

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPUESTOS DE Ni(II) DERIVADOS DE
HIDROXIQUINOLINAS.**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ESTRUCTURAL
EN ESTADO SÓLIDO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA

DIANA ALESSANDRA QUIROZ ENRÍQUEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

AÑO 2017





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROFESOR: JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET.

VOCAL: PROFESOR: JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA.

SECRETARIO: PROFESOR: DAVID MORALES MORALES.

1° SUPLENTE: PROFESOR: ITZEL GUERRERO RÍOS.

2° SUPLENTE: PROFESOR: PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 3. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

DR. DAVID MORALES MORALES.

ASESOR TÉCNICO

DR. HUGO CHRISTIAN VALDÉS RIVAS.

SUSTENTANTE

DIANA ALESSANDRA QUIROZ ENRÍQUEZ.

A mis padres, Ruth Enríquez y Miguel Quiroz.

Agradecimientos

A mi apreciable jurado; M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, Dr. Jorge Luis López Zepeda y Dr. David Morales Morales por sus acertadas observaciones que hicieron de este trabajo un manuscrito de gran calidad.

A mi asesor el Dr. David Morales Morales por invitarme a su grupo de trabajo y a mi asesor técnico el Dr. Hugo Christian Valdés Rivas por el apoyo brindado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del proyecto COIC/CSGC/1244/16 y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT IN207317.

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM; Q. Eréndira García-Ríos, a la M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz y a la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso por los análisis de espectrometría de masas ESI-MS, a la Q. María de la Paz Orta Pérez y a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS) por los análisis elementales.

Al Dr. Rubén Alfredo Toscano y al M. en C. Simón Hernández Ortega por la determinación de los análisis de difracción de Rayos X de cristal único.

Al Dr. David Díaz por su ayuda facilitándonos el Espectrómetro de Raman.

A todo el IN3 del Instituto de Química por el apoyo y sus consejos durante mi estancia, en especial a Jorge, Jaime, Felipe, Erik, Luis, Edgar, Jair, Leo, Magda, Lucero, Moisés, Antonio y Roberto.

Índice General

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE ESQUEMAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	VIII

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1 INTRODUCCIÓN	2
2 ANTECEDENTES	4
2.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	9
2.1.1 INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS	10
2.1.2 PUENTE DE HIDRÓGENO	11
2.1.3 INTERACCIONES π - π	14
2.1.4 INTERACCIÓN VAN DER WAALS	15
2.1.5 INTERACCIÓN SOLVOFÓBICA	16
2.2 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y SU QUÍMICA SUPRAMOLECULAR COMO CATALIZADORES	17

CAPÍTULO II: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3 HIPÓTESIS	28
4 OBJETIVO GENERAL	28
4.1 OBJETIVOS PARTICULARES	28

CAPÍTULO III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
5.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE Ni(II)	31
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Ni(II)	33
5.2.1 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	34
5.2.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS	36
5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	39
5.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
5.2.5 ANÁLISIS ELEMENTAL	46
5.3 ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR	48

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES	64
-----------------------	-----------

CAPÍTULO V: SECCIÓN EXPERIMENTAL

7 SECCIÓN EXPERIMENTAL	66
7.1 INSTRUMENTOS	66
7.2 REACTIVOS	67
7.3 PROCEDIMIENTOS GENERALES PARA LA SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Ni(II)	68

ANEXOS	73
---------------	-----------

REFERENCIAS	115
--------------------	------------

Índice de figuras

Figura 1. Posibles sitios de funcionalización de la quinolina	2
Figura 2. Hidroxiquinolinas empleadas en este proyecto	3
Figura 3. Complejos con actividad antifúngica	4
Figura 4. Complejos de Sn(IV) empleando hidroxiquinolinas	5
Figura 5. Compuestos de Ce(IV) empleando hidroxiquinolinas	5
Figura 6. Complejos de Pt(II) derivados de 2-metil-8-hidroxiquinolina	6
Figura 7. Complejo de Sn(IV)	6
Figura 8. Compuesto heteroléptico de Ni(II)	7
Figura 9. Reacción de Suzuki-Miyaura empleando el catalizador de Pd(II) derivado de	8
Figura 10. Interacciones electrostáticas: a) ion-ion, b) ión-dipolo, c) dipolo-dipolo.....	11
Figura 11. Ejemplos de agregados supramoleculares unidos mediante puentes de hidrógeno i) homosintones, ii) heterosintones	12
Figura 12. Puentes de hidrógeno en las bases nitrogenadas del ADN	13
Figura 13. Interacciones π - π : a) cara-cara; b) borde-cara	14
Figura 14. Desplazamiento de las moléculas de agua de una cavidad hidrofóbica.	16
Figura 15. Catalizador de rutenio empleado en la reacción de Noyori de aldehídos	18
Figura 16. a) Complejo de Au(I) inmovilizado en nanotubos de carbono, b) El sistema carbeno N-heterocíclico soportado sobre grafeno	19
Figura 17. a) Tetrámero de Co(II) b) Dímero de Cu(II)	20
Figura 18. a) Estructura de la cadena supramolecular del tetrámero a lo largo del eje a través de las interacciones C-H...F y C-F... π . b) Estructura supramolecular del dímero, C-H... F, C-F... F C y apilamiento π - π	20
Figura 19. a) Complejo de Zn(II) b) Complejo de Mn(II) con TTHQ	21
Figura 20. a) Estructura de Zn con interacciones π - π y puentes de hidrógeno, b) Estructura de Mn con interacciones π - π y puentes de hidrógeno.....	22
Figura 21. Fosfonatos metálicos	22
Figura 22. a) Complejo de Zn(II), b) Complejo de Cu(II), c) Complejo de Fe(II) en las tres imágenes se observan las interacciones π - π	23
Figura 23. a) Ácido 2-hidroxiquinolina-4-carboxílico, b) Complejo de Eu(III)	24
Figura 24. Complejo de Eu(III) derivado de 2-hidroxiquinolina-4-carboxilato se observan; a) puentes de hidrógeno y en b) interacciones π - π	24
Figura 25. Estructura supramolecular de la base de Schiff	25
Figura 26. Hidroxiquinolinas empleadas en este proyecto	29
Figura 27. Configuración electrónica de los complejos de Ni(II) d8: a) En geometría octaédrica , b) En geometría tetraédrica.....	35

Figura 28. Espectro de masas ESI ⁻ de HQNi5	38
Figura 29. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi8	38
Figura 30. a) Espectro de IR correspondiente a HQ5 , b) Espectro de IR correspondiente a HQNi11	43
Figura 31. Espectro de Raman de HQNi8	45
Figura 32. Representación ORTEP al 40 % de probabilidad de la estructura molecular de HQNi3 . Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad	50
Figura 33. Puentes de hidrógeno en la estructura HQNi3	52
Figura 34. Interacción π-π cara a cara entre unidades aniónicas.	54
Figura 35. Fragmento para representar las interacciones halógeno-halógeno	55
Figura 36. Representación ORTEP al 40 % de probabilidad de la estructura molecular de HQNi4 . Los átomos de hidrogeno se omiten para mayor claridad	56
Figura 37. a) Interacciones entre las moléculas que forman la unida asimétrica, b) Representación del dímero formada a través de las interacciones con las moléculas de agua	59
Figura 38. Arreglo lineal por generada por la interacción I2···π. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad	61
Figura 39. Representación de la interacción I1···I4	62
Figura 42. Procedimiento de síntesis, Método A.....	68
Figura 43. Procedimiento de síntesis, Método B.....	70
Figura 44. Espectro de masas ESI ⁻ de HQNi1	73
Figura 45. Espectro de masas ESI ⁻ de HQNi2	74
Figura 46. Espectro de masas ESI ⁻ de HQNi3	75
Figura 47. Espectro de masas ESI ⁻ de HQNi4	76
Figura 48. Espectro de masas ESI ⁻ de HQNi5	77
Figura 49. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi6	78
Figura 50. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi7	79
Figura 51. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi8	80
Figura 52. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi9	81
Figura 53. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi10	82
Figura 54. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi11	83
Figura 55. Espectro de masas ESI ⁺ de HQNi12	84
Figura 56. Espectro de IR de HQ1	85
Figura 57. Espectro de IR de HQ2	86
Figura 58. Espectro de IR de HQ3	87
Figura 59. Espectro de IR de HQ4	88
Figura 60. Espectro de IR de HQNi10	89
Figura 61. Espectro de IR de HQ6	90

Figura 62. Espectro de IR de HQNi1	91
Figura 63. Espectro de IR de HQNi2	92
Figura 64. Espectro de IR de HQNi3	93
Figura 65. Espectro de IR de HQNi4	94
Figura 66. Espectro de IR de HQNi5	95
Figura 67. Espectro de IR de HQNi6	96
Figura 68. Espectro de IR de HQNi7	97
Figura 69. Espectro de IR de HQNi8	98
Figura 70. Espectro de IR de HQNi9	99
Figura 71. Espectro de IR de HQNi10	100
Figura 72. Espectro de IR de HQNi11	101
Figura 73. Espectro de IR de HQNi12	102
Figura 74. Espectro de Raman de HQNi1	103
Figura 75. Espectro de Raman de HQNi2	104
Figura 76. Espectro de Raman de HQNi3	105
Figura 77. Espectro de Raman de HQNi4	106
Figura 78. Espectro de Raman de HQNi5	107
Figura 79. Espectro de Raman de HQNi6	108
Figura 80. Espectro de Raman de HQNi7	109
Figura 81 Espectro de Raman de HQNi8	110
Figura 82. Espectro de Raman de HQNi9	111
Figura 83. Espectro de Raman de HQNi10	112
Figura 84. Espectro de Raman de HQNi11	113
Figura 85. Espectro de Raman de HQNi12	114

Índice de Esquemas

Esquema 1. Activación de ciclooctano	8
Esquema 2. Síntesis del complejo de Cu(II)	25
Esquema 3. Síntesis de los compuestos de Ni(II) NiHQNi1-NiHQ12	32

Índice de tablas

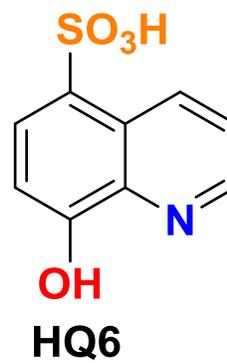
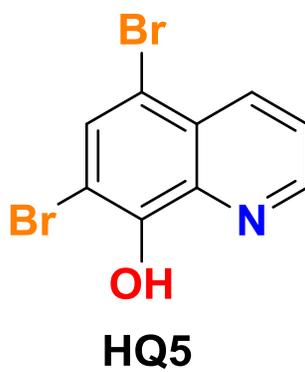
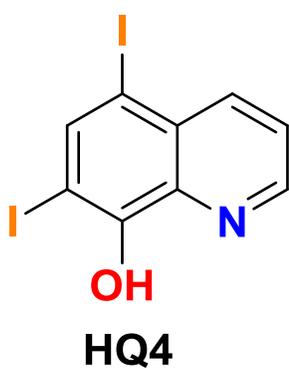
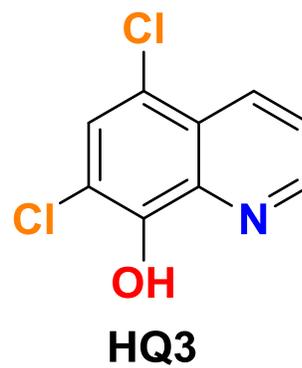
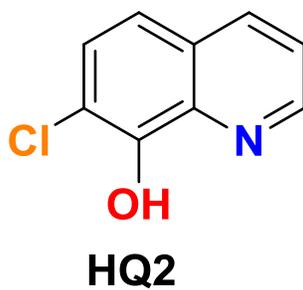
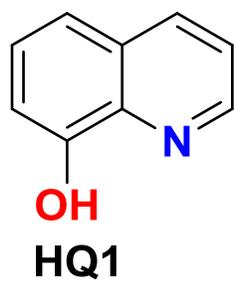
Tabla 1. Resumen de las interacciones no covalentes y sus energía de enlace	9
Tabla 2. Resumen de la clasificación de puentes de hidrógeno.	12
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas generales de los complejos de Ni(II)	33
Tabla 4. Momentos magnéticos efectivos μ_{eff} de los complejos de Ni(II).....	35
Tabla 5. Datos de espectrometría de masas ESI de los complejos de Ni(II)	37
Tabla 6. Resumen de las vibraciones en espectroscopia de infrarrojo de los ligantes hidroxiquinolinas.....	40
Tabla 7. Resumen de las vibraciones en espectroscopia de infrarrojo de los complejos de Ni(II)41	
Tabla 8. Resumen de números de onda en espectroscopia Raman de los complejos de Ni(II)	44
Tabla 9. Resumen de los resultados del análisis elemental de los complejos de Ni(II).....	47
Tabla 10. Datos cristalográficos de los compuestos HQNi3 y HQNi4	48
Tabla 11. Resumen de las distancias y ángulos de enlace de HQNi3	51
Tabla 12. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura HQNi3	53
Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace selectos de HQNi4	57
Tabla 14. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura HQNi4	60
Tabla 15. Reactivos y disolventes empleados.....	67

Abreviaturas y Símbolos

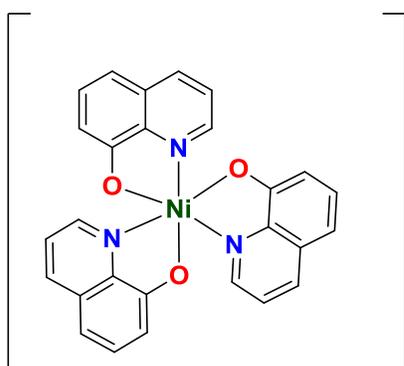
Å	Angstrom (1×10^{-10} m).
ADN	Ácido desoxirribonucleico.
\angle	Ángulo.
\approx	Aproximadamente.
Mu	Coeficiente de absorción.
ρ	Densidad de celda cristalina.
Theta	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.
Npar	Número de parámetros refinados.
Nref,	El número de reflexiones utilizadas en el refinamiento.
Et	Etilo.
R	Factor residual
CHO	Formilo.
°C	Grados Celsius.
K	Grados Kelvin
°	Grados sexagesimales.
ORTEP	Gráfico De Elipsoides Térmicos De Oak Ridge (ORTEP), por sus siglas en inglés.
g	Gramo.
(g/cm³)	gramos por centímetros al cubo.
h	Horas.
R_{int}	Índice de consistencia
IR	Infrarrojo.
ESI	Ionización por electrospray.
OⁱPr	Isopropóxido.
kJ/mol	Kilojulio por mol.
μB	Magnetón de Bohr.
Max	Máximo.
MeOH	Metanol.
Me	Metilo.
μL	Microlitros.

mg	Miligramos.
mL	Mililitro.
mmol	Milimol.
mm	Milímetros.
Min	Minino.
min	Minutos.
μ_{eff}	Momento magnético efectivo.
Z	Número de moléculas por celda unitaria.
$\tilde{\nu}$	Número de onda.
m/z	Relación masa-carga.
wR2	Residuo de mínimos cuadrados.
X_{corr}	Susceptibilidad corregida.
THF	Tetrahidrofurano.
V	Volumen de la celda cristalina

Ligantes hidroxiquinolininas utilizados en el proyecto

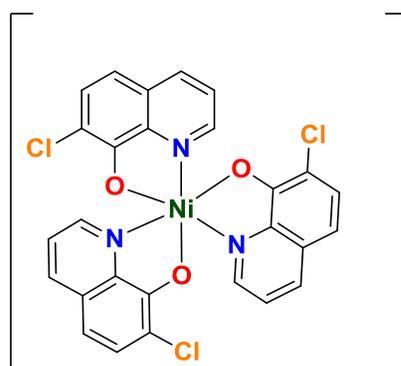


Compuestos de coordinación sintetizados



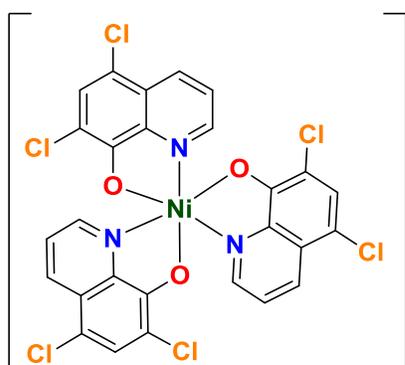
HQNi1

H



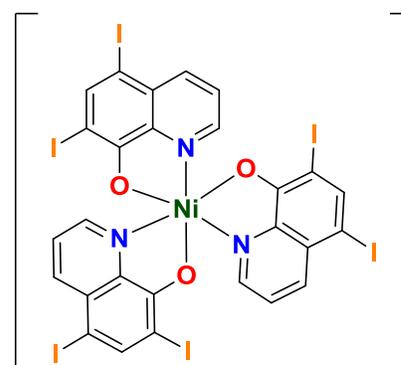
HQNi2

(Et)₃NH



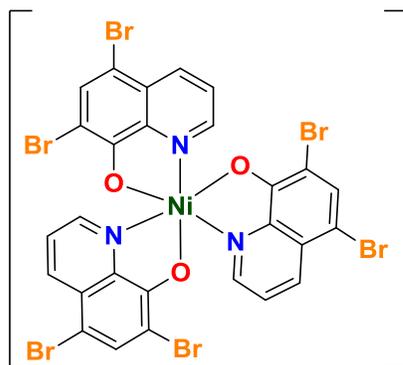
HQNi3

(Et)₃NH



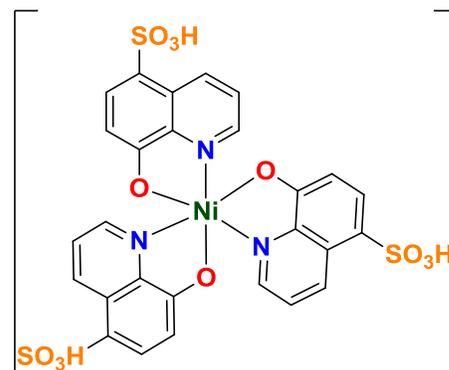
HQNi4

(Et)₃NH



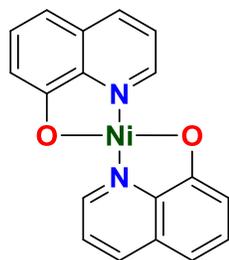
HQNi5

(Et)₃NH

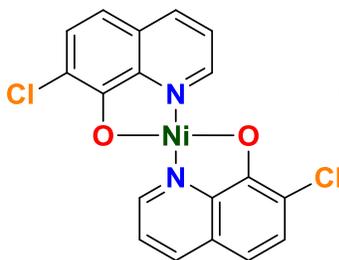


HQNi6

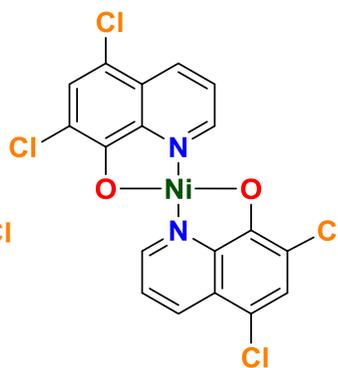
(Et)₃NH



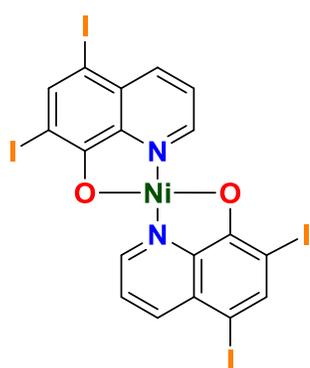
HQNi7



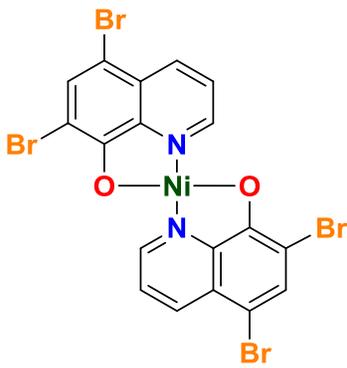
HQNi8



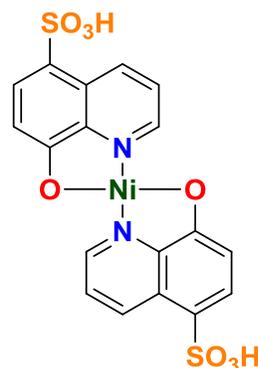
HQNi9



HQNi10



HQNi11



HQNi12

Capítulo I

Introducción y Antecedentes

1 Introducción

Uno de los principales objetivos en la química de coordinación es el estudio de las propiedades de los centros metálicos a través del uso de sistemas coordinantes o ligantes bien definidos, los cuales permiten modular de manera fina las propiedades electrónicas y estéricas de los compuestos de coordinación. En este contexto, el uso de quinolinas como ligantes de coordinación ha generado una amplia variedad de compuestos metálicos con aplicaciones en áreas de medicina, catálisis, materiales, entre otras.

Las quinolinas son aminas heterocíclicas cuya estructura está conformada por un anillo bencénico fusionado con un anillo piridínico. Estos compuestos generalmente son considerados como bases débiles, debido a que el par de electrones 2p del nitrógeno se encuentra ortogonal a la nube de electrones π y como consecuencia, está disponible para formar enlaces de coordinación con metales de transición.^{1,2} Las propiedades electrónicas y, estéricas que presenta este ligante pueden ser modificadas mediante la funcionalización directa de alguno de los anillos fusionados. Las reacciones de sustitución sobre las quinolinas se llevan a cabo preferentemente en las posiciones 5 y 8 del anillo bencénico, generando así una amplia variedad de ligantes quinolina sustituidas con diferentes propiedades estereoelectrónicas (**Figura 1**).

