un anillo aromático estaría mas impedido dentro de la estructura rectangular del complejo tipo rejilla. No obstante, la ubicación del anillo dentro de la estructura le permite ubicarse enfrente del enlace imino de otro ligando orgánico permitiendo la formación de interacciones pi lo cual estabiliza la estructura.

El ligando **4a** también fue utilizado para la obtención de rejillas homometálicas. En este caso se probaron sales de Co^{2+} , Fe^{2+} y Ni^{2+} , los análisis de RMN-H fueron similares a los mostrados anteriormente. Caso especial se obtuvo con el complejo de Ni^{2+} del cual se obtuvo un monocristal. Contrario a la estructura tipo rejilla deseada y a los resultados encontrados para los complejos del ligando **4b** en el caso de la mezcla entre **4a** y Ni^{2+} se obtuvo un complejo de tipo helicato en los que el Ni^{2+} posee un número de coordinación de 5 (ver figura 15).

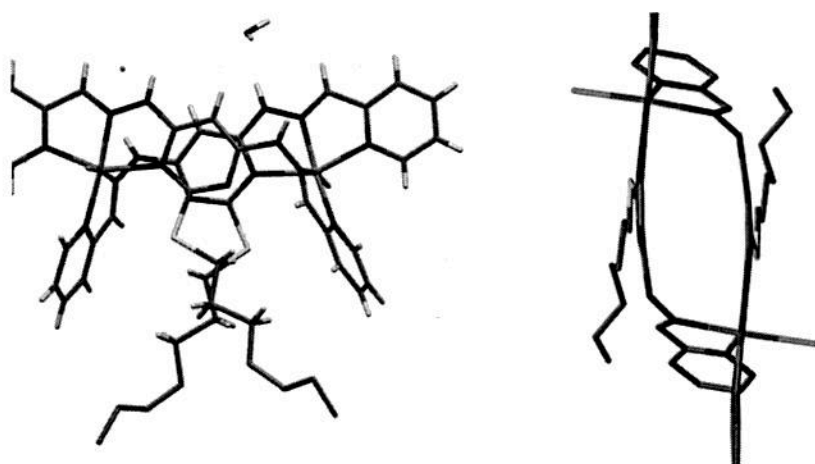


Figura 15. Unidad Asimétrica del complejo $[(4a)_2\text{Ni}_2]\text{Cl}_2$

Para la síntesis de complejos heterobimetálicos se aprovechó el isómero *E,Z* del ligando **4a**, aprovechando que este isómero posee uno de sus centros de coordinación bloqueado por el enlace de hidrógeno intramolecular, se propuso sintetizar complejos de tipo córner. Usando las sales de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ las cuales generarían complejos diamagnéticos de Zn^{2+} y Co^{3+} los cuales permiten una caracterización sencilla por RMN.^{11,12} los complejos de Zn^{2+} y Co^{3+} obtenidos fueron caracterizados por RMN, adicionalmente el complejo de Co^{3+} requirió del cambio de contraíón para estabilizar su estructura y para su purificación.