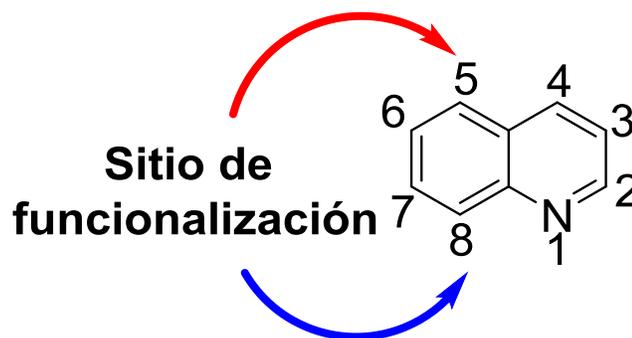


Figura 1. Posibles sitios de funcionalización de la quinolina

La relativa facilidad de obtener derivados de quinolinas³⁻⁵ junto con su amplia versatilidad coordinativa⁶⁻⁸ han hecho que los complejos metálicos que contengan estos ligantes sean ampliamente utilizados en distintas áreas. Además, la presencia de dos anillos fusionados en la estructura de las hidroxiquinolinas puede facilitar interacciones del tipo π - π . Este tipo de interacciones están presentes en numerosos sistemas biológicos^{9,10} y recientemente se ha descrito el papel que juegan en catálisis.¹¹

Motivados por el gran potencial que han mostrado poseer los complejos que contienen ligantes de derivados de hidroxiquinolina en diferentes campos de la ciencia, uno de los principales objetivos de este proyecto de investigación es la síntesis y caracterización de una serie de complejos de Ni(II) con diferentes hidroxiquinolinas sustituidas (**Figura 2**). Adicionalmente se presenta el estudio supramolecular detallado de algunos de los complejos preparados.

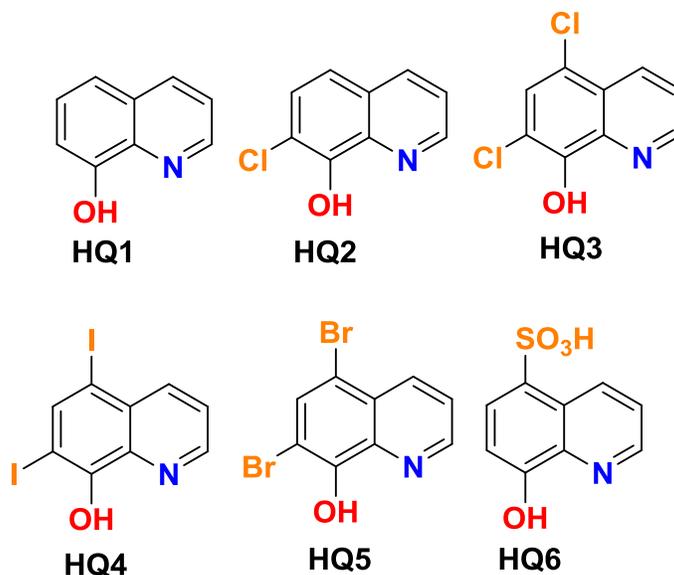


Figura 2. Hidroxiquinolinas empleadas en este proyecto

2 Antecedentes

A través de los años se han diseñado y sintetizado una gran variedad de compuestos en el área de la química de coordinación. Dentro de los ejemplos descritos en la literatura uno que ha inspirado el desarrollo de este trabajo ha sido el realizado por el profesor Yurdakul, el cual consistió en el estudio espectroscópico de complejos tipo $ML_2Ni(CN)_4$ con metales $M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II),$ y $Cd(II)$ usando la 8-hidroxiquinolina como ligante.¹²

El grupo de Patel sintetizó y caracterizó una serie de complejos del tipo ML_2 , donde $M(II)= Cu, Ni, Co, Zn$ y Mn y L corresponde a los ligantes 8-hidroxiquinolina y 5-metoximetil-8-quinolinol (**Figura 3**). Los complejos presentaron una alta actividad antifúngica en *A. niger*, *Trichothesium sp.*, *Botrydepladia thiobromine*, y *Penicillium expansum*.¹³

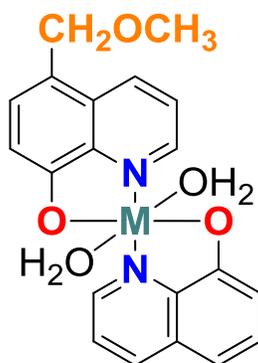


Figura 3. Complejos con actividad antifúngica

Existen descritos en la literatura varios ejemplos de compuestos de coordinación con ligantes hidroxiquinolina con propiedades anticancerígenas^{14–16} y antifúngicas.^{17,18} El grupo de investigación del profesor Chen sintetizó una serie de compuestos de $Sn(IV)$ con diferentes hidroxiquinolinas halógeno sustituidas (**Figura 4**).¹⁹ Estos compuestos presentaron actividad citotóxica de forma selectiva hacia células cancerígenas de hígado, dejando intactas a las células sanas.

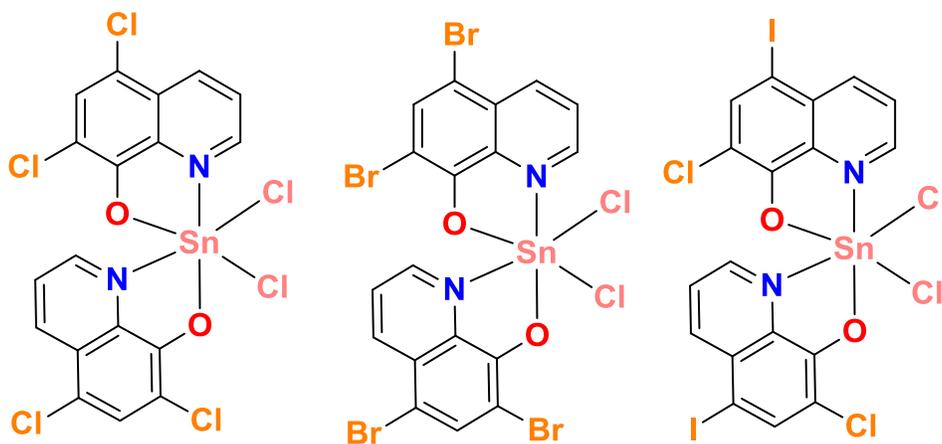


Figura 4. Complejos de Sn(IV) empleando hidroxiquinolinas

Posteriormente, el mismo grupo de investigación describió tres compuestos derivados de Ce(IV).²⁰ Dos de ellos mostraron una estructura mononuclear y uno dinuclear. Al igual que en el caso anterior los complejos contenían ligantes hidroxiquinolinas halógeno sustituidas (**Figura 5**). Los tres complejos exhibieron una alta citotoxicidad en líneas celulares de ovario e hígado, con una mayor afinidad hacia células cancerígenas de ovario.

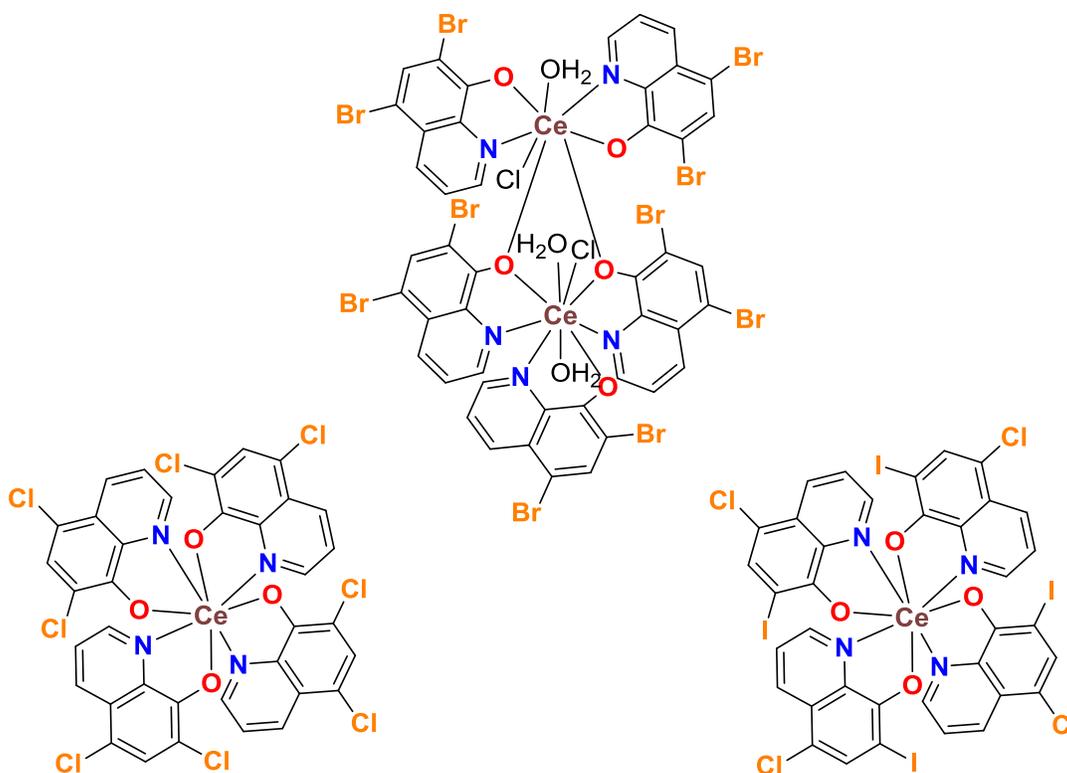


Figura 5. Compuestos de Ce(IV) empleando hidroxiquinolinas

Más recientemente, en 2015, el grupo del profesor Qin reportó un par de complejos de platino con el ligante 8-hidroxiquinolina (**Figura 6**).²¹ Ambos compuestos presentaron una alta y selectiva actividad citotóxica hacia líneas celulares tumorales de tejido hepático, pulmonar y de vejiga.

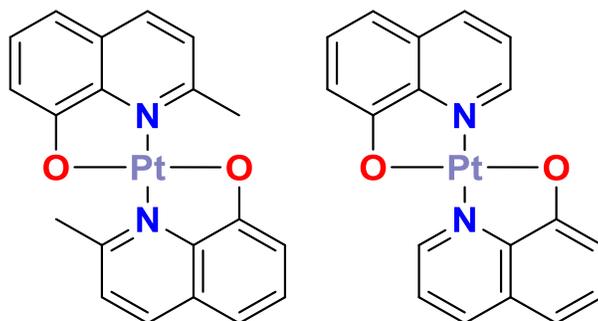


Figura 6. Complejos de Pt(II) derivados de 2-metil-8-hidroxiquinolina

Estos informes demuestran que los compuestos derivados de la 8-hidroxiquinolina tienen un alto potencial en el área de la química medicinal. Por lo que preparación de complejos que contengan este tipo de ligantes puede resultar muy interesante desde el punto de vista farmacéutico y biológico. Adicionalmente, en el campo de la ciencia de materiales se han descrito diferentes ejemplos de compuestos de coordinación con ligantes hidroxiquinolina. El grupo de investigación del profesor Mostafa Amini preparó una serie de compuestos de coordinación de estaño utilizando la 8-hidroxiquinolina (**Figura 7**) como ligante.²² Los complejos fueron utilizados de manera eficiente como diodos orgánicos de emisión de luz (OLED's, por sus siglas en inglés de organic light-emitting diode).

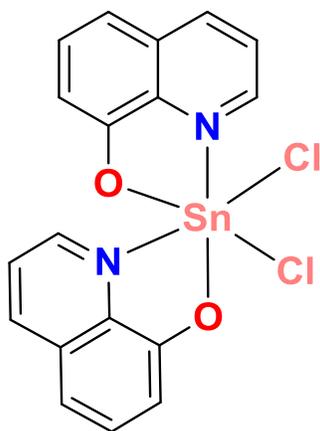


Figura 7. Complejo de Sn(IV)

En 2010 el grupo de la profesora Santana demostró el alto potencial de compuestos heterolépticos de Ni(II) conteniendo ligantes hidroxiquinolina para la posible fabricación de OLED's (**Figura 8**).²³ El centro metálico presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, el cual se coordina a un fragmento quinolinato y un ligante macrocíclico. Estos compuestos de Ni(II) exhibieron propiedades luminiscentes en disolución a temperatura ambiente. Así, esta característica abrió la posibilidad de adaptar las propiedades de estos cromóforos cambiando el ligante macrocíclico sin alterar las propiedades de emisión.

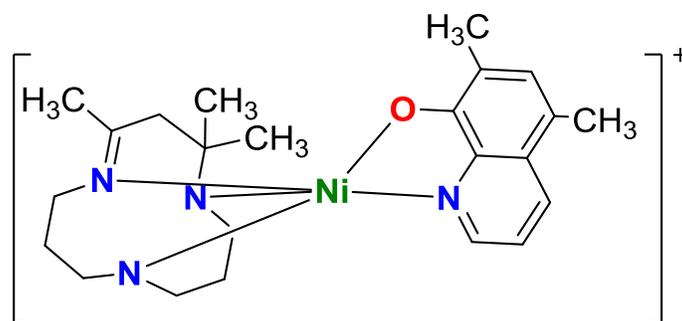
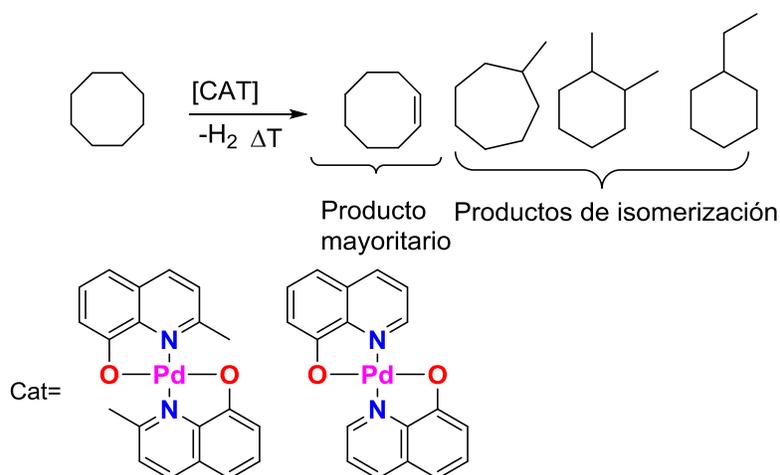


Figura 8. Compuesto heteroléptico de Ni(II)

Por otra parte, en el área de catálisis también se han empleado complejos derivados de quinolinas. Por ejemplo, el grupo de Taubmann^{24,25} utilizó complejos de Pd(II) con los ligantes 8-hidroxiquinolina y 2-metil-8-hidroxiquinolina como catalizadores, para reacciones de deshidrogenación de ciclooctanos sin la utilización de un aceptor de hidrógeno. La reacción catalítica procede en presencia de alguno de los complejos de paladio a 350 °C, generando como producto principal al cicloocteno junto con pequeñas cantidades de productos de isomerización, 1,2-dimetilciclohexano, etilciclohexano y metilcicloheptano, (**Esquema 1**).²⁶ Cabe mencionar que la deshidrogenación de alcanos para generar alquenos es una reacción de gran importancia, ya que los hidrocarburos saturados son materias primas de alto interés en el área de síntesis, tanto a nivel de laboratorio como industrial.



Esquema 1. Activación de ciclooctano

Otro ejemplo interesante fue el reportado por nuestro grupo de investigación. En el 2008, describiendo la síntesis de un compuesto de paladio derivado del ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico (**Figura 9**),²⁷ el complejo mostró tener una elevada actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura. Las reacciones catalíticas se realizaron bajo condiciones suaves y usando agua como disolvente.

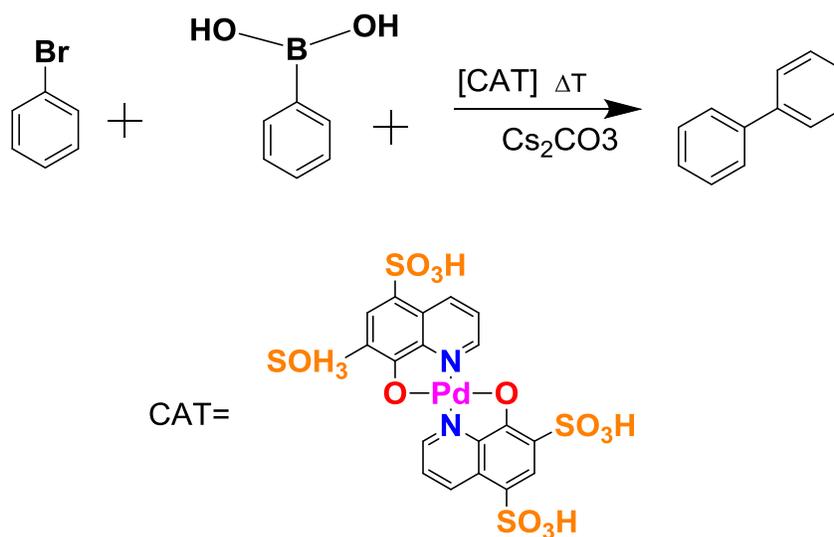


Figura 9. Reacción de Suzuki-Miyaura empleando el catalizador de Pd(II) derivado de ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico

2.1 Química supramolecular

La química supramolecular se define como la "Química más allá de la molécula". Se encarga de estudiar los sistemas que se encuentran organizados en agregados de moléculas o iones, unidos por interacciones no covalentes. Las interacciones no covalentes son las que mantienen unidas las especies supramoleculares, éstas son consideradas más débiles que las interacciones covalentes. Las interacciones no covalentes suelen tener una energía de enlace entre 2 kJ/mol a 300 kJ/mol, mientras que la energía de enlace de una interacción covalente se encuentra entre 150 kJ/mol y 450 kJ/mol.²⁸ En la **Tabla 1** se muestra un resumen de las interacciones no covalentes.

Tabla 1. Resumen de las interacciones no covalentes y sus energía de enlace

<i>Interacción</i>	<i>Energía de enlace (kJmol⁻¹)</i>
Covalente: Enlace simple	150-450
Ion-ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	4-120
Puente de hidrógeno	5-50
π - π	0-50
Van der Waals	<5, es variable, depende del área de la entidad
Hidrofóbicas	Relacionada con la energía de interacción del disolvente.

Las interacciones pueden clasificarse en 5 tipos: interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, interacciones π - π , de dispersión y efectos solvofóbicos.²⁸ A continuación se detalla cada una de ellas.

2.1.1 Interacciones electrostáticas

Las interacciones electrostáticas están basadas en la Ley de Coulomb, donde la atracción entre las cargas es fuertemente dependiente, de la distancia. Estas pueden clasificarse en: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo.

a) Ion-ion

Esta interacción se observa cuando dos especies con cargas opuestas están próximas entre sí y no tiene dependencia de la dirección ni de la orientación de las especies participantes.²⁹ **(Figura 10, a).**

b) Ion-dipolo

Existe esta fuerza cuando se atraen entre sí un ion y una molécula polar. La intensidad de esta interacción depende de la carga y tamaño del ion así como la magnitud del momento dipolar y el tamaño de la molécula.²⁹ **(Figura 10, b).**

c) Dipolo-dipolo

Esta interacción corresponde a las fuerzas de atracción entre moléculas polares, es decir entre moléculas que poseen momentos dipolares. A mayor momento dipolar mayor será la fuerza que presenten. Se consideran dos principales tipos de interacción dipolo-dipolo. La primera consiste en que dos moléculas adyacentes alinean uno de sus dipolos. La segunda es cuando simultáneamente ambas alinean sus dos dipolos²⁹ **((Figura 10, c).**

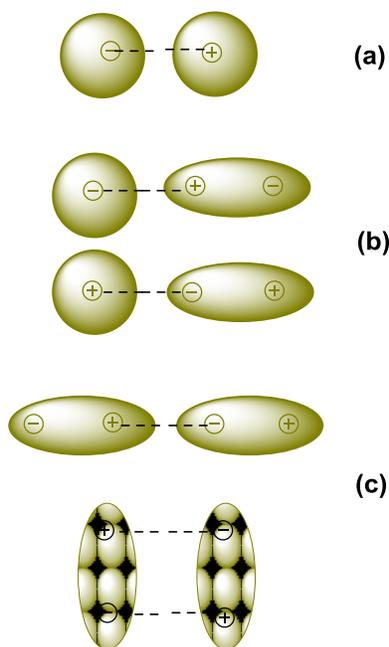


Figura 10. Interacciones electrostáticas: **a)** ion-ion, **b)** ión-dipolo, **c)** dipolo-dipolo

2.1.2 Puente de hidrógeno

El puente de hidrógeno es posiblemente la interacción no covalente más importante en el diseño de arquitecturas supramoleculares, debido a su gran resistencia y alto grado de direccionalidad.³⁰ De acuerdo a la IUPAC utilizando la definición general de un puente de hidrógeno y como se usa en la química orgánica^{31,32} se puede definir que es una interacción multicéntrica ($X-H \cdots Y$) (**Figura 11**) en la que un átomo de hidrógeno central está unido covalentemente a un átomo relativamente electronegativo X (C, N, O, S) y forma una interacción atractiva con el átomo Y (N, O, S) en la dirección de su único orbital con el par de electrones libres. La energía de los enlaces de hidrógeno suelen estar en el intervalo de $3-15 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($12-65 \text{ kJ mol}^{-1}$). Además en un puente de hidrógeno las distancias y ángulos de enlace determinan si la interacción es muy fuerte, fuerte o débil. En la **Tabla 2** se muestra la clasificación de los puentes de hidrógeno.³³

Tabla 2. Resumen de la clasificación de puentes de hidrógeno

	Clasificación de puentes de hidrógeno		
	Muy fuerte	Fuerte	Débil
Interacción X-H...Y	Principalmente covalente	Principalmente electrostática	Electrostática
Distancia de enlace (Å)	X-H ≈ H-Y	X-H < H...Y	X-H << H...Y
H...Y	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
X...Y	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4
Ángulos de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Energía de enlace (kJ mol ⁻¹)	>50	15-50	<15

Gracias a la presencia de los puentes de hidrógeno existe el reconocimiento intermolecular entre pares de moléculas llamados sintones supramoleculares, que son una herramienta utilizada en la construcción y diseño de estructuras cristalinas.³⁴ Estos sintones pueden existir en dos diferentes categorías: homosintones que están compuestos por interacciones entre grupos iguales como los ácidos carboxílicos (dímeros) y los heterosintones compuestos por diferentes grupos funcionales (**Figura 11**).³⁵

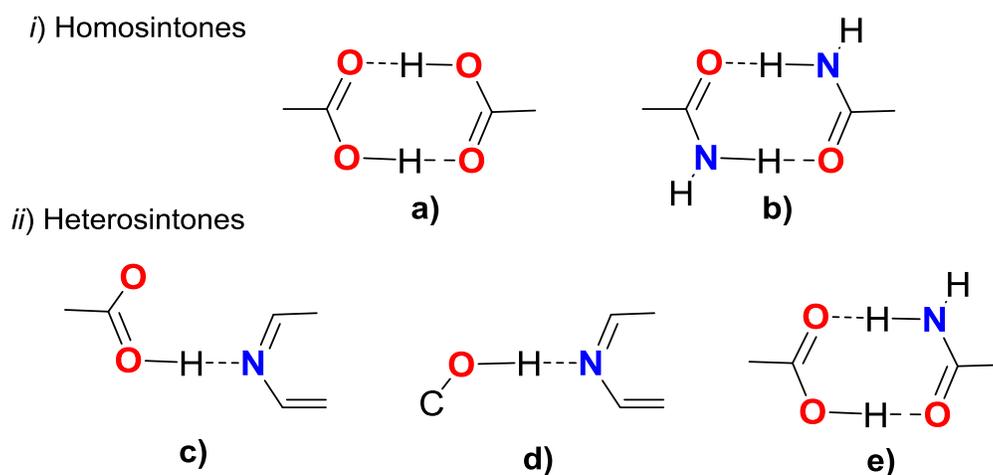


Figura 11. Ejemplos de agregados supramoleculares unidos mediante puentes de hidrógeno i) homosintones, ii) heterosintones

Un ejemplo de gran importancia donde se encuentran puentes de hidrógeno es en la molécula del ADN, compuesta por una doble hélice. Este arreglo de la doble hélice se genera entre otras cosas por los puentes de hidrógeno presentes entre los pares de bases nitrogenadas complementarias.²⁸ Existen dos puentes de hidrógeno entre los pares de bases de adenina y timina, mientras que entre las moléculas de citosina y guanina existen tres puentes.³⁶ En la **Figura 12**, se muestra un esquema de los puentes de hidrógeno presentes en el ADN.