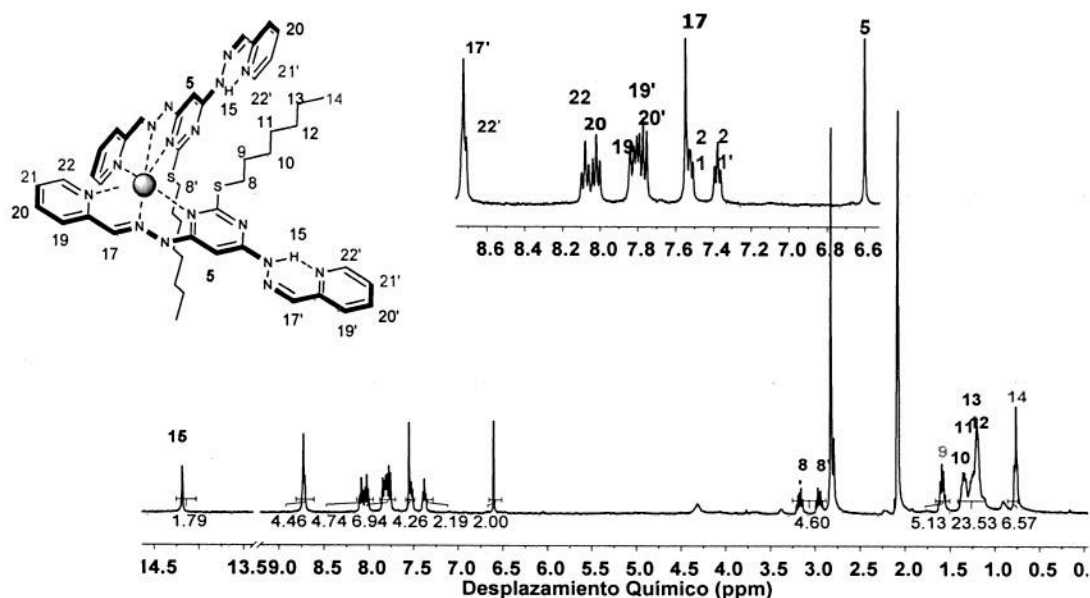


Figura 16. Espectro de RMN-1H del complejo córner $[\text{Co}(\text{4a})_2]\text{PF}_6$ (400 MHz, Acetona- d_6)

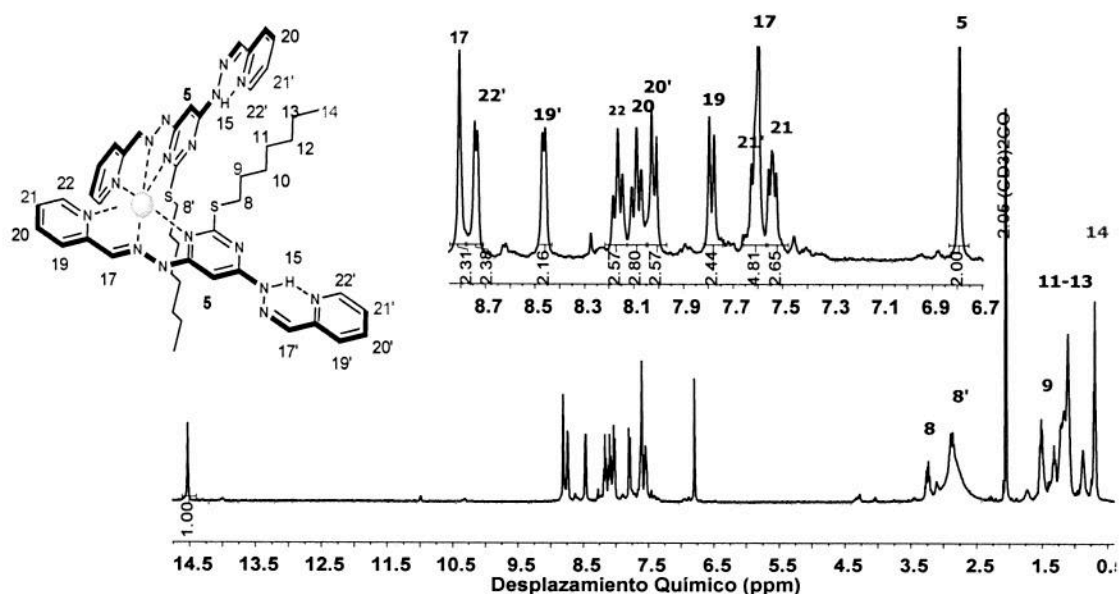


Figura 17. Espectro de RMN-1H del complejo $[\text{Zn}(\text{4a})_2](\text{BF}_4)_2$ (400 MHz, Acetona- d_6)

Las figuras 16 y 17 muestran los espectros de los complejos formados por el isómero E,Z y los cationes Zn^{2+} y Co^{3+} , es importante notar en estos espectros que la señal que corresponde al enlace de hidrogeno permanece constante en estos complejos, confirmado así la adición controlada de cationes metálicos a un centro específico de coordinación del ligando orgánico. Una vez obtenidos estos compuestos distintos

experimentos fueron llevados a cabo con el fin de lograr la apertura del segundo centro de coordinación, lastimosamente los esfuerzos en este aspecto no fueron concluyentes.