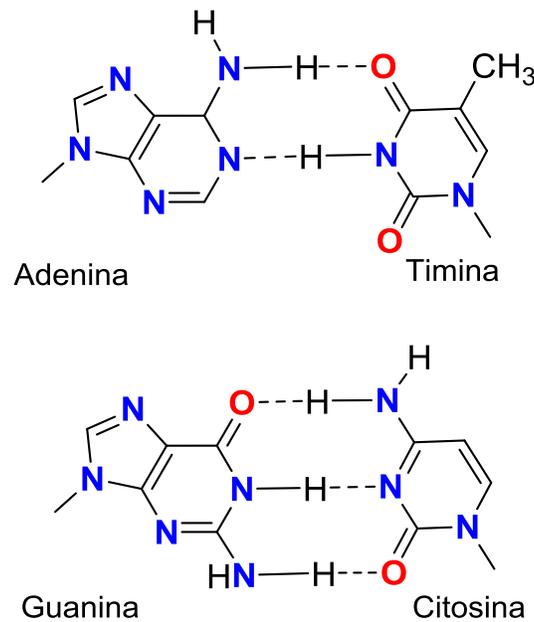


Figura 12. Puentes de hidrógeno en las bases nitrogenadas del ADN

Los puentes de hidrógeno son interacciones relativamente débiles en comparación con un enlace covalente, pero los millones de puentes de hidrógeno juntos representan una fuerza extremadamente fuerte que mantiene las dos cadenas de ADN juntas. Además, el esqueleto azúcar-fosfato que está en el exterior de la hélice de ADN contiene grupos polares donde pueden formar puentes de hidrógeno externos con el agua circundante proporcionando a la molécula una estabilidad adicional.³⁷

2.1.3 Interacciones π - π

De acuerdo al modelo de Hunter-Sanders,^{38,39} las interacciones π - π se deben a la existencia de atracciones electrostáticas de especies aromáticas con electrones π hacia un anillo cargado positivamente, tipo σ , que minimizan los componentes de repulsión y maximizan los de atracción entre las especies en contacto.³⁸ Existen dos tipos de conformaciones: alineaciones cara-cara y alineamiento borde-cara.

a) *Interacción alineamiento cara-cara*

Es aquella en la que se encuentran en paralelo los anillos separados por 3.5 Å y desplazados, estos interactúan desde el centro de uno de los anillos a la esquina del otro (**Figura 13, a**).

b) *Interacción alineamiento borde-cara*

Es la interacción de un átomo de hidrógeno de uno de los anillos con el centro de otro a una distancia de 4 Å, produciendo una orientación perpendicular entre los pares moleculares (**Figura 13, b**).

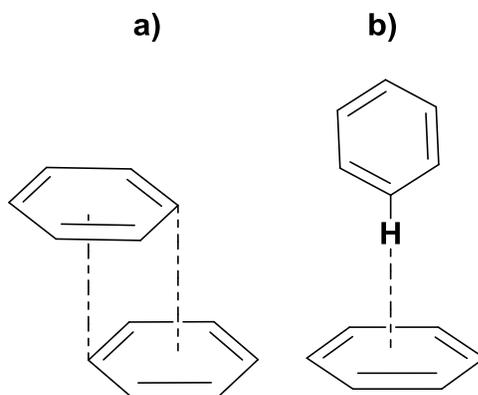


Figura 13. Interacciones π - π : **a)** cara-cara; **b)** borde-cara

2.1.4 Interacción Van der Waals

Las interacciones de Van der Waals son efectos de dispersión que incluyen atracciones entre átomos, moléculas y superficies. Tienen cinco contribuciones importantes, repulsivas y atractivas.²⁸ En general, un potencial intermolecular tiene un componente repulsivo que evita el colapso de las moléculas, debido que al acercarse, las entidades unas a otras se repelen.³⁵ También tiene un componente atractivo que, a su vez, consta de cuatro contribuciones distintas:³⁶

La primera fuente de contribución son las interacciones electrostáticas que están presentes en las agrupaciones moleculares, aquellas moléculas con dipolo permanente se orientan de acuerdo a sus cargas como: HCl, NH₃, H₂O, etc.

La segunda contribución es la interacción de un dipolo permanente con un dipolo inducido, es decir, la interacción entre una molécula con dipolo permanente que induce un dipolo instantáneo en una molécula no polar. Ésta última bajo la influencia de la primera, se distorsiona y orienta, formando un dipolo inducido.

La tercera suele ser denominada de dispersión, la energía de dispersión se atribuye a la atracción entre dos dipolos inducidos.

La cuarta contribución se manifiesta cuando las nubes electrónicas saturadas de electrones empiezan a traslaparse.

2.1.5 Interacción solvofóbica

El efecto solvofóbico es la poca afinidad que tienen algunas especies por un disolvente. El efecto solvofóbico más importante y mejor estudiado es el de efecto hidrofóbico.⁴²

Los efectos hidrofóbicos surgen de la exclusión de grupos no polares o moléculas en disolución. Esta situación es energéticamente favorable porque las moléculas de agua interactúan con sí mismas o con otros grupos polares o moléculas. Este fenómeno se puede observar entre el diclorometano y agua, que son disolventes no miscibles. El diclorometano es desplazado por el agua, debido a que tienen mayor afinidad entre sí las moléculas de agua (**Figura 14**).²⁸

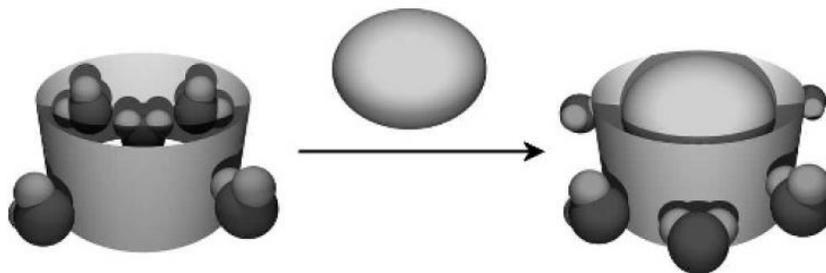


Figura 14. Desplazamiento de las moléculas de agua de una cavidad hidrofóbica. Responsable del efecto hidrofóbico

2.2 Compuestos de coordinación y su química supramolecular como catalizadores

El estudio de las interacciones supramoleculares es muy importante. Ahora se sabe que las interacciones no covalentes juegan un papel relevante en la función de numerosos compuestos de coordinación, por lo que el diseño de nuevos ligantes no solo se debe enfocar en brindar las propiedades estereoelectrónicas adecuadas al metal, sino que además se deben considerar las posibles interacciones no covalentes que pueda realizar el mismo ligante. Mediante la introducción de ciertos grupos funcionales en el ligante se pueden favorecer las interacciones no covalentes tales como puentes de hidrógeno, ligante-metal, interacciones electrostáticas y solvofóbicas.

En esta sección se describen algunos ejemplos de sistemas catalíticos en los cuales las interacciones no covalentes juegan un papel fundamental para la actividad de los catalizadores. Se resaltan las interacciones de puente de hidrógeno y del tipo π - π .

Ryoji Noyori⁴³ y colaboradores, describieron la hidrogenación catalítica de aldehídos, cetonas e iminas utilizando un catalizador de rutenio. El estudio del mecanismo de reacción de este proceso demostró que uno de los intermediarios fundamentales forma tres puentes de hidrógeno (**Figura 15**). El primero ocurre entre el anillo aromático del sustrato con el hidrógeno del ligante areno del rutenio. El segundo se da directamente entre el hidrógeno enlazado al Ru con el grupo -CHO del sustrato. Finalmente, el hidrógeno del ligante amina interacciona con el heteroátomo del sustrato. En este intermediario queda evidenciada la importancia de la esfera de coordinación y su papel fundamental para ayudar al catalizador a realizar su función.

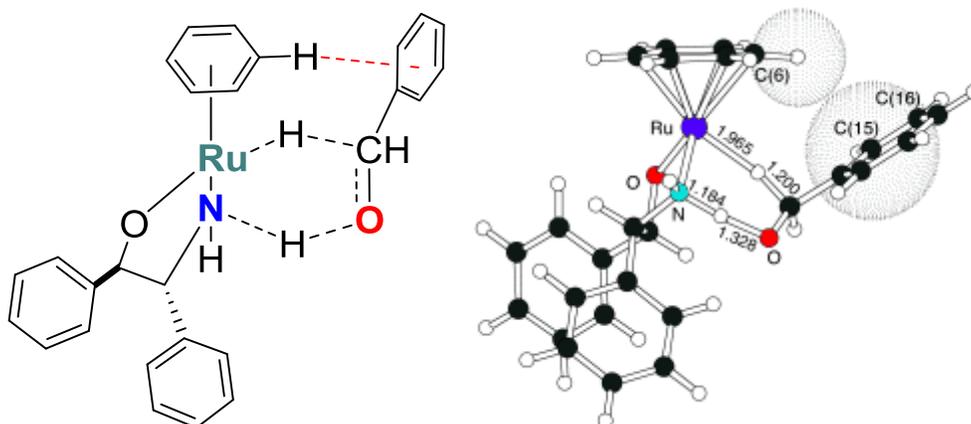


Figura 15. Catalizador de rutenio empleado en la reacción de Noyori de aldehídos

La incorporación de un fragmento poliaromático en alguno de los ligantes, ha permitido soportar complejos en grafeno^{44,45} y en nanotubos^{46,47} mediante interacciones de tipo π - π . El profesor Riant y su equipo de trabajo presentaron la inmovilización de un complejo de Au(I) en nanotubos de multiparedes. La interacción de tipo π - π entre el fragmento de pireno que contiene el ligante con el nanotubo, favoreció la inmovilización del complejo (**Figura 16,a**).⁴⁸ El nuevo material fue evaluado en la reacción de ciclación de eninos. Como resultado de la inmovilización se produjo una especie con una mayor actividad y selectividad. Además, el catalizador se pudo reciclar 6 veces sin pérdida aparente de actividad. Otro ejemplo fue el descrito por el grupo de Peris.⁴⁹ Ellos prepararon una serie de complejos de Ru e Ir con un ligante carbeno *N*-heterocíclico que contenía un fragmento de pireno. El sistema poliaromático permitió soportar los catalizadores sobre grafeno mediante interacciones de tipo π - π (**Figura 16,b**). Los nuevos materiales mostraron una elevada actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de alquenos, reducción de grupo nitro y deshidrogenación de alcoholes. Además, los materiales fueron reutilizados hasta 10 veces sin pérdida de actividad.

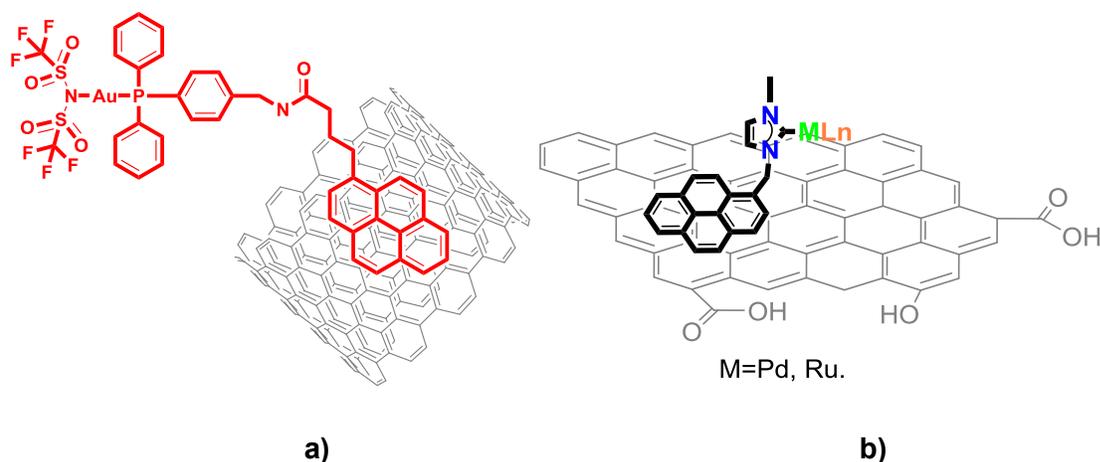


Figura 16. a) Complejo de Au(I) inmovilizado en nanotubos de carbono, **b)** El sistema carbeno *N*-heterocíclico soportado sobre grafeno

El ligante hidroxiquinolina también ha jugado un papel importante para el diseño de arquitecturas supramoleculares. A continuación se describen algunos ejemplos de compuestos de coordinación que involucran sistemas similares al descrito en esta tesis.

Huo reportó dos compuestos de coordinación de Cu(II) y Co(II) con el ligante derivado de la 8-hidroxiquinolina (**Figura 17**).⁵⁰ De acuerdo a la difracción de rayos X de monocristal, en ambas estructuras son observadas interacciones supramoleculares del tipo puentes de hidrógeno C–H•••F entre pares moleculares. En el tetrámero de cobalto adicionalmente se observan interacciones de puentes de hidrógeno con el oxígeno C–H•••O e interacciones del tipo C–F--- π (**Figura 18, a**), mientras que en el dímero de cobre también se observan interacciones C–F---F–C y apilamiento del tipo π – π (**Figura 18, b**).

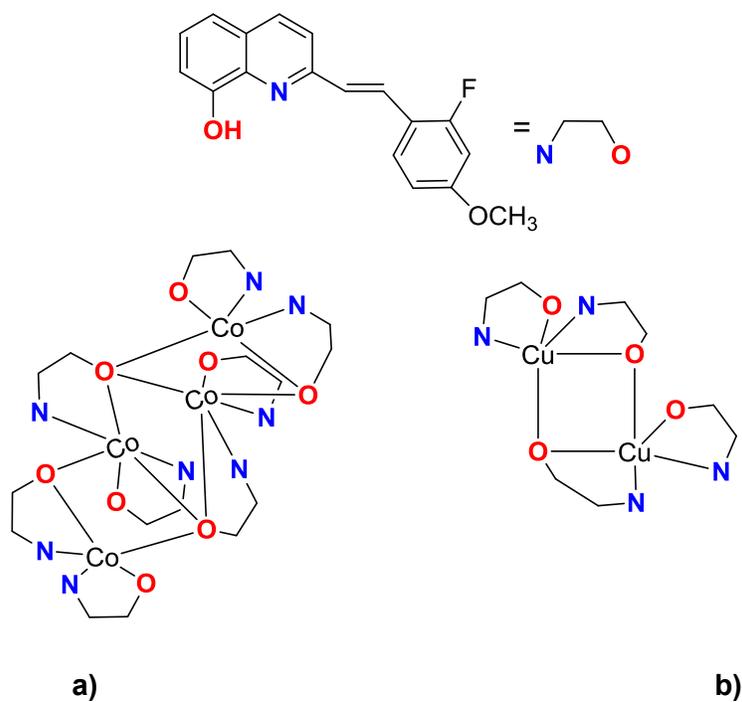


Figura 17. a) Tetrámero de Co(II) b) Dímero de Cu(II)

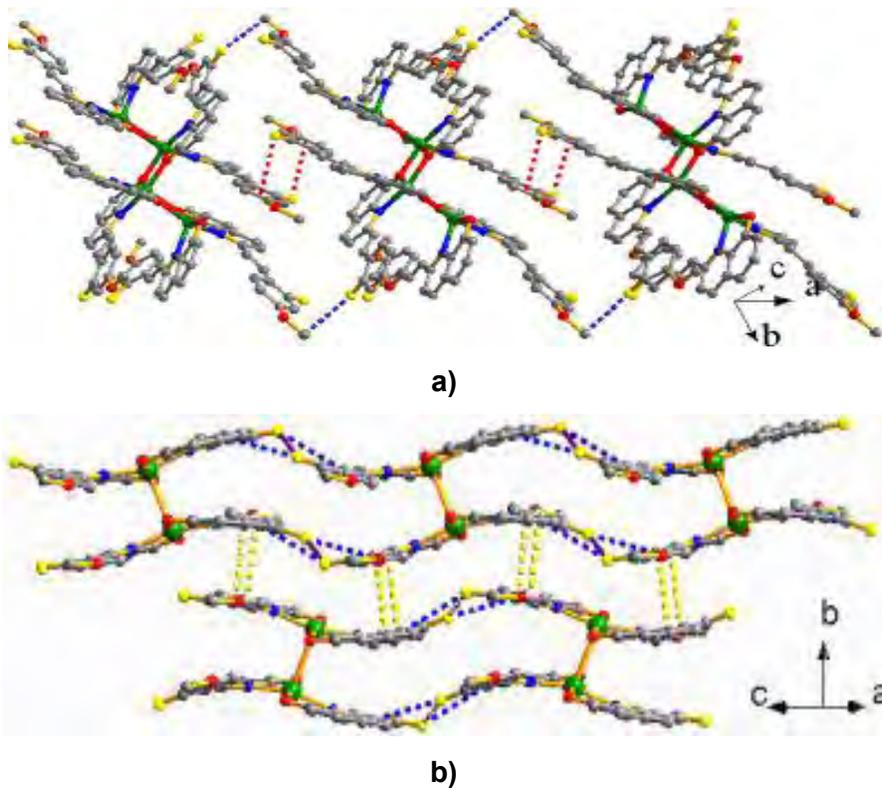


Figura 18. a) Estructura de la cadena supramolecular del tetrámero a lo largo del eje c a través de las interacciones $C-H \cdots F$ y $C-F \cdots \pi$. b) Estructura supramolecular del dímero, $C-H \cdots F$, $C-F \cdots F$ y apilamiento $\pi-\pi$

El grupo de Wen Dong preparó una serie de complejos de Zn y Mn con el ligante 5-tetrazolilazo-8-hidroxiquinolina (TTHQ) generando las especies $[\text{Zn}_2(\text{TTHQ})(\text{Et}_3\text{N})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Mn}_2(\text{TTHQ})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Figura 19**), respectivamente. Las propiedades luminiscentes de ambos complejos fueron evaluadas, mostrando buenos resultados.⁵¹

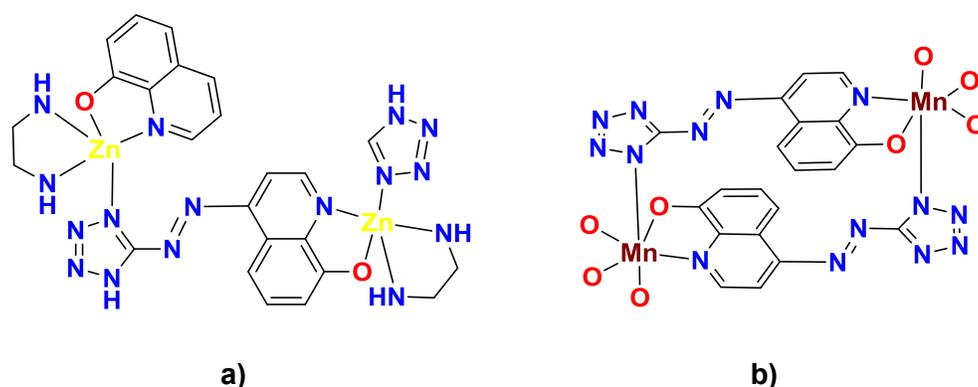


Figura 19. a) Complejo de Zn(II) b) Complejo de Mn(II) con TTHQ

El compuesto de $[\text{Zn}_2(\text{TTHQ})(\text{Et}_3\text{N})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presentó en estado sólido interacción π - π cara a cara deslizada; la interacción se observó entre dos anillos de quinolina. La celda de este complejo presenta tres de puentes de hidrógeno. El primero del tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ y dos del tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ entre las moléculas de agua y el oxígeno de la parte aromática. Otra interacción es la observada entre el oxígeno del agua con la mitad del tetrazol $\text{O}\cdots\text{N}$. Los puentes de hidrógeno junto con las interacciones de apilamiento π - π , generan una red supramolecular que forma una estructura en 2D (**Figura 20, a**).

El complejo de Mn presenta interacciones del tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ entre el tetrazolio y el anillo de la hidroxiquinolina, e interacción π - π de apilamiento borde-borde entre los dos anillos de las hidroxiquinolinas (**Figura 20, b**).

La estructura supramolecular de estos compuestos es estabilizada por las interacciones antes mencionadas.

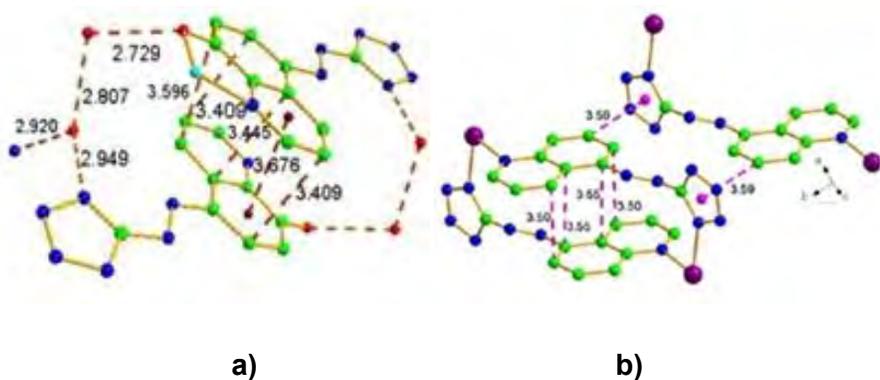


Figura 20. a) Estructura de Zn con interacciones π - π y puentes de hidrógeno, b) Estructura de Mn con interacciones π - π y puentes de hidrógeno

En el año 2003, el grupo de investigación de Deng-Ke Cao describió la síntesis de compuestos basados en fosfonatos metálicos con Zn(II), Cu(II) y Fe(II), y su estudio en estado sólido (**Figura 21**).⁵² El compuesto de Zn se ordena en capas por medio de interacciones π - π de forma antiparalela entre los dos anillos de la quinolina, y las capas se unen adicionalmente a una capa supramolecular tridimensional a través de interacciones de puente de hidrógeno (**Figura 22, a**). El complejo de Cu exhibe entre sus anillos de piridina un apilamiento del tipo π - π (**Figura 22, b**).

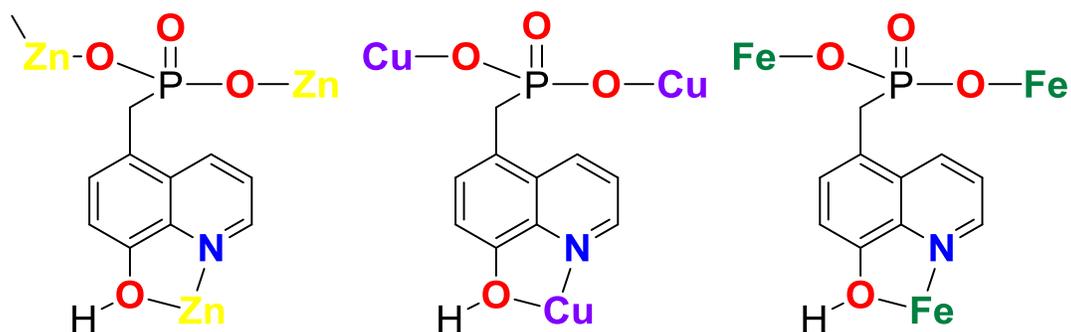


Figura 21. Fosfonatos metálicos

Finalmente en el caso del complejo de Fe, se pueden observar interacciones de apilamiento aromático benceno-benceno y piridina-piridina (**Figura 22, c**). Estos compuestos en estado sólido presentan propiedades de fluorescencia. Además, se observó que el compuesto de Zn presenta emisiones de transición de carga entre ligante y metal, mientras que los complejos de Cu y Fe son antiferromagnéticos.

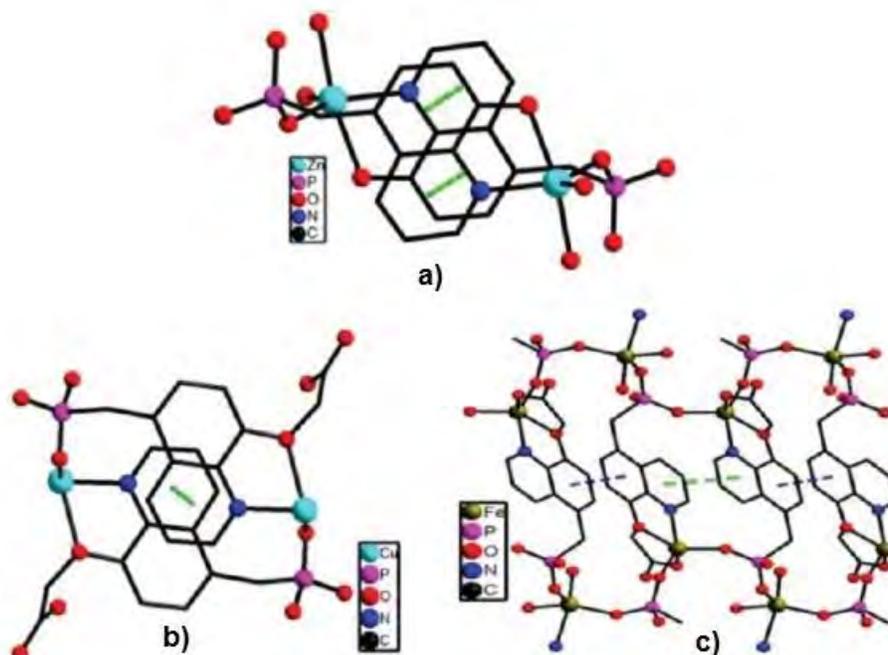


Figura 22. a) Complejo de Zn(II), b) Complejo de Cu(II), c) Complejo de Fe(II) en las tres imágenes se observan las interacciones π - π

Debido a la gran versatilidad coordinativa de los ligantes derivados de la hidroxiquinolona, se han descrito compuestos que contienen lantánidos como Eu, Dy, Ce, La, Pr y Ho.⁵³ Por lo general se producen compuestos del tipo $[\text{Ln}_2(\text{HQC})_6]$, en donde HQC hace referencia al ligante 2-hidroxiquinolona-4-carboxilato (**Figura 23**). En este sentido el profesor Mao-Chun Hong describió una serie amplia de compuestos derivados de lantánidos con el ligante HQC. Cada complejo forma una estructura supramolecular, constituida por unidades dinucleares a través de interacciones π - π y puentes de hidrógeno. En la **Figura 24** se puede ver la estructura supramolecular 2D y 3D del compuesto de $[\text{Eu}_2(\text{HQC})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, en la cual se observan interacciones de apilamiento π - π entre los anillos.

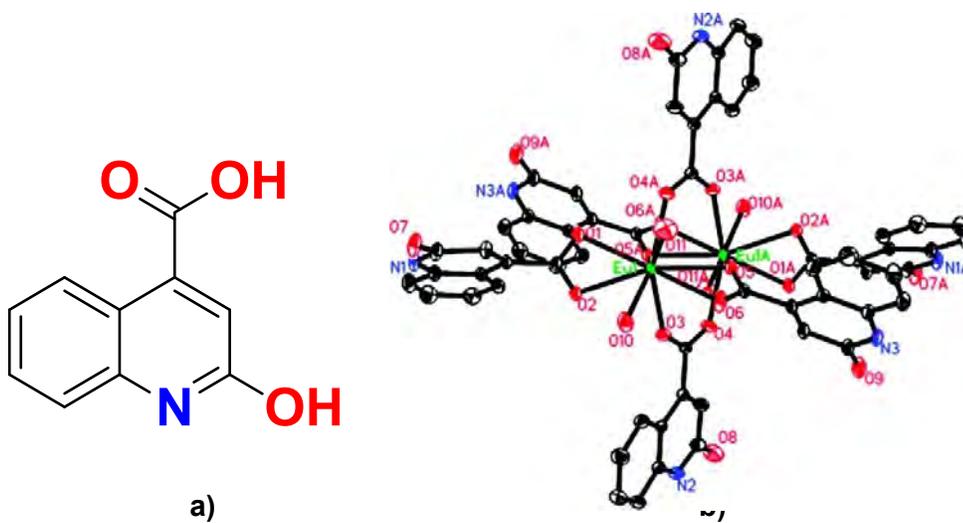
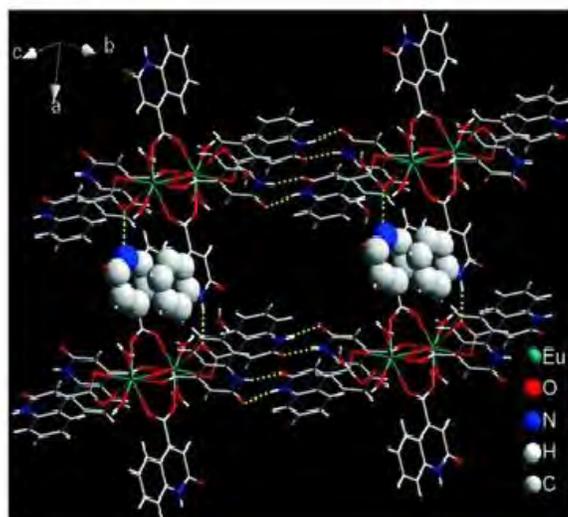
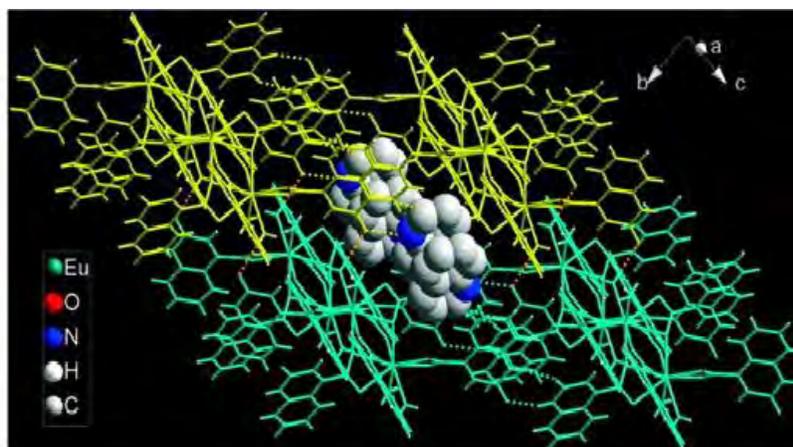


Figura 23. a) Ácido 2-hidroxiquinolina-4-carboxílico, b) Complejo de Eu(III)



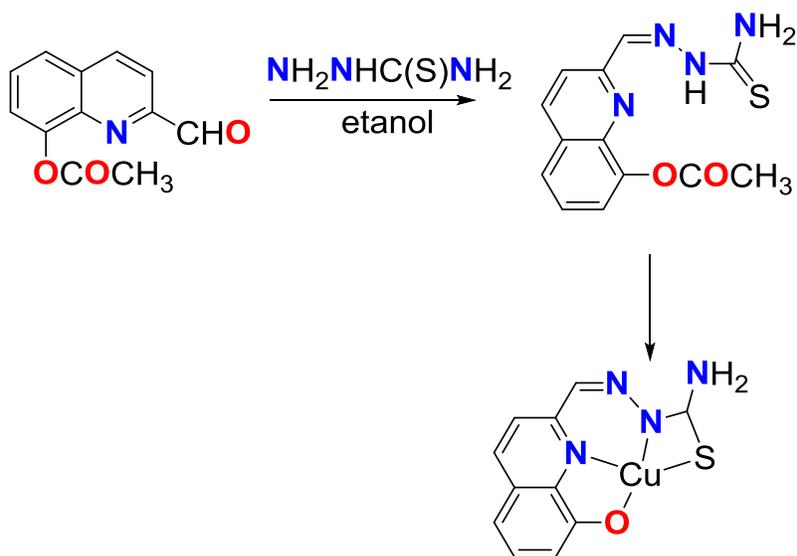
a)



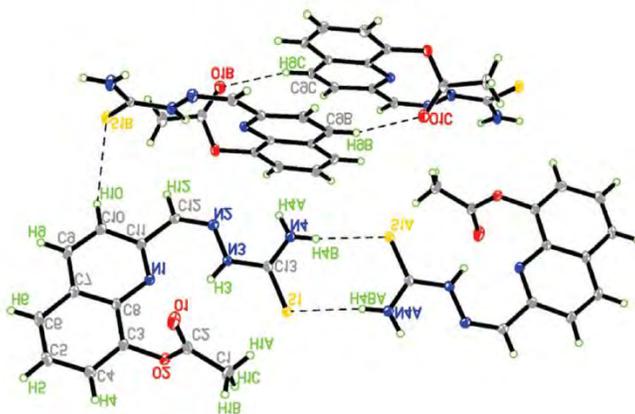
b)

Figura 24. Complejo de Eu(III) derivado de 2-hidroxiquinolina-4-carboxilato se observan; a) puentes de hidrógeno y en b) interacciones π - π

El grupo de Hong-Ling Gao sintetizó un compuesto de coordinación de Cu(II), empleando una base de Schiff proveniente de la reacción del acetato 2-formil-8-quinolinil y la tiosemicarbazida (**Esquema 2**).⁵⁴ Interesantemente, el arreglo supramolecular del ligante muestra una estructura estabilizada a través de puentes de hidrógeno. También presenta una interacción débil π - π cara a cara entre el anillo de fenilo y piridilo, provocando que las moléculas se empaqueten en capas (**Figura 25**).



Esquema 2. Síntesis del complejo de Cu(II)



En el camino de la ciencia a recorrer, será necesario diseñar y obtener compuestos cada vez más complejos. Cuando la química supramolecular afronta sistemas mayores y más complejos, el esfuerzo sintético se expande y el tiempo y el dinero representan aspectos de importancia creciente⁵⁵. Es por eso que el estudio supramolecular de los compuestos de coordinación, como se describió anteriormente, es de gran relevancia para el desarrollo de nuevos materiales, también las interacciones no covalentes juegan un papel fundamental en la selectividad y actividad catalítica de algunos catalizadores.⁵⁶ Con base en todo lo anteriormente descrito, en el grupo de trabajo del Doctor David Morales Morales se piensa que es importante este tipo estudios de nuevos sistemas de coordinación, para así seguir contribuyendo al conocimiento de esta área de la ciencia, por lo que el presente proyecto de tesis se enfoca en el estudio en estado sólido de algunos de los complejos de Ni(II) y con ligantes derivados de la hidroxiquinolona.

Capítulo II

Hipótesis y Objetivos

3 Hipótesis

Las reacciones de derivados de la 8-hidroxiquinolina con materias primas de Ni(II) generaran complejos favoreciendo la formación de compuestos hexacoordinados y tetracoordinados.

4 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar complejos derivados de Ni(II) con diferentes hidroxiquinolinas sustituidas. Realizar el estudio de las interacciones no covalentes en el arreglo supramolecular de los complejos en estado sólido.

4.1 Objetivos particulares

- Sintetizar complejos de Ni(II) con diferentes hidroxiquinolinas (**Figura 26**) y caracterizarlos mediante la medición de la susceptibilidad magnética, espectroscopia de infrarrojo y Raman, espectrometría de masas y análisis elemental.
- Determinar la estructura molecular de los complejos, mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Efectuar el estudio de las interacciones no covalentes, en el arreglo estructural de los compuestos de coordinación en el estado sólido.

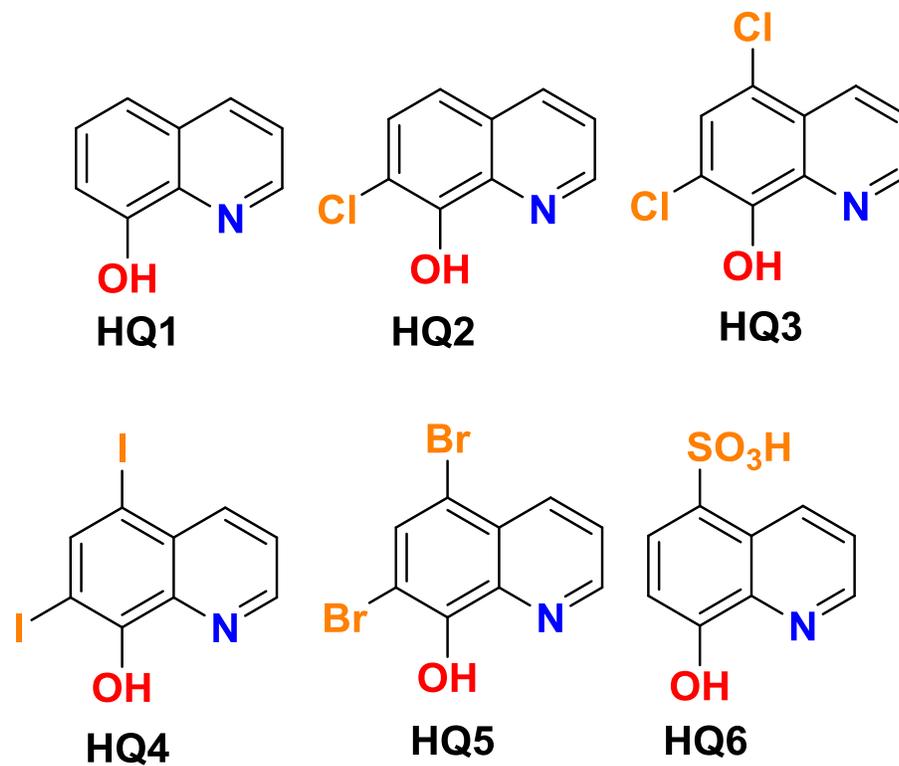


Figura 26. Hidroxiquinolinas empleadas en este proyecto

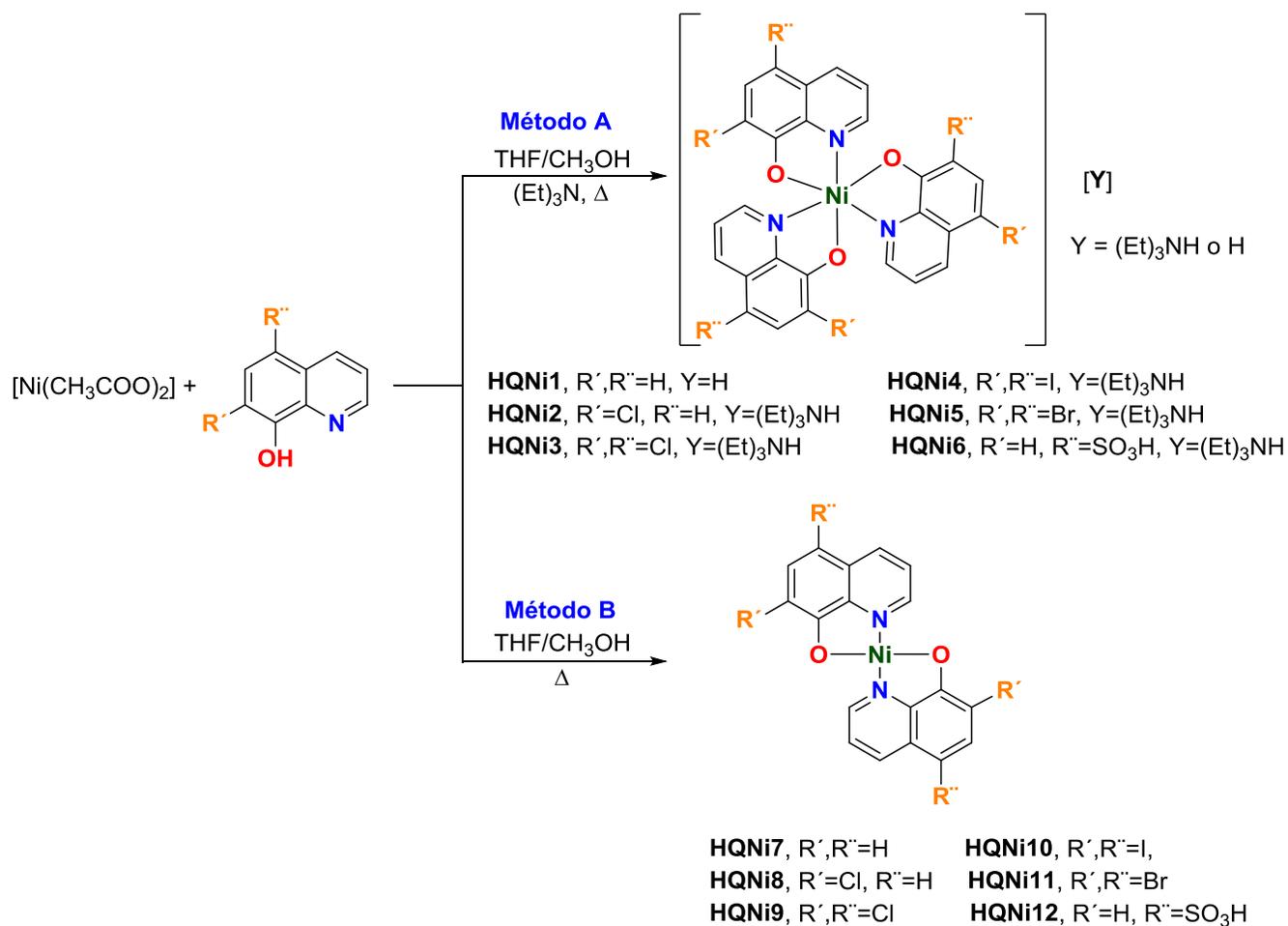
Capítulo III

Discusión de Resultados

5 Discusión de Resultados

5.1 Síntesis de los complejos de Ni(II)

La síntesis de los complejos de níquel se realizó siguiendo dos metodologías distintas (**Esquema 3**). La diferencia entre ambos procedimientos consiste en la presencia o ausencia de una base. En primer lugar se realizó la reacción de la hidroxiquinolina correspondiente con acetato de níquel en presencia de trietilamina (método A). En esta reacción se empleó la trietilamina como una base para llevar a cabo la desprotonación de la hidroxiquinolina favoreciendo de esta manera la coordinación de tres ligantes al centro de níquel, produciendo los complejos **HQNi1-HQNi6**. Cuando la reacción se realiza en ausencia de base, se obtienen los compuestos tetracoordinados **HQNi7-HQNi12** (método B). En la **Tabla 3** se muestran los rendimientos y algunas propiedades físicas de estas especies. En general los compuestos son obtenidos en rendimientos que van de moderados a buenos.