En este punto la idea de adicionar controladamente los cationes metálicos fue un éxito pero se requieren mas esfuerzos para la desprotección del segundo centro de coordinación que permita la adición de un segundo catión metálico y la formación de la estructura deseada en la figura 18 se resume la idea general detrás de la formación de las estructuras heterobimetálicas.

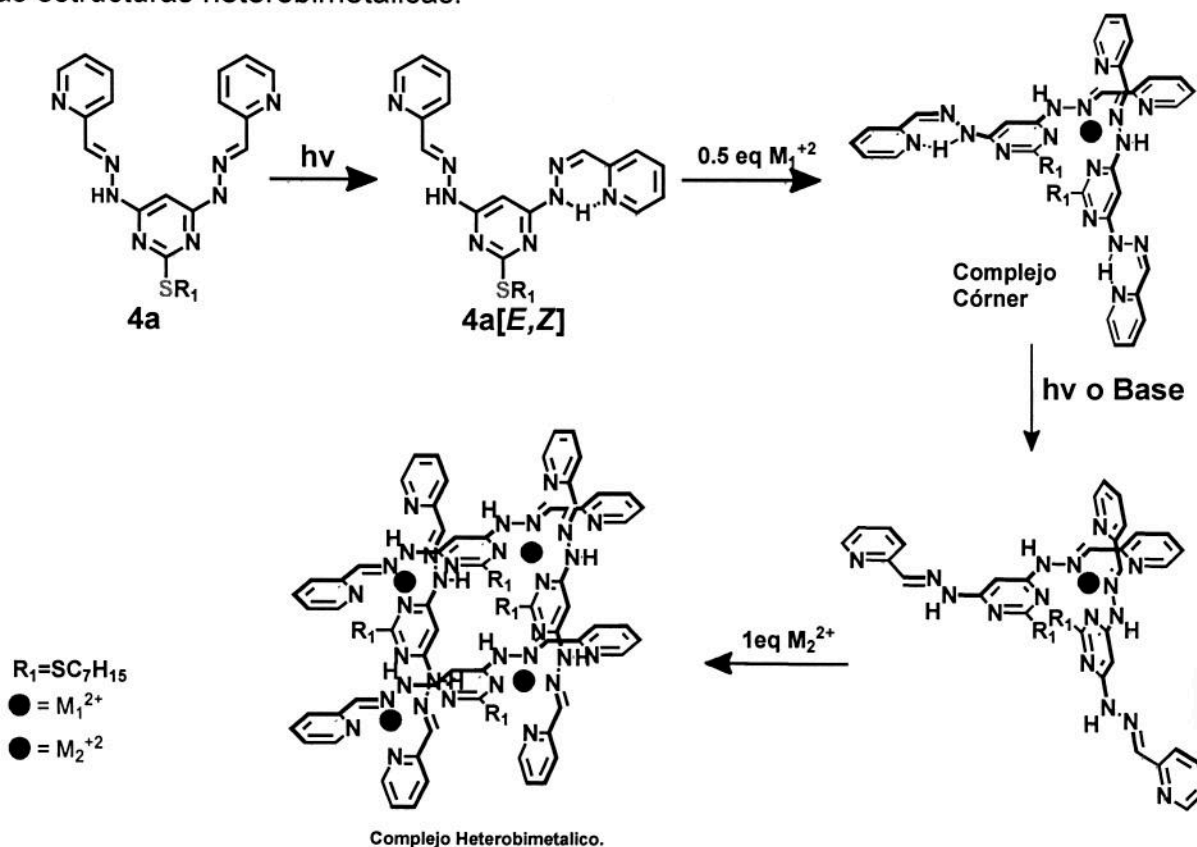


Figura 18. Metodología desarrollada para la síntesis de complejos heterobimetálicos de tipo rejilla

4. Estudio de las propiedades, electrónicas de los complejos sintetizados.

Las diferentes propiedades electrónicas de los compuestos fueron estudiadas por voltamperometría cíclica a continuación se resume en una tabla los distintos potenciales encontrados tanto para los ligandos orgánicos como para los complejos metálicos.

Tabla 1. Datos electroquímicos a 24°C (vs Fc/Fc⁺), potenciales de oxidación (E_p, Oxd), potenciales de reducción (E_p, Red), ΔE (V calculado como E_{p1} Red- E_{p1} Oxd).

Compuesto	E _p , Oxd (1)	E _p , Oxd (2)	E _p , Red (1)	E _p , Red (2)	E _p , Red (3)	E _p , Red (4)	E _p , Red (5)	E _p , Red (6)	ΔE(V)
4a	0.78	0.99	-1.43	-2.20	-2.35	-2.48	-2.99	-3.22	-2.41
4b	0.89	-	-2.55	-	-	-	-	-	-3.44
7	0.81	-	-2.34	-2.66	-3.26	-	-	-	-3.15
[Zn ₄ (7) ₄] (BF ₄) ₈	0.71	0.86	-1.76	-2.20	-3.3	-	-	-	-2.47
[Fe ₂ (4b) ₂] (BF ₄) ₂	0.69	0.96	-1.43	-1.67	-1.85	-2.50	-	-	-2.12
[Co ₂ (4b) ₂] (BF ₄) ₂	0.29	0.85	-1.08	-1.55	-2.00	-2.47	-1.37		-1.37
[Zn(L24) ₂] (BF ₄) ₂	0.75	0.98	-1.12	-1.75	-2.33	-2.53	-2.99	-3.18	-1.87
[Co(L24) ₂] (PF ₆)	-	0.91	-0.89*	-1.27*	-2.00*	-2.24*	-2.50*	-3.00	-1.80

*Calculados como E^{1/2}

La tabla 1 nos muestra los valores de los potenciales de oxidación encontrados para cada uno de los compuestos orgánicos y sus respectivos complejos sintetizados. Es importante analizar que en todos los casos la adición del catión metálico y la formación de complejos de coordinación resulto en una disminución del ΔE en relación al del ligando orgánico solo esto nos indica una disminución en la diferencia energética entre los orbitales homo y lumo de los complejos lo que puede indicarnos una estabilización ganada por la formación del enlace de coordinación de igual forma es importante resaltar el movimiento de los valores de la primera reducción hacia valores más cercanos a 0 lo que indica que la adición de los cationes metálicos facilita la reducción de los compuestos sintetizados.

5. Preparación de un switch molecular de tipo hidrazona con aplicaciones en la formación de circuitos de lógica digital.

Basados en la síntesis y respuesta de los ligandos tipo bishidrazona decidimos en este proyecto realizar la unión del grupo funcional hidrazona a una fluoróforo conocido de modo que pudiéramos emplear las distintas dinámicas del grupo funcional hidrazona para modular las propiedades optoelectrónicas del fluoróforo (emisión y absorción). Con este objetivo se sintetizo el compuesto de tipo fluorescein hidrazona **2**.

La síntesis de este compuesto se observa en la figura 19 y su espectro de RMN-H caracterizado se encuentra en la figura 20.

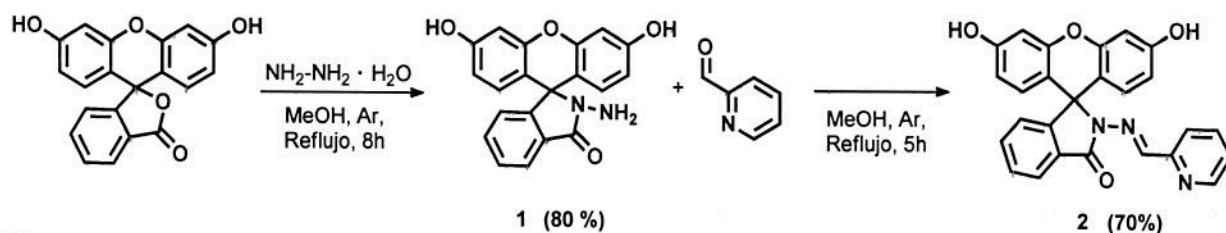


Figura 19. metodología sintetica utilizada para la síntesis del compuesto fluorescein hidrazona 2.