Esquema 3. Síntesis de los compuestos de Ni(II) HQNi1-HQNi12

5.2 Caracterización de los complejos de Ni(II)

Todos los complejos de níquel fueron caracterizados por las técnicas de análisis convencionales, tales como, susceptibilidad magnética, espectrometría de masas (*ESI*), espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman y análisis elemental. La caracterización mediante RMN no pudo realizarse debido a la naturaleza paramagnética de los complejos. Los compuestos **HQNi3** y **HQNi4** fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, lo cual nos permitió elucidar su estructura molecular de manera inequívoca, al igual que la realización de su análisis supramolecular.

Los compuestos obtenidos presentaron diferentes tonalidades (café, amarillos, verdes y naranjas) con distintas intensidades como se describe en la **Tabla 3**. Estos compuestos no funden por lo que sólo se observó la temperatura de descomposición 150 °C a 369 °C, las cuales también son informadas en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas generales de los complejos de Ni(II)

Compuesto (Clave)	Aspecto físico	Punto de descomposición (°C)	Rendimiento (%)
HQNi1	Sólido color amarillo	158	84.7
HQNi2	Sólido color amarillo claro	179	88.0
HQNi3	Sólido color verde claro	231	87.3
HQNi4	Sólido color naranja oscuro	369	70.4
HQNi5	Sólido color verde intenso	240	92.0
HQNi6	Sólido color verde claro	236	82.7
HQNi7	Sólido color mostaza	150	87.2
HQNi8	Sólido color verde	165	71.4
HQNi9	Sólido color amarillo	195	80.0
HQNi10	Sólido color café	204	70.6
HQNi11	Sólido color verde militar	254	80.0
HQNi12	Sólido color verde intenso	215	58.2

5.2.1 Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética es una constante de proporcionalidad adimensional que indica el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético aplicado, y proporciona información sobre el estado de oxidación de un centro metálico en un compuesto de coordinación.⁵⁷ La determinación de la susceptibilidad magnética de los complejos de níquel, permitió comprobar la naturaleza paramagnética y el estado de oxidación de dichos compuestos. Las medidas de susceptibilidad de los compuestos de coordinación de Ni(II) fueron realizadas usando el método de Gouy,⁵⁸ con un balanza Sherwood Scientific. Los momentos magnéticos efectivos μ_{eff} de los complejos de níquel se calcularon utilizando la ecuación (1).⁵⁹

$$\mu_{eff} = \frac{3k}{\beta N_A \mu_B} \sqrt{X_{corr} * T} \dots (1)$$

Donde :

k = constante de Boltzmann.

N_A = número de Avogadro.

β = permeabilidad magnética.

μ_B = magnetón de Bohr.

X_{corr} = susceptibilidad corregida.

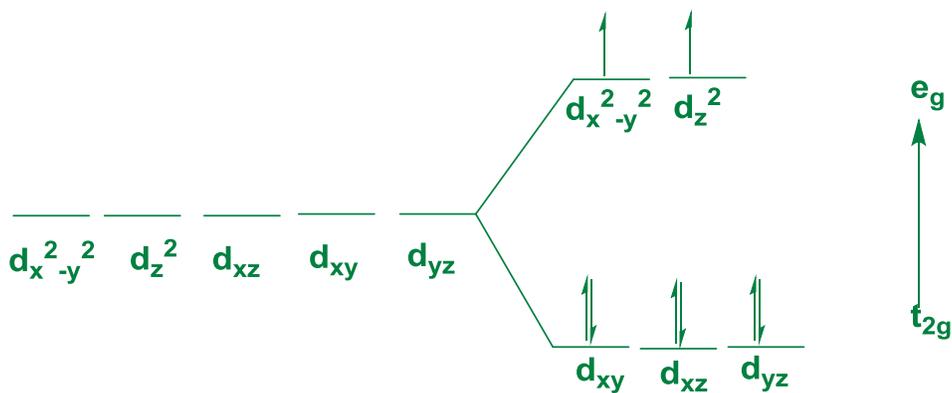
T = temperatura.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4**. Los compuestos **HQNi1-HQNi12** son paramagnéticos con valores de μ_{eff} que van de 2.25 a 3.89. Estos resultados corresponden a especies con dos electrones desapareados. Por lo que el centro metálico se encuentra en un estado de oxidación 2⁺. Con los resultados obtenidos se sugiere que la geometría de los complejos es tetraédrica u octaédrica. En la **Figura 27**, se ilustra el desdoblamiento de los orbitales d de acuerdo a la teoría de campo cristalino para un compuesto d⁸ paramagnético, con geometría tetraédrica y octaédrica; como se puede observar, el número de electrones desapareados concuerda perfectamente con lo determinado experimentalmente.

Tabla 4. Momentos magnéticos efectivos μ_{eff} de los complejos de Ni(II)

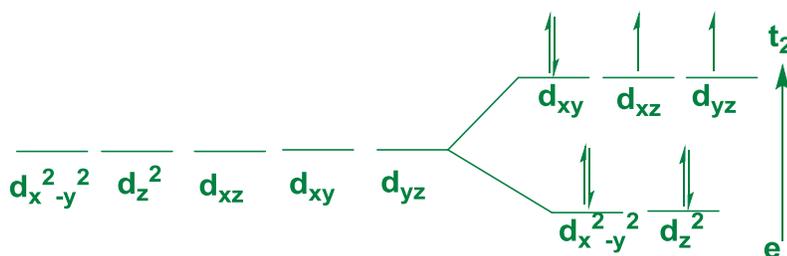
Compuesto	μ_{eff} (μ_B)
HQNi1	3.24
HQNi2	2.25
HQNi3	3.05
HQNi4	2.50
HQNi5	3.67
HQNi6	3.33
HQNi7	2.59
HQNi8	3.89
HQNi9	2.50
HQNi10	2.54
HQNi11	2.88
HQNi12	2.70

Geometría Octaédrica Ni²⁺ d⁸



a)

Geometría Tetraédrica Ni²⁺ d⁸



b)

Figura 27. Configuración electrónica de los complejos de Ni(II) d⁸: a) En geometría octaédrica , b) En geometría tetraédrica

5.2.2 Espectrometría de masas

Los compuestos de coordinación de níquel fueron analizados por espectrometría de masas usando la técnica de ionización por electrospray (ESI por sus siglas en inglés, electrospray ionization). En la **Tabla 5** se muestran los resultados obtenidos para todos los complejos preparados.

Los espectros de los complejos **HQNi1-HQNi6** exhibieron el fragmento $[M-Y]^-$ lo que confirma la presencia de tres ligantes hidroxiquinolinas y un átomo de níquel, concordando perfectamente con la geometría octaédrica propuesta para estos complejos, debido a que la hidroxiquinolína se comporta como un ligante bidentado. Para los compuestos **HQNi7-HQNi11** se muestran fragmentos del tipo $[M+Na]^+$; en este caso se observó el ion molecular más un átomo de sodio porque se formó un aducto que es característico de la técnica de espectrometría, mientras que para el compuesto **HQNi12** se observó el fragmento $[M-H]^-$ con la pérdida de un protón del grupo sulfónico que está presente en la molécula. Los resultados permitieron confirmar que el centro metálico de **HQNi7-HQNi12** se encuentra coordinado a dos ligantes hidroxiquinolína, es decir se obtuvieron los compuestos tetracoordinados. Con la información antes mencionada es posible confirmar que se obtuvieron todos los compuestos y que la estructuras propuestas son las esperadas. Los espectros de todos los complejos de Ni(II) se encuentran en el **Anexo I**.

Tabla 5. Datos de espectrometría de masas ESI de los complejos de Ni(II)

<i>Compuesto</i>	<i>Fragmento</i>	<i>m/z</i>
HQNi1	[M-Y] ⁻	490.3
HQNi2	[M-Y] ⁻	594.1
HQNi3	[M-Y] ⁻	698.2
HQNi4	[M-Y] ⁻	1246.3
HQNi5	[M-Y] ⁻	964.2
HQNi6	[M-Y] ⁻	709.3
HQNi7	[M+Na] ⁺	369.1
HQNi8	[M+Na] ⁺	436.8
HQNi9	[M+Na] ⁺	506.8
HQNi10	[M+Na] ⁺	872.7
HQNi11	[M+Na] ⁺	684.6
HQNi12	[M-H] ⁻	505.4

A modo de ejemplo se muestran los espectros de masas correspondientes a los complejos **HQNi5** (Figura 28) y **HQNi8** (Figura 29), lo cuales presentan una geometría octaédrica y tetraédrica, respectivamente. El compuesto **HQNi5** mostró un pico en 964.2 *m/z*, esta señal concuerda perfectamente con la presencia de tres ligantes hidroxiquinolinas y un átomo de níquel. En el espectro de **HQNi8** se observó un pico en 436.8 *m/z*. Este peso molecular corresponde a dos ligantes hidroxiquinolina, un átomo de níquel y un átomo de sodio. Los aductos de sodio se observan comunmente cuando se utiliza la técnica ESI,⁶⁰ por lo que este resultado confirma la presencia de dos ligantes hidroxiquinolina y un átomo de níquel.

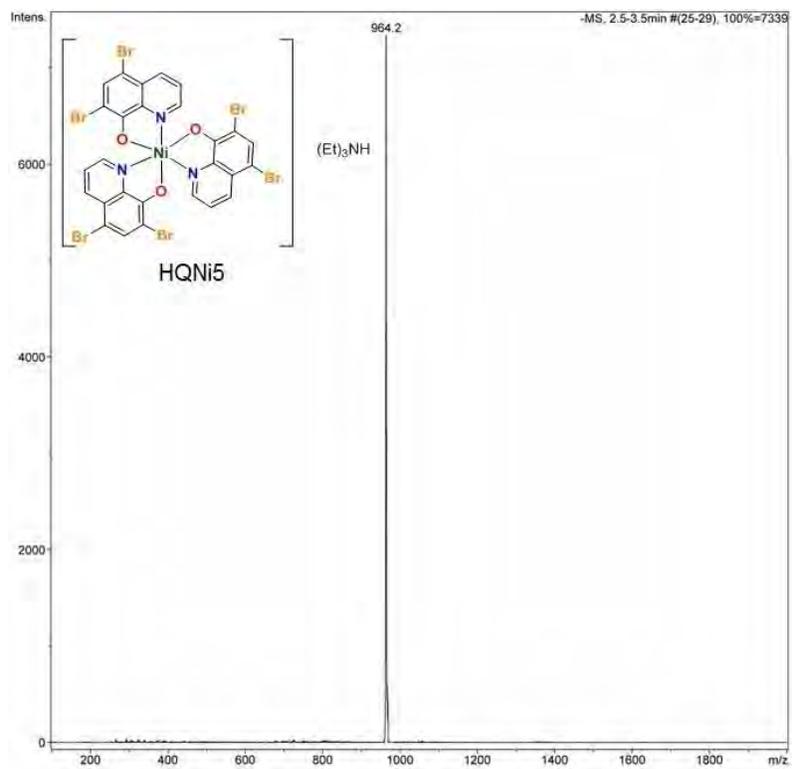


Figura 28. Espectro de masas ESI⁻ de HQNi5

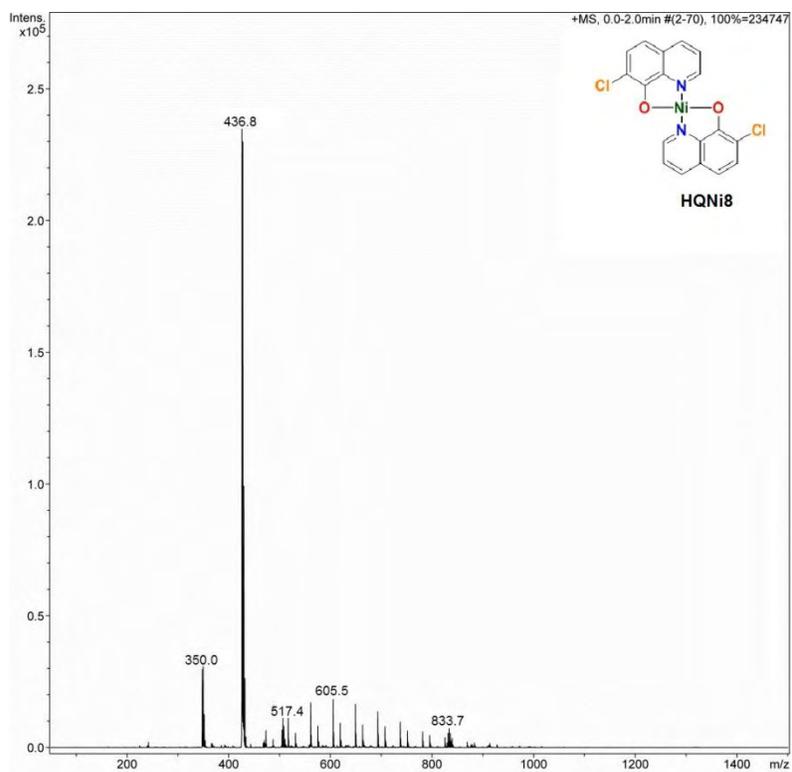


Figura 29. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi8

5.2.3 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de grupos funcionales de un compuesto. La coordinación de níquel a los respectivos ligantes hidroxiquinolina se puede estudiar por esta técnica. En general, se espera que algunas bandas características del fragmento orgánico se desplacen por la presencia del átomo de níquel.

En las **Tabla 6 y 7** se muestran los resultados experimentales de las bandas de vibración características de los ligantes y de los complejos, respectivamente. Se espera que los ligantes hidroxiquinolina actúen de manera bidentada, coordinándose al metal a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno, originando cambios principalmente en la frecuencia de vibración en los enlaces C=N, C-N, HC-N y C-O; del mismo modo, se espera que la banda del enlace O-H desaparezca. En los espectros de FT-IR de todos los complejos no se observa la banda –O-H, esto es considerado un indicio de que la coordinación hacia el átomo de níquel ha ocurrido. Algunas de las bandas características correspondientes a los enlaces ν C=N, ν C-N, ν HC-N y ν C-O muestran desplazamientos a frecuencias mayores en los complejos en comparación con los ligantes, esto se atribuye al acoplamiento de los modos internos del fragmento aromático con las vibraciones Ni-N y Ni-O.¹² Por otra parte el resto de las bandas siguen el patrón general de desplazamiento a frecuencias menores, debido a la formación del enlace metal-ligante.

Tabla 6. Resumen de las vibraciones en espectroscopia de infrarrojo de los ligantes hidroxiquinolinas

Compuesto	$\nu(\text{C-N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH-N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C=N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$ (cm^{-1})
HQ1	m-1283 e m-1273 e		m-1583	d-1058 e d- 974 e	3092 e
HQ2	d-1072 e m-1040 e	m-948 ff	d-1585	f-1279 e	3187 e
HQ3	d-1093 e m-1050 e	md-995 ff	m-1581	m-1274 e	3153 e
HQ4	md-1089 e m-649 fe	m-845 ff	m-1556	d-1134 e d-590 fp	3050 e
HQ5	f-784 e m-1045 e md-1214 fp	md-934 e	m-1568	m-1274 e m-618 fp	3084 e
HQ6	f-1175 e f-1154 e	S=O f-1133 e S-O f-676 e	m-1588	m-1056 e m-943 e	3404 e

Intensidad de la señal: f=fuerte, m=media, d=débil y md=muy débil

Tipo de vibración: e=estiramiento fp=deformación en el plano ff=flexión fuera del plano

Tabla 7. Resumen de las vibraciones en espectroscopia de infrarrojo de los complejos de Ni(II)

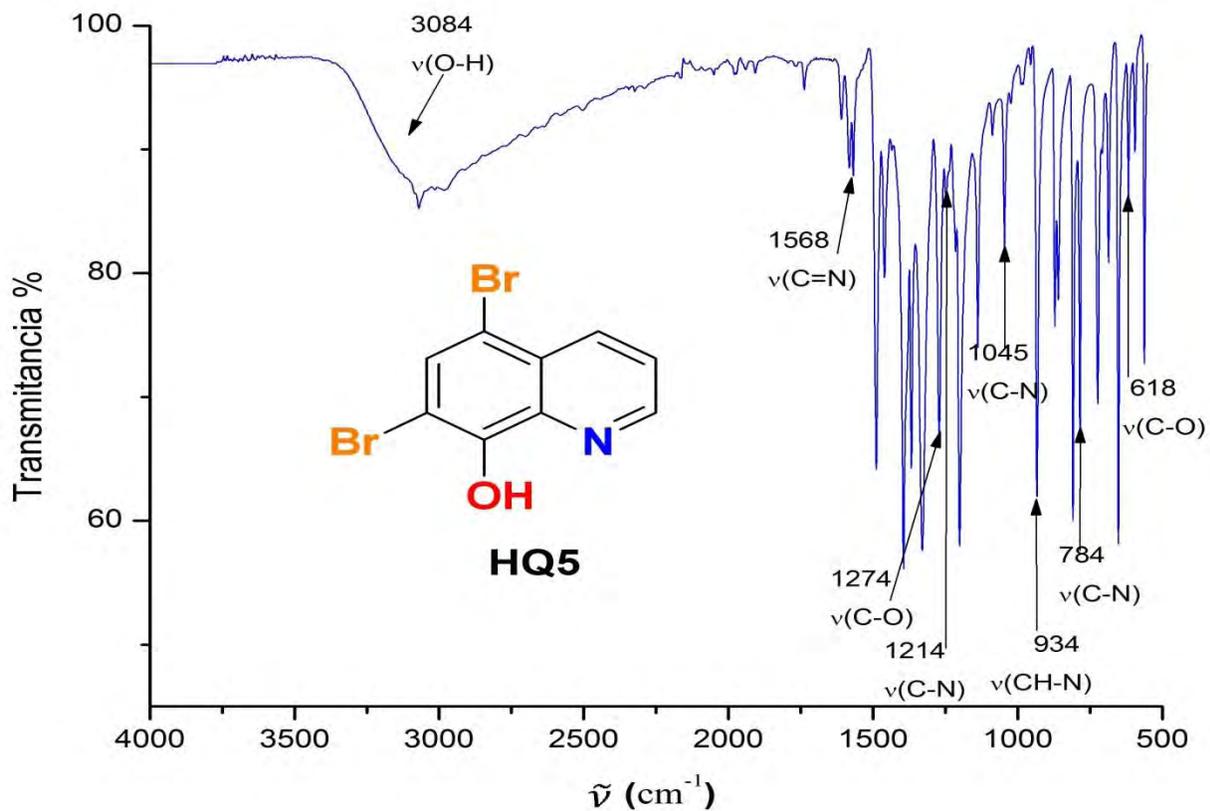
Compuesto	$\nu(\text{C-N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CH-N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C=N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C-O})$ (cm^{-1})
HQNi1	d-1294 d-1287		f-1580	d-1032 m-963
HQNi2	d-1068 d-1036	d-944	m-1573	m-1284
HQNi3	d-1107 m-1032	m-970	m-1558	md-1286
HQNi4	md-1073 m-650	m-847	m-1548	d-1139 m-592
HQNi5	m-787 d-1050 d-1218	m-949	f-1550	md-1274
HQNi6	d-1156 d-1134	S-O md-647	d-1547	d-1054
HQNi7	m-1284		m-1578	md-1049 d-944
HQNi8	md-1087 d-1041		f-1571	m-1226
HQNi9	d-1049 m-1109	m-962	m-1558	md-1276
HQNi10	md-1072 f-650	m-856	f-1546	m-1136 f-592
HQNi11	m-785 d-1049 d-1215	m-942	m-1549	md-1271
HQNi12	d-1169 d-1151	S=O d- 1128 S-O d-645	d-1546	md-1046

Intensidad de la señal: f=fuerte, m=media, d=débil y md=muy débil

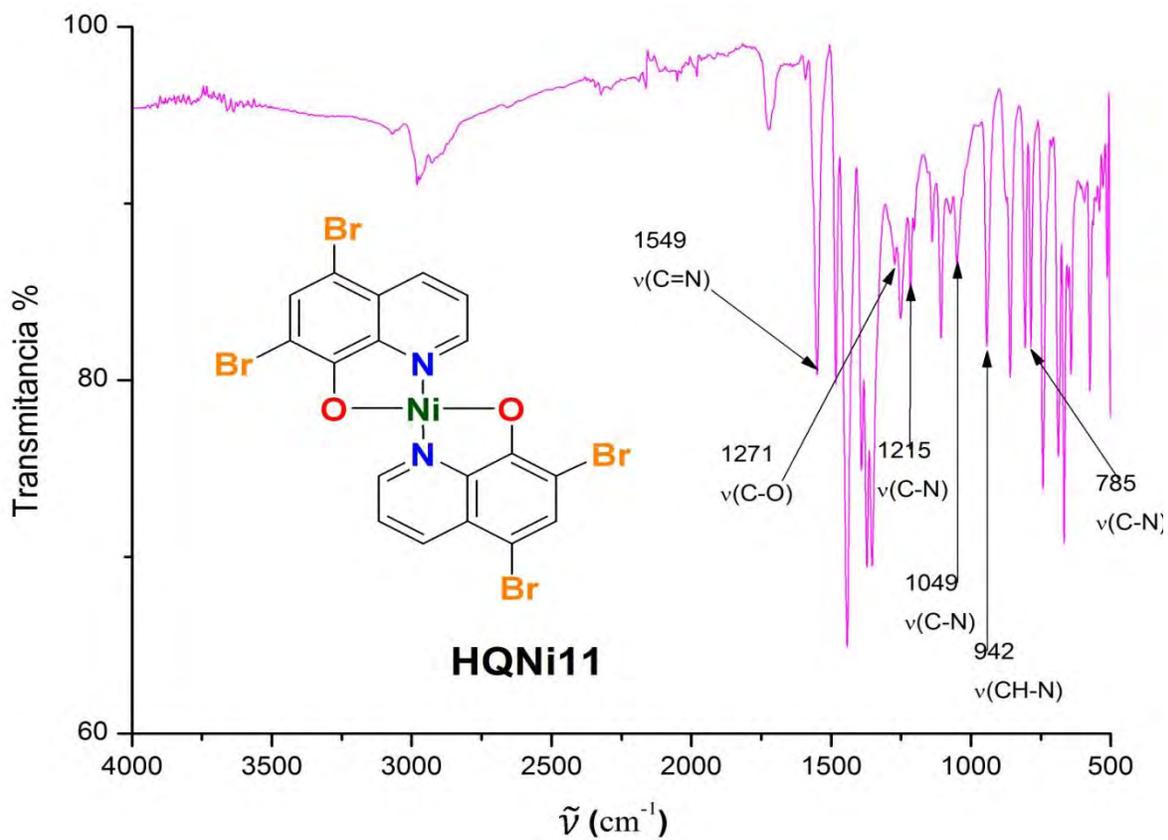
Dado que todos los compuestos sintetizados mostraron bandas similares, se muestran como ejemplo representativo los espectros de FT-IR de los compuestos **HQ5** y **HQNi5**.