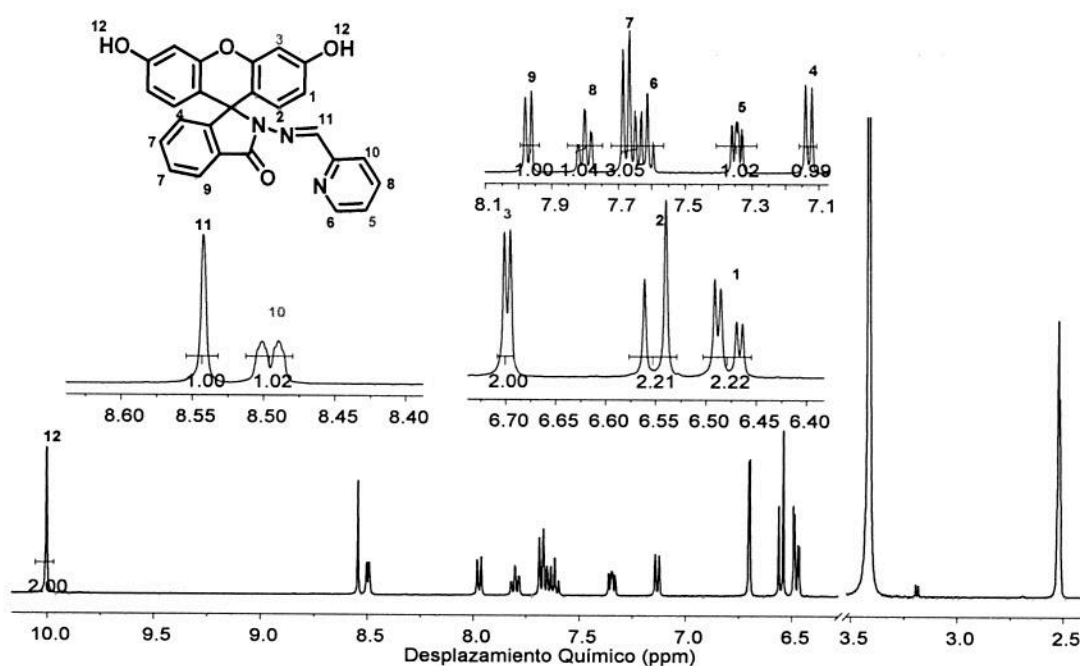


Figura 20. Espectro de RMN-¹H de la fluorescein hidrazona 2 en DMSO-d₆ a 400MHz

Aprovechando la alta fluorescencia y emisión de este compuesto y sus distintas respuestas a diferentes estímulos se generaron distintos circuitos lógicos en los cuales se traduce la respuesta (emisión u absorción UV-VIS) del compuesto ante diferentes entradas (o estímulos químicos) a continuación se presentan algunos de los circuitos generados.

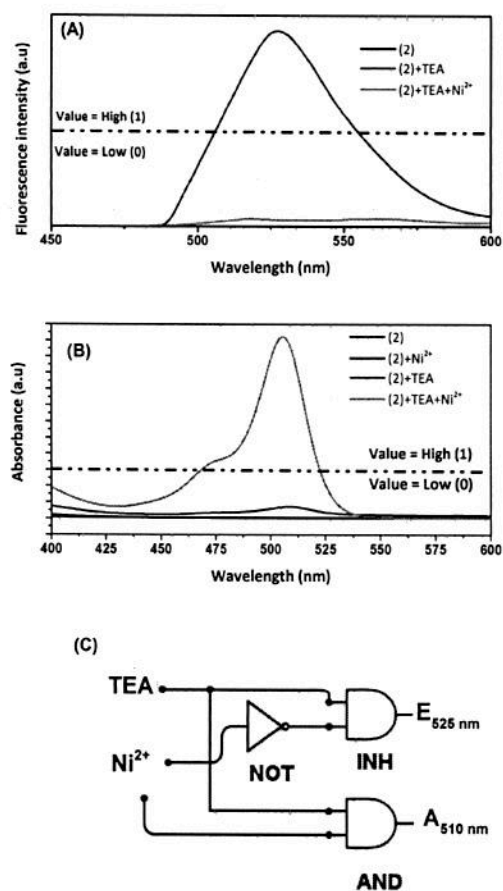


Figura 21. Circuito lógico generado utilizando la respuesta del espectro de emisión y absorción UV-Vis a la presencia de una base (TEA) y la presencia del Catión Ni²⁺.

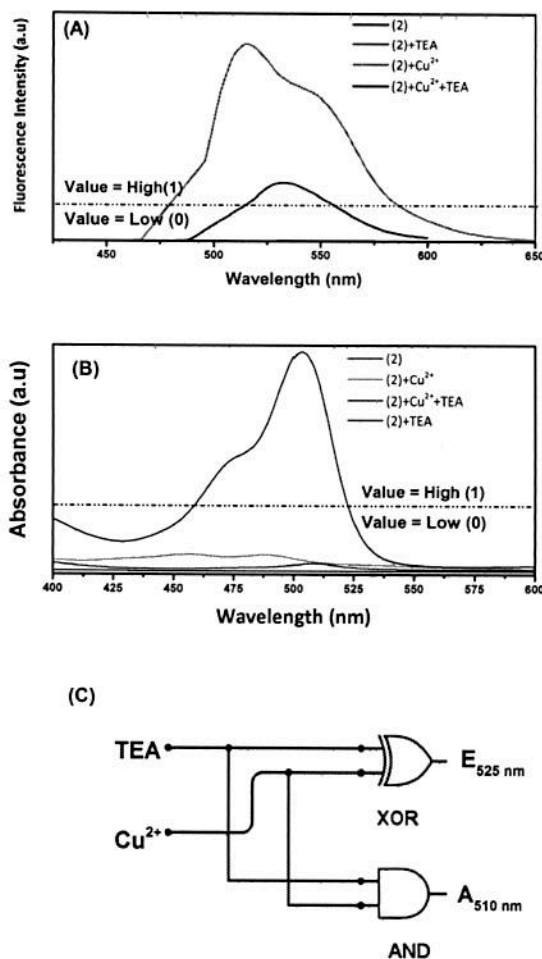


Figura 22. Circuito lógico del tipo Half Adder generado con la respuesta del compuesto 2 ante la presencia de una base (TEA) y la presencia del catión Cu²⁺

Principales conclusiones y/o recomendaciones.

Se sintetizaron los ligandos orgánicos tipo bis(hidrazona) 4a, 4b, 2 y 5 a través de diferentes metodologías sintéticas. Y se caracterizaron a través de diversas técnicas espectroscópicas. Estos ligandos fueron utilizados para la generación de complejos homometálicos. Se obtuvieron estructuras de tipo rejilla usando el ligando 5 y estructuras tipo corner con el ligando 4b. lo que indica que la metodología utilizada no es adecuada para la preparación de estructuras de tipo rejilla con todo tipo de ligandos bis(hidrazónicos).

Se demostró la posibilidad de utilizar la dinámica configuracional del ligando bis(hidrazona)24 para la obtención de complejos con distintas arquitecturas. Al obtener dos complejos de tipo córner de los cationes metálicos Co(III) y Zn(II) usando el ligando

4a en configuración E,Z. Además, Se determinó que el uso de una base es la metodología más adecuada para generar la desprotección del sitio de coordinación protegido por el enlace de hidrogeno.

Estudios electroquímicos permitieron demostrar que los metales poseen un efecto estabilizador que permite la entrada de mayor cantidad de electrones respecto al ligando libre. De igual forma, se observó que las estructuras orgánicas que componen estos compuestos son electroquímicamente equivalentes. Además, se demostró la posibilidad de generar eventos electroquímicos sobre cationes metálicos en los complejos preparados con Co(II), Co(III) y Fe(II)

Todos los complejos sintetizados poseen múltiples eventos de reducción de varios electrones, manteniendo su estabilidad estructural, lo que los convierte en reservorios estables de estos mismos y útiles en aplicaciones en dispositivos con múltiples niveles electrónicos.