Los espectros de los complejos y de los ligantes restantes se exhiben en el **Anexo II**.

En la **Figura 30,a** se presenta el espectro FT-IR de **HQ5** donde se observa una señal ancha en 3084 cm^{-1} la cual corresponde al enlace O-H. En la **Figura 30,b** el espectro del complejo **HQNi11** desaparece la señal de O-H, debido a la desprotonación y coordinación de la hidroxiquinolona. También se observa claramente que las bandas del enlace C-N en 785 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} y 1215 cm^{-1} se desplazaron a mayores frecuencias, mientras que las bandas de CH-N en 942 cm^{-1} , C=N en 1549 cm^{-1} y C-O en 1271 cm^{-1} se observan a menores frecuencias. La modificación de la frecuencia de los enlaces antes descritos es indicio que se coordinó el centro metálico a la hidroxiquinolona a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno por lo tanto el complejo se formó.



a)



b)

Figura 30. a) Espectro de IR correspondiente a HQ5, b) Espectro de IR correspondiente a HQNi11

5.2.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que es utilizada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema molecular. Se basa en la dispersión de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser, donde el resultado de la dispersión es cambiar el estado vibracional de la molécula; al hacer incidir la luz se induce un cambio dipolar o en la polarizabilidad de dicha molécula.

El empleo de la espectroscopia Raman permitió confirmar la existencia de los enlaces metal ligante (Ni-N y Ni-O) en cada uno de los compuestos sintetizados. De acuerdo a la literatura los valores esperados para los enlaces Ni-O es $380\text{-}209\text{ cm}^{-1}$ y Ni-N es $300\text{-}190\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente.^{61,62} De los ligantes no se presentan los espectros; debido a la naturaleza de los compuestos se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) y esto enmascara las bandas de Raman.

En la **Tabla 8** se pueden observar las vibraciones correspondientes para los enlaces metal-ligante, los cuales muestran números de onda dentro del intervalo esperado; esto es un excelente indicio de que los complejos se han formado durante la reacción. Los espectros correspondientes a los complejos de Ni(II) se pueden ver en el **Anexo III**.

Tabla 8. Resumen de números de onda en espectroscopia Raman de los complejos de Ni(II)

Compuestos	$\nu(\text{Ni-O})$	$\nu(\text{Ni-N})$
HQNi1	293	268
HQNi2	382	378
HQNi3	385	345
HQNi4	315	252
HQNi5	340	264
HQNi6	302	249
HQNi7	278	268
HQNi8	293	357
HQNi9	353	289
HQNi10	332	254
HQNi11	298	278
HQNi12	289	239

A modo de ejemplo se muestra el espectro del compuesto **HQNi8** en la **Figura 31**. Se visualizan las bandas del enlace en 293 cm^{-1} y 357 cm^{-1} , que corresponde a Ni-O y Ni-N. La existencia de estas dos bandas de vibración en este intervalo confirma la formación de los compuestos de coordinación.

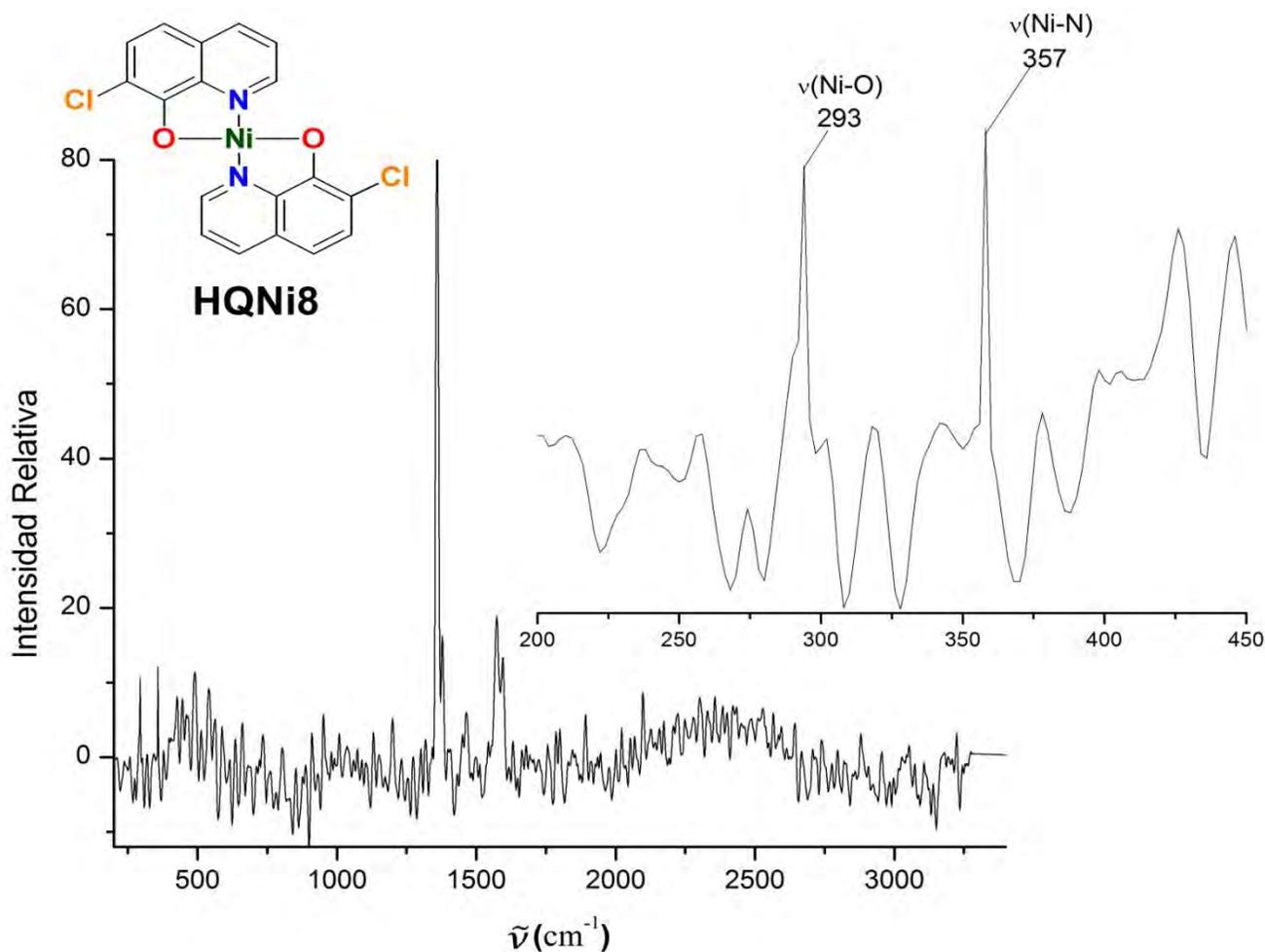


Figura 31. Espectro de Raman de **HQNi8**

5.2.5 Análisis elemental

El análisis elemental permite la determinación del porcentaje de C, H, N y S en una amplia variedad de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica. Para llevar a cabo el análisis se pesa la muestra y se encapsula en cápsulas de estaño; luego se introduce al equipo, donde se lleva a cabo su completa e instantánea combustión a 1150°C, empleando oxígeno y helio como gas acarreador. Las muestras son convertidas a fase gaseosa (N_2 , N_xO_y , CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3) y después de la reducción se convierten en N_2 , CO_2 , H_2O y CO_2 . Estos gases se separan en una columna y se analizan en un detector de conductividad térmica. Se determina el porcentaje total a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra.

En la **Tabla 9** se muestran los resultados del análisis elemental; para los compuestos **HQNi1**, **HQNi2**, **HQNi5**, **HQNi8** y **HQNi9**, coinciden los valores encontrados con aquellos calculados con una pequeña variación por la presencia de moléculas de disolvente ocluidas en la muestra. Mientras que los compuestos **HQNi3**, **HQNi4**, **HQNi6**, **HQNi7**, **HQNi10**, **HQNi11** y **HQNi12** no contienen ningún tipo de disolvente. Todos los resultados obtenidos por análisis elemental coinciden con el valor calculado.

Tabla 9. Resumen de los resultados del análisis elemental de los complejos de Ni(II)

Compuesto (Fórmula)	Análisis elemental: Calculado				Análisis elemental: Experimental			
	%C	%H	%N	%S	%C	%H	%N	%S
HQNi1 (C ₂₇ H ₁₉ N ₃ NiO ₃ •MeOH)	65.89	3.89	8.54		64.02	3.85	8.01	
HQNi2 (C ₃₃ H ₃₁ Cl ₃ N ₄ NiO ₃ •MeOH)	56.89	4.49	8.04		56.02	4.17	7.14	
HQNi3 (C ₃₃ H ₂₈ Cl ₆ N ₄ NiO ₃)	49.54	3.53	7.00		49.86	3.36	6.42	
HQNi4 (C ₃₃ H ₂₈ I ₆ N ₄ NiO ₃)	29.39	2.09	4.15		29.28	2.11	3.82	
HQNi5 (C ₃₃ H ₂₈ Br ₆ N ₄ NiO ₃ •2MeOH•H ₂ O)	37.16	2.65	5.25		36.71	2.48	3.49	
HQNi6 (C ₃₃ H ₃₄ N ₄ NiO ₁₂ S ₃)	47.55	4.11	6.72	11.54	47.21	4.09	6.69	11.50
HQNi7 (C ₁₈ H ₁₂ N ₂ NiO ₂)	62.31	3.49	8.07		62.04	4.17	7.91	
HQNi8 (C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ NiO ₂ •MeOH)	51.99	2.42	6.74		51.9	3.19	5.86	
HQNi9 (C ₁₈ H ₈ Cl ₄ N ₂ NiO ₂ •2MeOH)	44.6	1.66	5.78		43.75	2.23	5.18	
HQNi10 (C ₁₈ H ₈ I ₄ N ₂ NiO ₂)	25.42	0.95	3.39		25.47	1.02	3.12	
HQNi11 (C ₁₈ H ₈ Br ₄ N ₂ NiO ₂)	32.63	1.22	4.23		32.43	1.59	3.77	
HQNi12 (C ₁₈ H ₁₂ N ₂ NiO ₈ S ₂)	42.63	2.39	5.52	12.65	42.60	2.29	5.48	12.59

5.3 Análisis supramolecular

El análisis cristalográfico se realizó utilizando el programa MERCURY⁶³ con el propósito de encontrar las interacciones no covalentes y los arreglos que generan. las representaciones moleculares en elipsoides y los arreglos fueron realizados utilizando el programa DIAMOND.⁶⁴

Se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **HQNi3** y **HQNi4**. Los datos cristalográficos se resumen en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Datos cristalográficos de los compuestos **HQNi3** y **HQNi4**

	HQNi3	HQNi4
Fórmula	[Ni(C ₉ H ₄ NOCl ₂) ₃] [HN(CH ₂ CH ₃) ₃]	[Ni(C ₉ H ₄ NOI ₂) ₃] [HN(CH ₂ CH ₃) ₃]
Peso molecular	878.35	1366.70
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n	C2/c
<i>Datos de celda</i>		
a (Å)	17.4010(14)	33.4732(9)
b (Å)	16.0568(14)	11.7827(3)
c (Å)	28.245(3)	22.9422(6)
α (°)	90	90
β (°)	97.700(3)	117.8222(14)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	7820.6(12)	8002.5(4)
Z	8	8
ρ (g/cm ³)	1.359	2.269
Mu (mm ⁻¹)	0.953	5.154
F(000)	3264	5072
<i>Datos de colección</i>		
Temperatura (K)	150	150
Radiación Å	0.71073	0.71073
Theta Min-Max (°)	2.3, 29.2	1.8, 25.4
Datos total, Uniq, R _{int}	258603, 21055, 0.147	21785, 7274, 0.114
Datos observados.	13060	5808
<i>Refinamiento</i>		
Nref, Npar	21055, 920	7274, 445
R, wR2, S	0.0583, 0.1299, 1.01	0.0470, 0.1387, 1.06

Los cristales del compuesto **HQNi3** se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de **HQNi3** en acetona.

El compuesto **HQNi3** es iónicos que presentan como contraión la sal cuaternaria de amonio Et_3NH^+ . El complejo cristalizó en un sistema monoclinico, con un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ con 8 unidades en la celda unitaria y presenta dos unidades cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica (**Figura 32**). El centro metálico se encuentra coordinado a tres ligantes **HQ3** mediante los átomos de oxígeno y nitrógeno, los tres ligantes se coordinan como quelatos generando un anillo de cinco miembros con cada uno de los ligantes. Además, se observa El átomo de Ni(II) se encuentra con una geometría octaédrica. De acuerdo a la teoría de campo cristalino, los complejos que presentan esta geometría y que poseen una configuración electrónica correspondiente a d^8 son paramagnéticos, lo cual concuerda perfectamente con lo observado en las mediciones de susceptibilidad magnética.

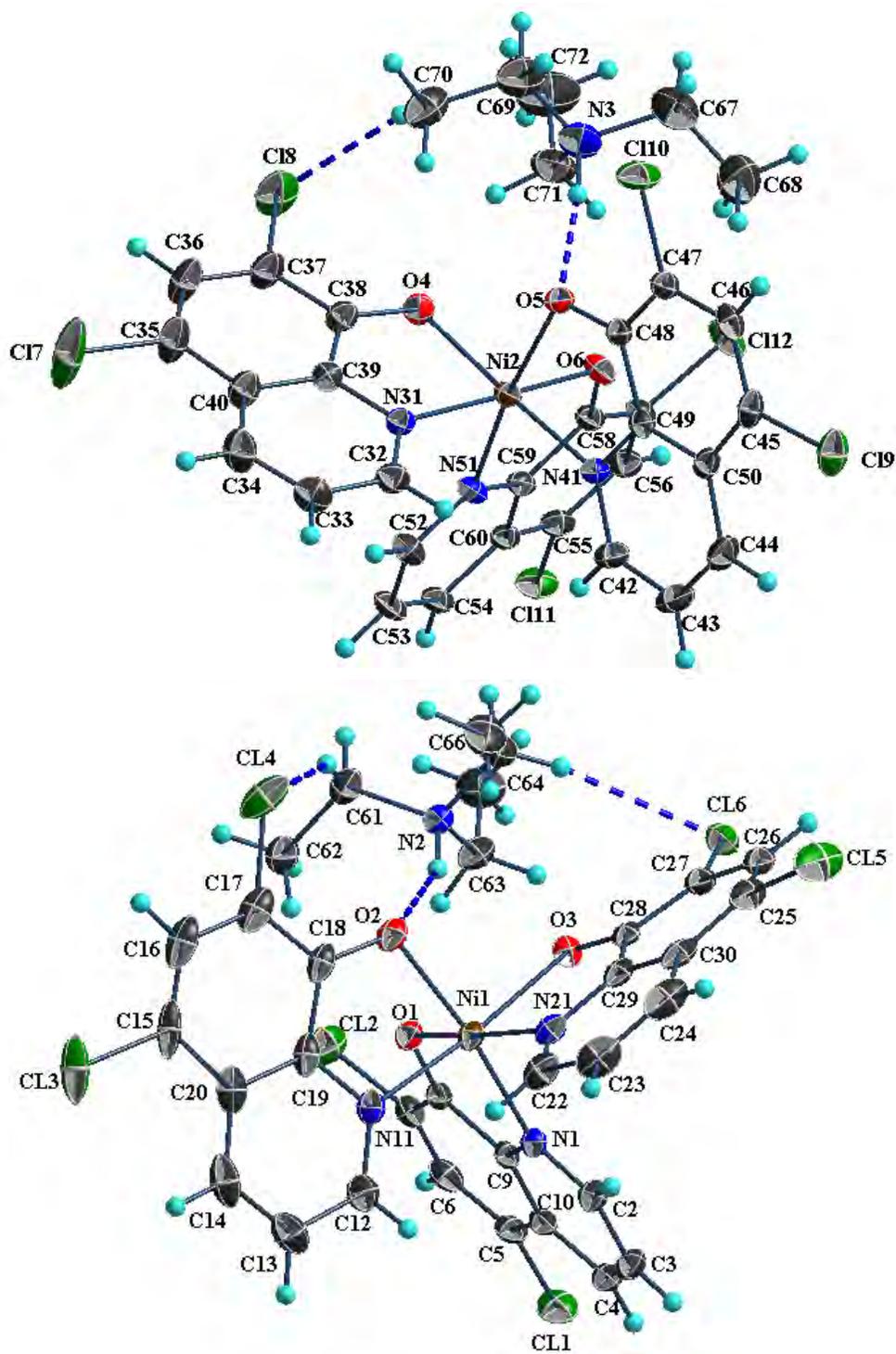


Figura 32. Representación ORTEP al 40 % de probabilidad de la estructura molecular de **HQNi3**.
Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad

En la **Tabla 11** se encuentra las distancias y ángulos de enlace más relevantes. La distancia de enlace Ni-O es ≈ 2.057 Å, mientras que para Ni-N es ligeramente mayor ≈ 2.079 Å. Ambas longitudes se encuentran dentro del intervalo descrito para compuestos similares.⁶⁵ Una geometría octaédrica ideal se distingue por tener ángulos de enlace de 90° y de 180° . Los ángulos encontrados en O-Ni-N son de $80.84(8)^\circ$ a $93.04(9)^\circ$ y $170.29(9)^\circ$ a $171.85(9)^\circ$. Mientras que los ángulos de O-Ni-O y N-Ni-N son de $92.12(9)^\circ$ a $90.27(8)^\circ$ y $95.11(1)^\circ$ a $95.71(1)^\circ$ respectivamente. Por lo que la geometría que presenta el metal es octaédrica ligeramente distorsionada.

Tabla 11. Resumen de las distancias y ángulos de enlace de **HQNi3**

<i>Arreglo de átomos</i>	<i>Ángulos de enlace (°)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud de enlace (Å)</i>
O1-Ni1-O2	90.27(8)	Ni1-O1	2.053(2)
O1-Ni1-O3	92.12(8)	Ni1-O2	2.054(2)
O1-Ni1-N1	80.84(8)	Ni1-O3	2.064(2)
O1-Ni1-N11	92.57(9)	Ni1-N1	2.077(2)
O1-Ni1-N21	171.50(9)	Ni1-N11	2.065(2)
O2-Ni1-O3	92.04(8)	N1-N21	2.095(3)
O2-Ni1-N1	170.29(9)		
O2-Ni1-N11	81.27(9)		
O2-Ni1-N21	93.04(9)		
O3-Ni1-N1	92.19(9)		
O3-Ni1-N11	171.85(9)		
O3-Ni1-N21	79.94(9)		
N1-Ni1-N11	95.1(1)		
N1-Ni1-N21	96.31(9)		
N11-Ni1-N21	95.7(1)		

Un análisis más detallado sobre las interacciones supramoleculares que presenta **HQNi3**, muestra en la **Figura 33**, los aniones y los cationes se mantienen unidos a través de puentes de hidrogeno del tipo N-H \cdots O y C-H \cdots O, los valores de las interacciones N-H \cdots O presentan valores entre 1.85 y 2.37 Å mientras que las interacciones C-H \cdots O presentan valores en el rango de 2.21 a 2.78 Å. Los valores de longitud y ángulo de los enlaces de hidrógeno se presentan en la tabla **Tabla 12**.