Se sintetizó la acilhidrazona 2 basada en el fluoroforo fluoresceína. Así como sus complejos de Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} los cuales fueron caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas. La respuesta de las propiedades fotofísicas de 2 en presencia de cationes metálicos (Cu, Ni y Zn) así como de una base (Et_3N) fueron utilizadas para desarrollar diversas compuertas lógicas entre las que destacamos, AND, INH y XOR. Las cuales fueron combinadas para generar circuitos lógicos más complejos lo que permitió el desarrollo de un half adder y un half subtractor capaces de realizar respectivamente la suma y la resta de señales binarias.

4. Impactos actual o potencial:

Actualmente este proyecto tiene un alto impacto académico debido a que abarca el entendimiento básico de la formación de estructuras que se basan en fuerzas no covalentes similares a las de las macromoléculas en el cuerpo humano. Su entendimiento nos acerca cada mas al desarrollo de maquinas moleculares y estructuras tan o mas complejas que aquellas que se encuentran en la naturaleza. En el aspecto social este proyecto ha contribuido a la capacitación de estudiantes de posgrado, pregrado y semilleros de investigación ha fomentado el interés por la investigación de diferentes personas que han contribuido en este proyecto y que ahora le quedan a la sociedad para aplicar el método científico y las técnicas aquí aprendidas a los problemas que aquejan a nuestra región. Por último, este proyecto trata el uso de switches moleculares, es decir, moléculas capaces de responder a distintos estímulos y generar una respuesta medible en la construcción de circuitos lógicos, que es en lo que se basan los sistemas de computación y que busca en un futuro poder superar las limitantes que tienen actualmente los sistemas de silicio. De igual forma esta experimentación puede ser utilizada para generar nuevos switches moleculares con

respuestas mas especificas capaces de generar respuestas cada vez mas precisas en ambientes cada vez mas complejos.

5. Productos:

Tabla No. 1. Cantidad y tipo de productos pactados en el *Acta de Trabajo y Compromiso* y productos finalmente presentados

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS				No. de PRODUCTOS PRESENTADOS			
Productos de nuevos conocimientos								
Artículo en revista ISI-SCOPUS:	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
	1				1			
Artículo completo publicado en revistas indexadas	A1	A2	B	C	A1	A2	B	C
	1				1			
Libros de autor que publiquen resultados de investigación								
Capítulos en libros que publican resultados de investigación								
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados								
• Prototipos y patentes								
• Software								
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial								
Normas basadas en resultados de investigación								
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados		No. de tesis		No. De estudiantes Vinculados		No. De tesis	

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Estudiantes de pregrado	2	1	2	1
Semillero de Investigación	1		1	
Estudiantes de maestría	2		2	1
Estudiantes de doctorado				
Joven investigador				
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas				
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales: 1	No. de ponencias internacionales: 1	No. de ponencias nacionales: 1	No. de ponencias internacionales: 1
Propuesta de investigación	0	0	0	0
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	0		0	0

Tabla No. 2. Detalle de productos

Para cada uno de los productos obtenidos y relacionados en la tabla anterior, indique la información solicitada para cada uno, anexando copia de las respectivas constancias. Como anexo a este formato encontrará el instructivo para la revisión de informes finales y productos

Tipo de producto:	Artículo en revista A1
Nombre General:	Structural characterization of a fluorescein hydrazone molecular switch with application towards logic gates. (1) Villada, J. D.; D'Vries, R. F.; Macías, M.; Zuluaga, F.; Chaur, M. N. New J. Chem. 2018, 42 (22), 18050–18058.
Nombre Particular:	Artículo Structural characterization of a fluorescein hydrazone molecular switch with application towards logic gates

Ciudad y fechas:	Fecha de publicación: 27 Sep 2018
Participantes:	Juan David Villada, Manuel Chaur
Sitio de información:	RSC, New Journal of Chemistry
Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros