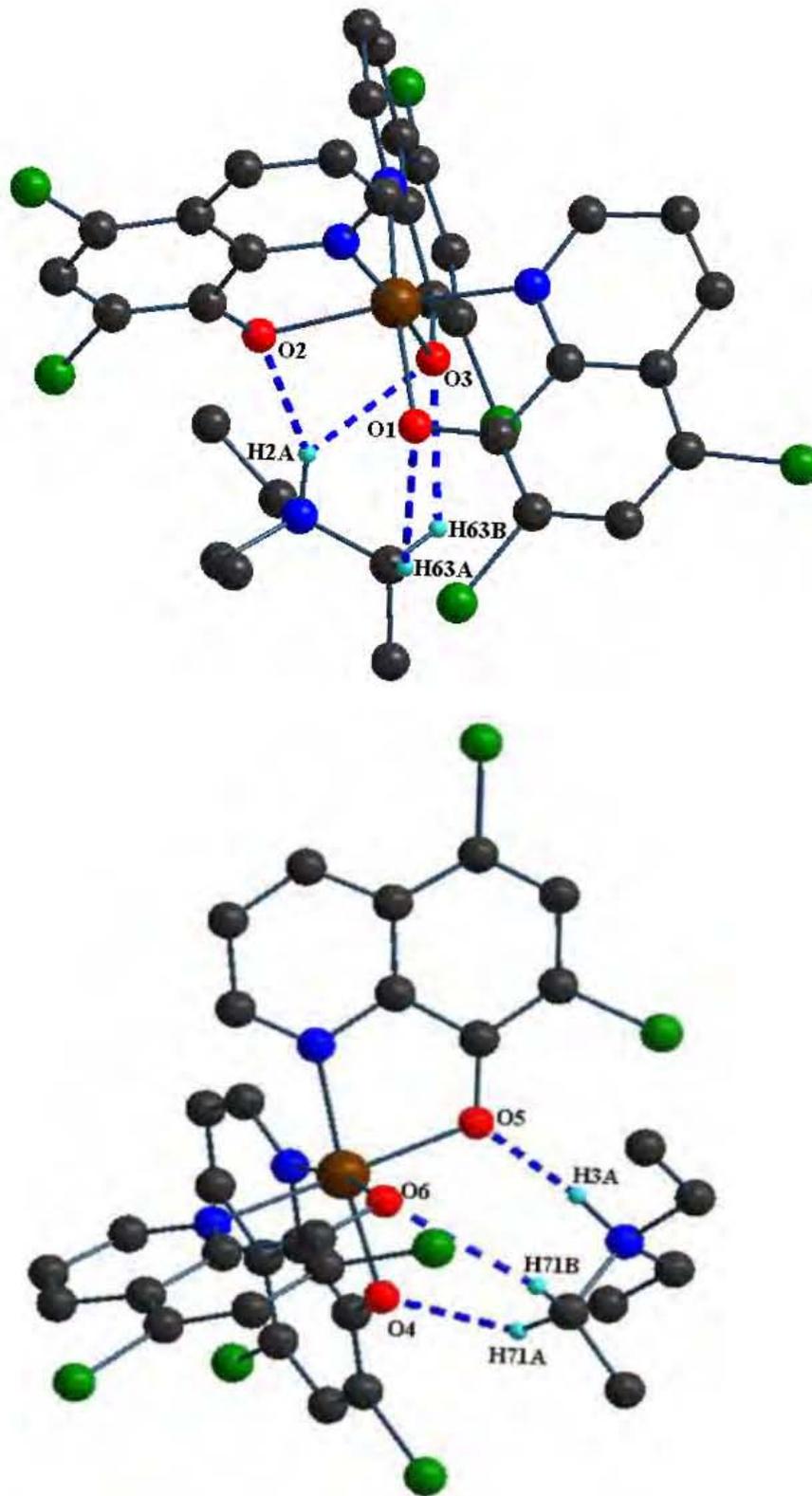


Figura 33. Puentes de hidrógeno en la estructura HQNi3

Tabla 12. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura **HQNi3**

<i>A-H...B</i>	<i>A-H (Å)</i>	<i>H...B(Å)</i>	<i>A...B (Å)</i>	\angle <i>A-H...B (°)</i>
N2-H2A...O2	1	2.06	2.996(3)	154
N2-H2A...O3	1	2.37	2.999(3)	120
N3-H3A...O5	1	1.85	2.846(5)	172
C61-H61B...Cl4	0.99	2.75	3.635(4)	150
C63-H63A...O1	0.99	2.54	3.187(4)	123
C63-H63B...O3	0.99	2.47	3.080(4)	120
C71-H71A...O4	0.99	2.21	3.087(9)	147
C71-H71B...O6	0.99	2.47	3.185(9)	129

Los aniones $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_4\text{NOCl}_2)_3]^-$ en la unidad asimétrica, se unen entre sí por una interacción π - π de dos ciclos de las hidroxiquinolininas a través de los anillos N1C2C3C4C10C9 y N51C52C53C54C60C59 con distancias entre centroides de 3.7911(17) Å (**Figura 34**). El arreglo cristalino también se estabiliza por la presencia de interacciones halógeno-halógeno (**Figura 35**), estas interacciones se extienden en las tres direcciones del espacio. Los valores de distancias Cl...Cl son de 3.470 Å para la interacción Cl10-Cl10, 3.458 Å para Cl12-Cl14, 3.412 Å para Cl11-Cl18 y de 3.493 Å para la interacción Cl7-Cl1, estos valores se encuentran alrededor del valor de la suma de radios de van der Waals de los átomos de cloro (3.50 Å). Adicionalmente se identifica una interacción Cl...Cl entre el átomo Cl5 y el sistema aromático C45-C50 con una distancia de interacción de 3.3402(16) Å.

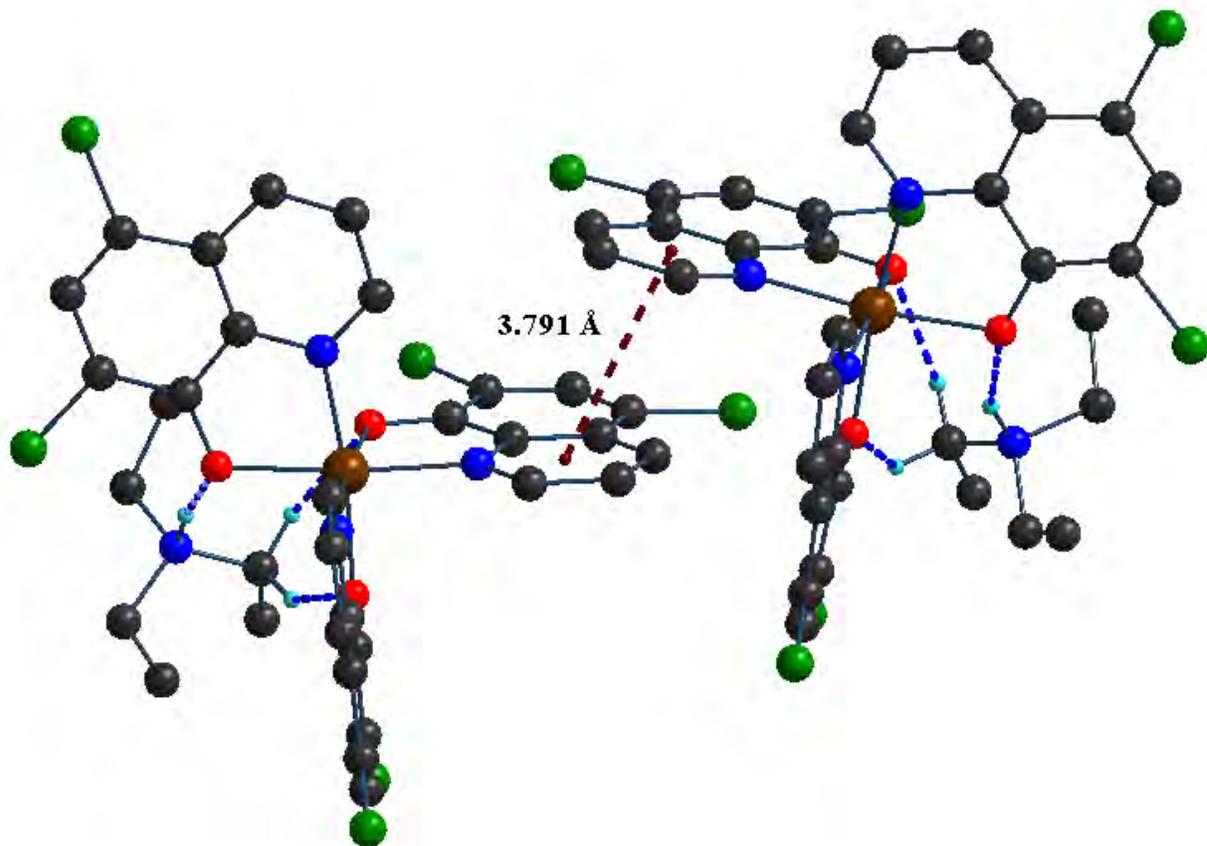


Figura 34. Interacción π - π cara a cara entre unidades anionicas.

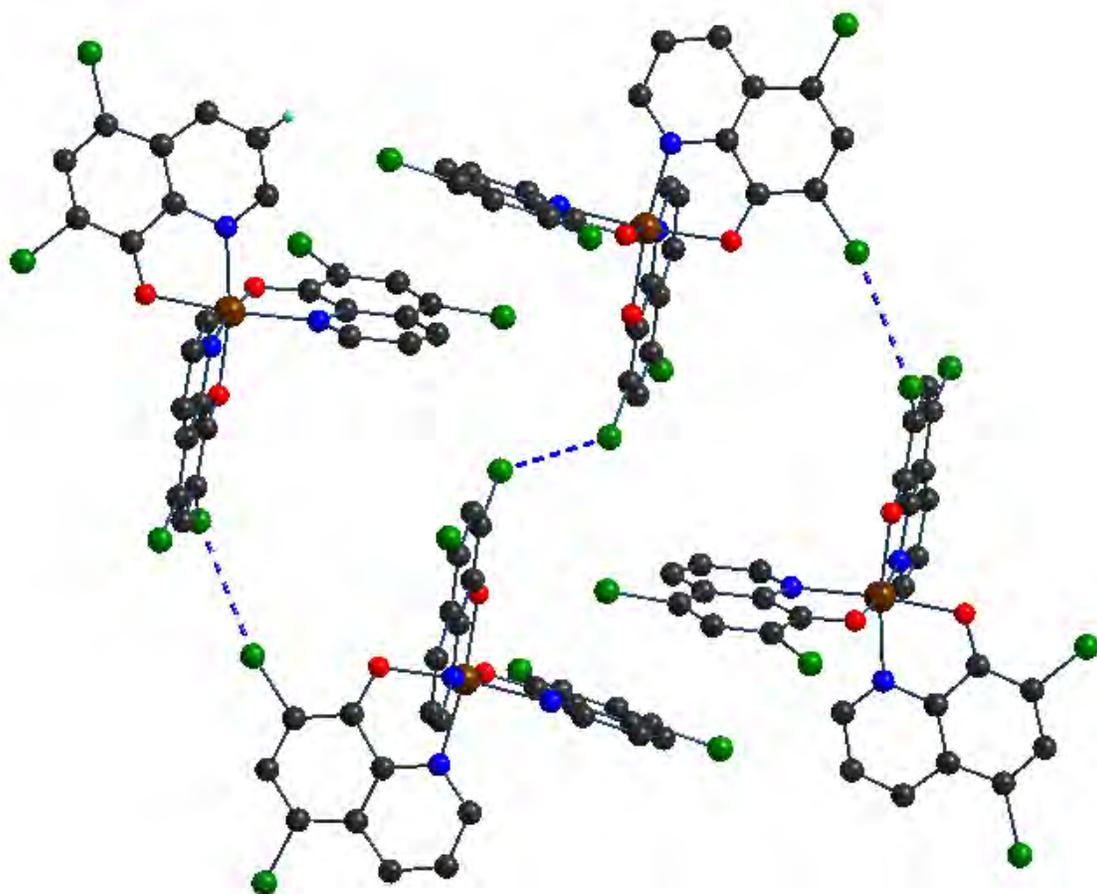


Figura 35. Fragmento para representar las interacciones halógeno-halógeno

Para el compuesto **HQNi4** se obtuvieron los cristales por difusión lenta usando el par de disolventes acetona/hexano. **HQNi4** cristalizó en un sistema monoclinico, con un grupo espacial $C2/c$ con como un monohidrato con una molécula del complejo iónico y una de la molécula de agua por unidad asimétrica y ocho unidades en la celda unitaria 8 unidades en la celda unitaria. En la **Figura 36**, se observa el Ni(II) coordinado con tres ligantes **HQ4** a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno, de tal manera que forma un anillo de cinco miembros con cada una de las hidroxiquinolinas; también es la sal cuaternaria de amonio Et_3NH^+ . El átomo de Ni(II) se encuentra en una geometría octaédrica. De acuerdo a la teoría de campo cristalino se confirma que el complejo de Ni(II) presenta esta geometría y paramagnetismo y concuerda perfectamente con lo observado en las mediciones de susceptibilidad magnética.

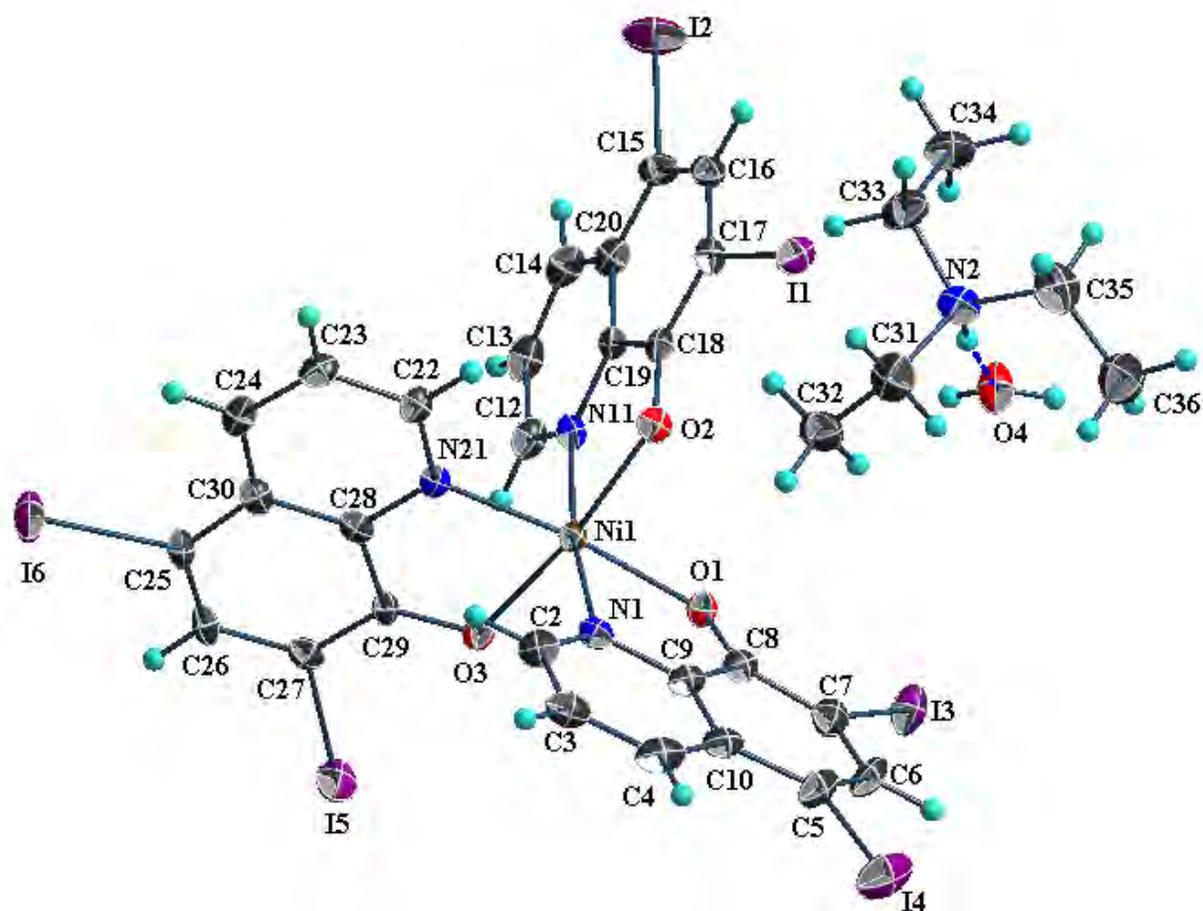


Figura 36. Representación ORTEP al 40 % de probabilidad de la estructura molecular de **HQNi4**. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad

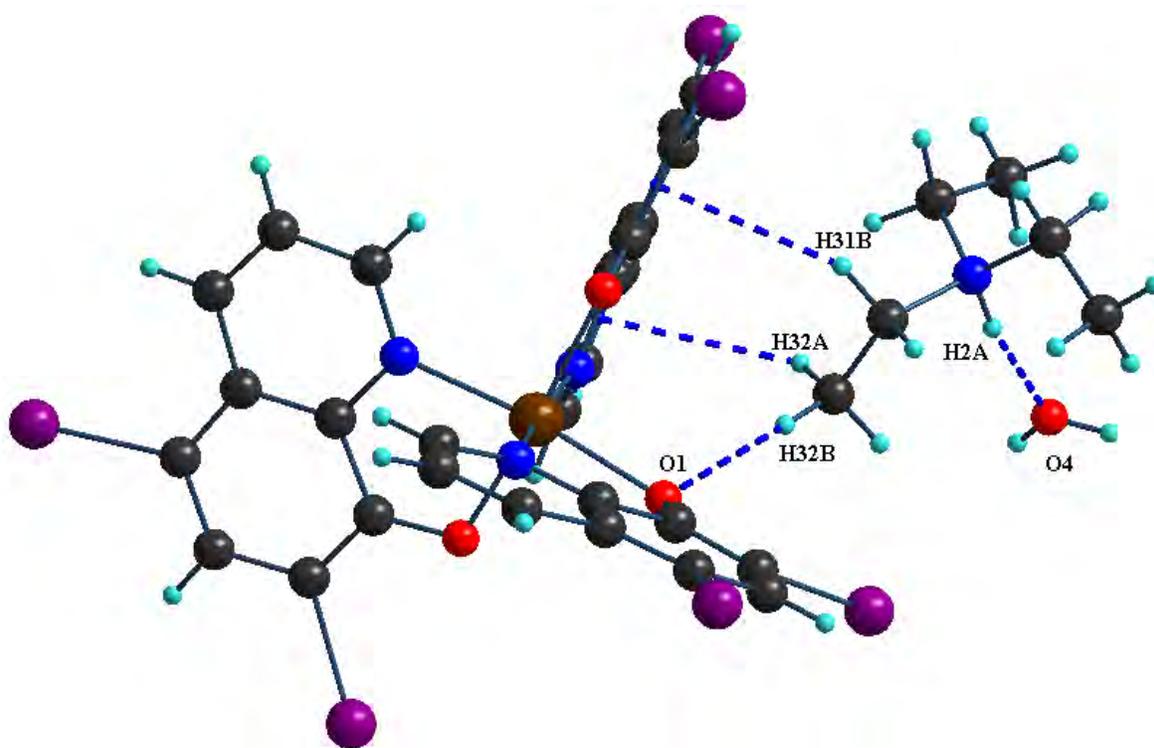
En la **Tabla 13** se encuentran las distancias y ángulos de enlace. La distancia de los enlaces Ni-O es $\approx 2.067 \text{ \AA}$, para Ni-N es $\approx 2.078 \text{ \AA}$. Las distancias anteriores se encuentran dentro del intervalo según la literatura.⁶⁵ Los ángulos encontrados en O-Ni-N son de $79.80(9)^\circ$ a $97.29(9)^\circ$ y uno de $172.82(9)^\circ$, mientras que los ángulos de O-Ni-O son de $92.09(9)^\circ$, 95.94° y 171.54° , para el enlace N-Ni-N son de $87.76(9)^\circ$, $97.29(9)^\circ$ y $171.54(9)^\circ$ respectivamente. Por lo que la geometría que presenta el metal es octaédrica ligeramente distorsionada.

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace selectos de **HQNi4**

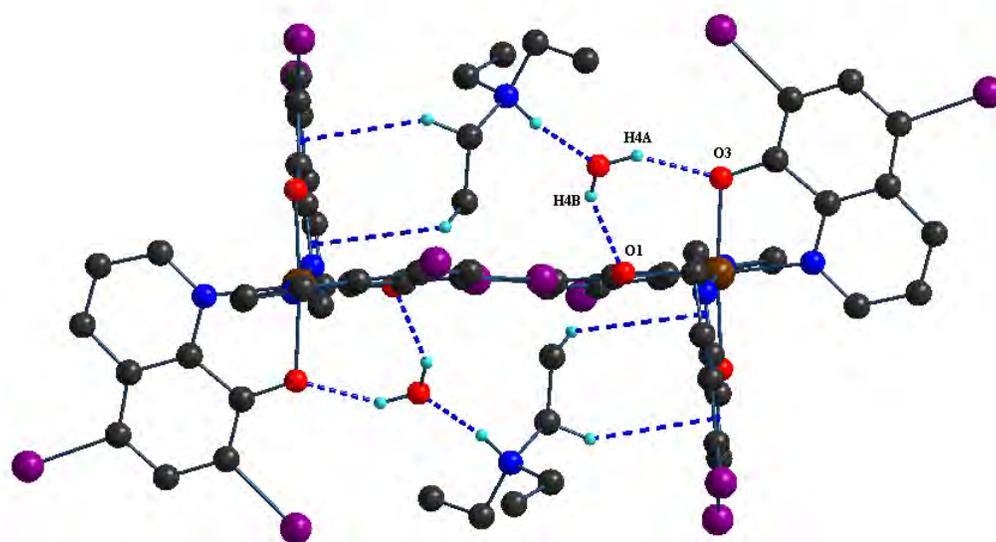
<i>Arreglo de átomos</i>	<i>Ángulos de enlace($^\circ$)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Longitud de enlace (\AA)</i>
O1-Ni1-N2	79.80(9)	Ni1-O1	2.074(7)
O1-Ni1-O2	92.09(9)	Ni1-N1	2.076(8)
O1-Ni1-N11	95.94(9)	N1-O2	2.069(3)
O1-Ni1-O3	93.63(9)	N1-N11	2.082(5)
O1-Ni1-N21	172.82(9)	N1-O3	2.056(8)
N1-Ni1-O2	92.17(9)	Ni1-21	2.073(6)
N1-Ni1-N11	171.53(9)		
N1-Ni1-O3	94.96(9)		
N1-Ni1-N21	97.29(9)		
O2-Ni1-N11	80.61(9)		
O2-Ni1-O3	171.54(9)		
O2-Ni1-N21	94.59(9)		
N11-Ni1-O3	92.6(9)		
N11-Ni1-N21	87.76(9)		
O3-Ni1-N21	80.02(9)		

Mediante el análisis supramolecular de **HQNi4** se encontraron algunas interacciones no covalentes. En la (**Figura 37, a**) se muestra la unidad asimétrica del compuesto la molécula de agua y el catión se unen a través de la interacción tipo puentes de hidrogeno de N2-H2A...O4 con una distancia de interacción de 1.82(6) Å, el catión y el anión se unen a través de las interacciones C32-H32A...Cg_(N11C12C14C20C19), C31-H31B-Cg_(C16-C20) y C32-H32B...O1. Se observa en la (**Figura 37, b**) dos unidades de estas se unen a través de las moléculas de agua para formar un arreglo de un dímero, las interacciones son C4-C4B...O1 y C4-C4A...O3.