Tipo de producto:	Participación en evento de divulgación científica Nacional
Nombre General:	Síntesis y Caracterización electrónica y electroquímica de Compuestos supramoleculares de tipo rejilla [2X2]. II congreso colombiano de electroquímica y 2° simposio en nanociencia y nanotecnología
Nombre Particular:	Ponencia tipo poster Síntesis y Caracterización electrónica y electroquímica de Compuestos supramoleculares de tipo rejilla [2X2].
Ciudad y fechas:	Fecha de publicación: 4 a 7 de octubre del 2016
Participantes:	Juan David Villada, Manuel Chaur
Sitio de información:	Universidad Industrial de Santander
Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros

Tipo de producto:	Participación en ponencia Oral Internacional
Nombre General:	Photophysical and Electrochemical properties of a novel Fluorescein hydrazine molecular gate. 4 th International Congress Next Generation Solar Energy.
Nombre Particular:	Ponencia tipo poster Photophysical and Electrochemical properties of a novel Fluorescein hydrazine molecular gate
Ciudad y fechas:	Fecha de publicación: 4-7 de diciembre del 2017
Participantes:	Juan David Villada, Manuel Chaur
Sitio de información:	Universidad del Valle, Cali Colombia

Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros
-----------------------	--

Tipo de producto:	Tesis Maestría
Nombre General:	INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN HIDRAZONAS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES Y FORMACION DE CIRCUITOS LÓGICOS.
Nombre Particular:	Tesis de maestría INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN HIDRAZONAS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES Y FORMACION DE CIRCUITOS LÓGICOS.
Ciudad y fechas:	Fecha de publicación: agosto del 2018
Participantes:	Juan David Villada, Manuel Chaur
Sitio de información:	Universidad del Valle, Cali Colombia
Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros

Tipo de producto:	Tesis Pregrado.
Nombre General:	Síntesis y caracterización de una rejilla metálica de Zn (II) tipo [2x2] con el ligando (E,E)-piridin-2-carboxaldehído-[2-(4-butilfenil)-4,6-diil]pirimidina] bis(hidrazona)
Nombre Particular:	Tesis de Pregrado: Síntesis y caracterización de una rejilla metálica de Zn (II) tipo [2x2] con el ligando (E,E)-piridin-2-carboxaldehído-[2-(4-butilfenil)-4,6-diil]pirimidina] bis(hidrazona) .
Ciudad y fechas:	Fecha de publicación: Marzo del 2018
Participantes:	Juliana Loaiza, Juan David Villada, Manuel Chaur
Sitio de información:	Universidad del Valle, Cali Colombia
Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros

Tipo de producto:	Estudiante de Maestría
-------------------	------------------------

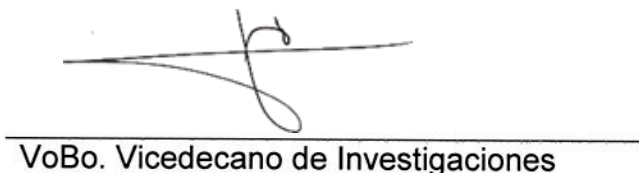
Nombre General:	Juan David Villada
Nombre Particular:	Juan David Villada estudiante de Maestría Graduado
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali 14 de diciembre del 2018
Participantes:	Juan David Villada, Manuel Chaur
Sitio de información:	Universidad del Valle, Cali Colombia
Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros

Tipo de producto:	Estudiante de Maestría
Nombre General:	Norha Sanchez
Nombre Particular:	Norha Sanchez estudiante de Maestría Vinculada al proyecto
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali 14 de diciembre del 2018
Participantes:	Norha Sanchez, Manuel Chaur
Sitio de información:	Universidad del Valle, Cali Colombia
Formas organizativas:	Grupo de Investigación Simerqo Polimeros

La presente versión del informe contiene las observaciones de los evaluadores:



Firma del investigador principal



VoBo. Vicedecano de Investigaciones

Por favor presente su informe impreso y en formato digital en hoja tamaño carta, letra arial 11, con espacios de 1 1/2



VICERRECTORIA DE INVESTIGACIONES

**ELABORACIÓN DE INFORMES
FINALES - PROYECTOS DE
INVESTIGACIÓN**