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los hidrógenos del contraion y los oxígenos de los ligantes (A-H...B). Las distancias de H...B y A...B van de entre 1.82(6) Å a 2.87 Å y de 2.690(7) Å a 3.681(9) Å respectivamente. Los ángulos A-H...B de 130(9)° a 175(9)°. Las distancias y ángulos de estas interacciones se muestran en la **Tabla 14**.



a)



b)

Figura 37. a) Interacciones entre las moléculas que forman la unida asimétrica, b) Representación del dímero formada a través de las interacciones con las moléculas de agua

Tabla 14. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura **HQNi4**

<i>A-H...B</i>	<i>A-H</i> (Å)	<i>H...B</i> (Å)	<i>A...B</i> (Å)	\angle <i>A-H...B</i> (°)
N2-H2A...O4	0.90(6)	1.82(6)	2.703(9)	168(8)
C32-H32A...Cg (N11C12C14C20C19)	0.98	2.85	3.551(9)	130(9)
C31-H31B-Cg(C16-C20)	0.99	2.87	3.681(9)	140(9)
C32-H32B...O1	0.98	2.56	3.541(10)	175(9)
O4-H4A...O3	0.85(5)	1.96(6)	2.690(7)	144(7)
O4-H4B...O1	0.83(8)	2.00(8)	2.730(8)	146(8)

En el arreglo cristalino del complejo **HQNi4** se observan interacciones entre un halógeno (I2) y un anillo aromático de uno de los ligantes (C25-C30) [I2...Cg], dichas interacciones son conocidas como interacciones de pares de electrones- π . La interacción presenta un valor de distancia de 3.444(3) Å y se extiende a lo largo del eje *b* dando lugar a un arreglo lineal (**Figura 38**). Los valores de distancias entre el átomo de yodo y los átomos de carbono del anillo aromático presentan valores en el rango 3.401-4.027 Å [$\Sigma r_{(C+I)} = 3.68$ Å]. Los arreglos lineales se unen entre sí a través de contactos I1...I4 con distancia entre átomos de yodo de 3.718 Å, esta combinación forma un arreglo laminar como se muestra en el (**Figura 39**). El arreglo cristalino se complementa con la presencia de las interacciones débiles I1...I6 (3.705 Å) y I2...Cg_(C15-C20).

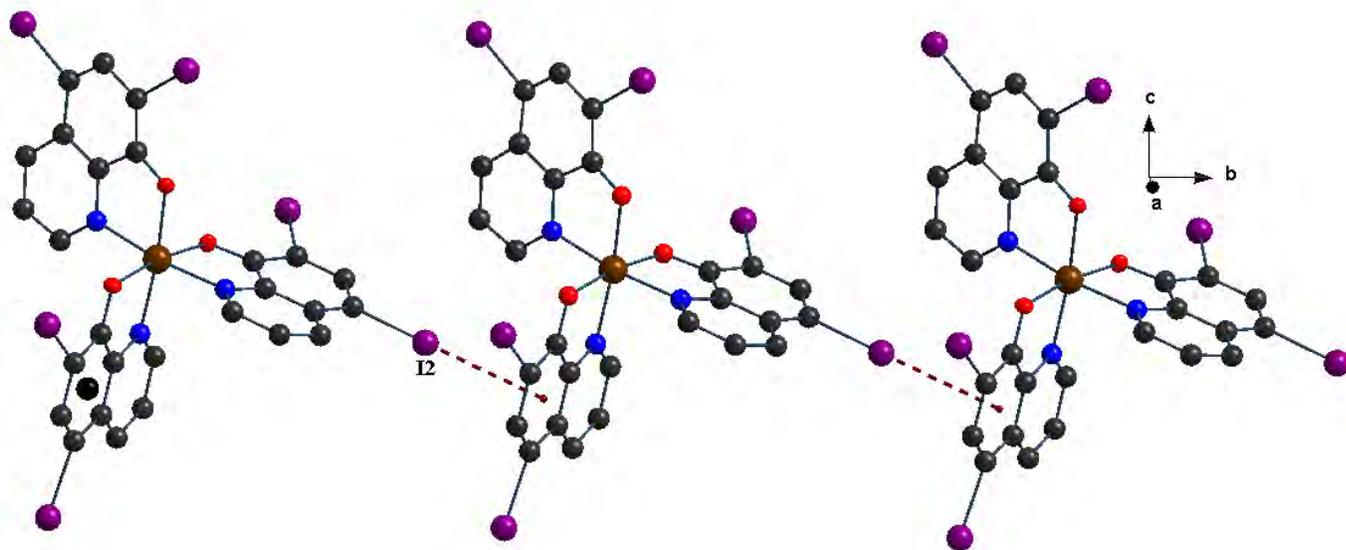


Figura 38. Arreglo lineal por generada por la interacción I₂...π. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad

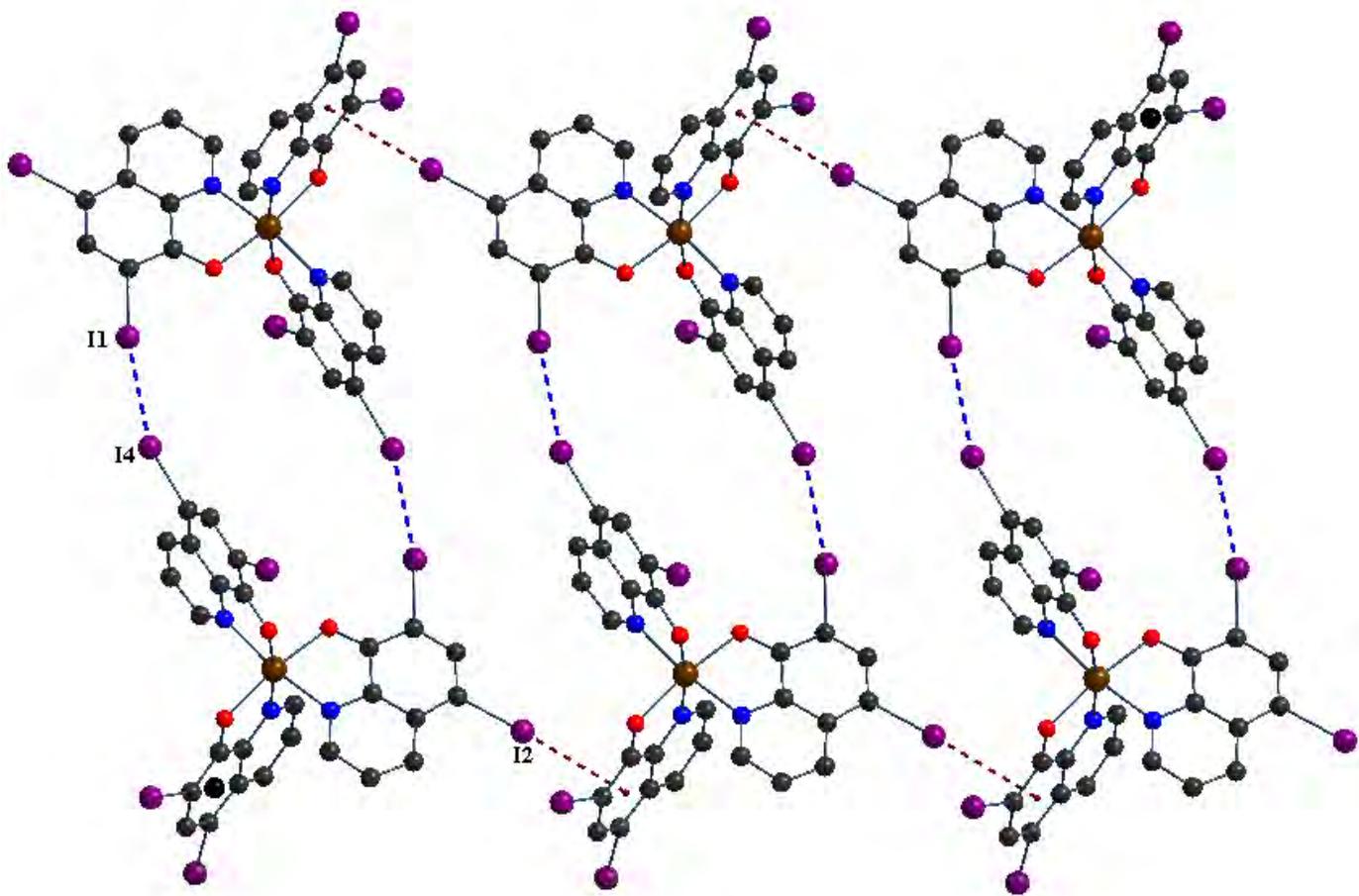


Figura 39. Representación de la interacción I1...I4

Capítulo IV

Conclusiones

6 Conclusiones

- Se sintetizaron doce complejos de Ni(II) con diferentes hidroxiquinolinas y se caracterizaron mediante la medición de la susceptibilidad magnética, espectroscopia de infrarrojo y Raman, espectrometría de masas y análisis elemental.
- Se determinó la estructura molecular de los complejos **HQNi3** y **HQNi4**, mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Se realizó el estudio de las interacciones no covalentes, en el arreglo estructural de los compuestos de coordinación **HQNi3** y **HQNi4** en el estado sólido. De manera particular, se determinó que existen de manera predominante interacciones de tipo π - π entre pares moleculares, puentes de hidrógeno e interacciones halógeno-halógeno.
- Las perspectivas de este proyecto sería realizar los estudios pertinentes de citotoxicidad de los complejos sintetizados probándolos en líneas células de cáncer de mayor incidencia en México (próstata, colon y mama).

Capítulo V

Sección Experimental

7 Sección experimental

El presente proyecto se realizó en el laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química, UNAM. Para la caracterización de todos los compuestos se utilizaron técnicas disponibles en los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación del Instituto de Química y Facultad de Química, UNAM.

7.1 Instrumentos

Se usaron los siguientes equipos.

- **Espectroscopia de infrarrojo ATR**, espectrofotómetro de FT-IR Nicolet iS5 marca Thermo Scientific con modular ID5 ATR.
- **Espectroscopia de Raman**, espectrómetro Raman EZ Raman-N con láser de 532 nm, Enwave Optronics con microscopio acoplado Leika, DM300.
- **Espectrometría de Masas**, espectrómetro de masas Bruker DALTONICS; Esquire 6000.
- **Susceptibilidad Magnética**, balanza de susceptibilidad magnética Sherwood Scientific MK1.
- **Análisis Elemental**, analizador elemental Thermo Scientific Flash 2000.
- **Difracción de Rayos X**, difractómetro de rayos X Bruker SMART APEX; equipado con un detector bidimensional CCD y un dispositivo a baja temperatura.
- **Puntos de Fusión**, medidor digital de punto de fusión, Electrothermal 9000.

7.2 Reactivos

Para la síntesis de los compuestos de Ni(II) y su caracterización, se utilizaron los siguientes reactivos y disolventes (**Tabla 14**).

Tabla 15. Reactivos y disolventes empleados

<i>Reactivo</i>	<i>Fórmula molecular y Masa molar (g/mol)</i>	<i>CAS</i>	<i>Proveedor</i>
8-hidroxiquinolina	C ₉ H ₇ NO 145.16	578-67-6	Sigma-Aldrich
ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico	C ₉ H ₇ NO ₄ S 225.22	84-88-8	Sigma-Aldrich
5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina	C ₉ H ₅ Br ₂ NO 302.95	521-74-4	Sigma-Aldrich
5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina	C ₉ H ₅ Cl ₂ NO 214.04	773-76-2	Sigma-Aldrich
5,7-diiodo-8-hidroxiquinolina	C ₉ H ₅ I ₂ NO 396.95	83-73-8	Sigma-Aldrich
5-cloro-8-hidroxiquinolina	C ₉ H ₆ ClNO 179.6	130-16-5	Sigma-Aldrich
Acetato de níquel(II) tetrahidratado	C ₄ H ₆ NiO ₄ ·4H ₂ O 248.84	6018-89-9	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O 72.11	109-99-9	Tecsiquim
Metanol	CH ₃ OH 32.04	67-56-1	Meyer
Pentano	C ₅ H ₁₂ 75.15	109-66-0	Tecsiquim
Éter etílico	C ₄ H ₁₀ O 74,12	60-29-7	Meyer
Trietilamina	C ₆ H ₁₅ N 101.19	121-44-8	Sigma-Aldrich
Acetona	C ₃ H ₆ O 58.08	67-64-1	Meyer
Hexano	C ₆ H ₁₄ 86,1	110-54-3	Meyer

7.3 Procedimientos generales para la síntesis de Complejos de Ni(II)

Método A

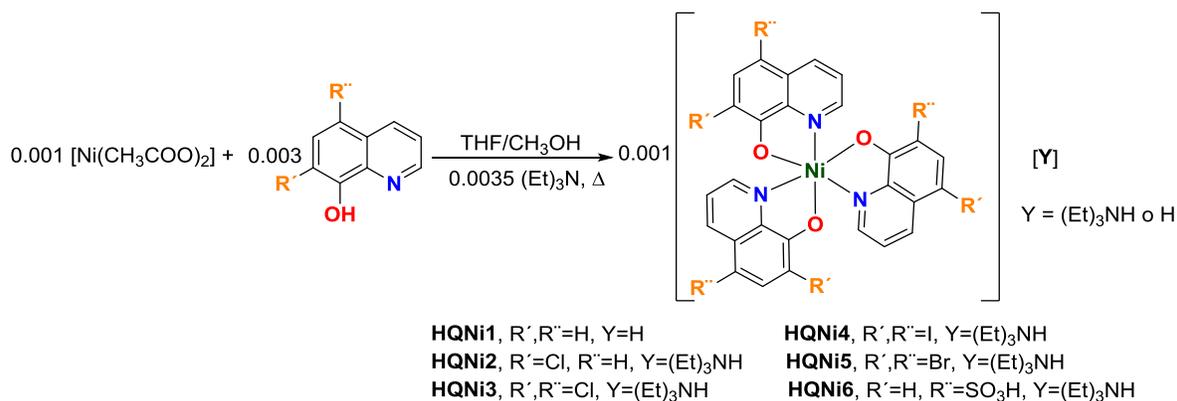


Figura 40. Procedimiento de síntesis, Método A

A una disolución de la correspondiente hidroxiquinolona (3 mmol) en 30 mL de THF se le añade gota a gota trietilamina (250 μL , 3.5 mmol). La mezcla de reacción resultante se deja 10 min en agitación a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se le añade 20 mL de una disolución 0.05 M de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en metanol. La reacción se calienta a reflujo por 12 h. El sólido formado es filtrado y lavado tres veces con 10 mL de una disolución 3:2 pentano/éter etílico. El compuesto es secado al vacío.

HQNi1. El compuesto **HQNi1** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 84.66%. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ d-129 y d-1287, $\nu(\text{C=N})$ d-103 y $\nu(\text{C-O})$ d-1032 y m-963. Raman (cm^{-1}): Ni-O 293, Ni-N 268. Descompone a 158 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NiO}_3$) C, 65.89; N, 8.54; H, 3.89. Encontrado: ($\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{NiO}_4$) C, 64.02; N, 8.01; H, 3.85.

HQNi2. El compuesto **HQNi2** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 88.02% FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ d-1068 y d-1036, $\nu(\text{CH-N})$ d-944, $\nu(\text{C=N})$ m-1573 y $\nu(\text{C-O})$ m-1284. Raman (cm^{-1}): Ni-O 382, Ni-N 378. Descompone a 179 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{NiO}_3$) C, 56.89; N, 8.04; H, 4.49. Encontrado: ($\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{NiO}_4$) C, 56.02; N, 7.14; H, 4.17.

HQNi3. El compuesto **HQNi3** se obtuvo como un sólido de color verde claro con un rendimiento del 87.00 % FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ d-1107 y m-1032, $\nu(\text{CH-N})$ m-970, $\nu(\text{C=N})$ m-1558 y $\nu(\text{C-O})$ md-1286. Raman (cm^{-1}): Ni-O 385, Ni-N 345. Descompone a 231 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{NiO}_3$) C, 49.54; N, 7.00; H, 3.53. Encontrado: C, 49.86; N, 6.42; H, 3.36.

HQNi4. El compuesto **HQNi4** se obtuvo como un sólido de color naranja con un rendimiento del 92.01%. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ md-1073 y m-650, $\nu(\text{CH-N})$ m-949, $\nu(\text{C=N})$ f-1550 y $\nu(\text{C-O})$ md-1274. Raman (cm^{-1}): Ni-O 315, Ni-N 252. Descompone a 369 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{I}_6\text{N}_4\text{NiO}_3$) C, 29.39; N, 4.15; H, 2.09. Encontrado: C, 29.28; N, 3.82; H, 2.11.

HQNi5. El compuesto **HQNi5** se obtuvo como un sólido de color verde intenso con un rendimiento del 70.36 % FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ m-787, d-1050 y d-1218, $\nu(\text{S-O})$ md-647, $\nu(\text{C=N})$ m-1548 y $\nu(\text{C-O})$ d-1139 y m-592. Raman (cm^{-1}): Ni-O 340, Ni-N 264. Descompone a 240 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{Br}_6\text{N}_4\text{NiO}_3$) C, 37.16; N, 5.25; H, 2.65. Encontrado ($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{Br}_6\text{N}_4\text{NiO}_6$) C, 36.71; N, 3.49; H, 2.48.

HQNi6. El compuesto **HQNi6** se obtuvo como un sólido de color verde claro con un rendimiento del 82.66 % FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ d-1156 y d-1134, $\nu(\text{CH-N})$ md-647, $\nu(\text{C=N})$ md-1547 y $\nu(\text{C-O})$ d-1054. Raman (cm^{-1}): Ni-O 302, Ni-N 249. Descompone a 236 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{NiO}_{12}\text{S}_3$) C, 47.55; S, 11.54; N, 6.72; H, 4.11. Encontrado: C, 47.21; S, 11.50; N, 6.69; H, 4.09.

Método B

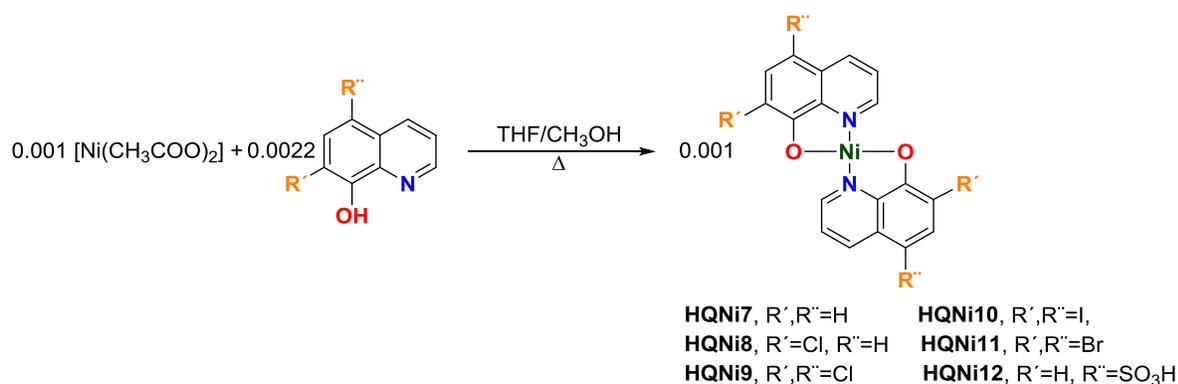


Figura 41. Procedimiento de síntesis, Método B

Una disolución de la hidroxiquinolona correspondiente (2.2 mmol) en 30 mL de THF se deja 10 min en agitación a temperatura ambiente, pasado este tiempo, se añade 20 mL de una disolución 0.05 M de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en metanol. La reacción se calienta a reflujo por 12 h. El sólido formado es filtrado y lavado tres veces con 10 mL de una disolución 3:2 pentano/éter etílico. El compuesto es secado al vacío.

HQNi7. El compuesto **HQNi7** se obtuvo como un sólido de color mostaza con un rendimiento del 87.18 % FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ m-1284, $\nu(\text{C=N})$ m-1578 y $\nu(\text{C-O})$ md-1049 y d-944. Raman (cm^{-1}): Ni-O 278, Ni-N 268. Descompone a 150 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_2$) C, 62.31; N, 8.07; H, 3.49. Encontrado: C, 62.04; N, 7.91; H, 4.17.

HQNi8. El compuesto **HQNi8** se obtuvo como un sólido de color verde con un rendimiento del 71.37 % FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ md-1087 y d-1041, $\nu(\text{C=N})$ m-1571 y $\nu(\text{C-O})$ m-1226. Raman (cm^{-1}): Ni-O 357, Ni-N 293. Descompone a 165 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$) C, 51.99; N, 6.74; H, 2.42. Encontrado: ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiO}_3$) C, 51.90; N, 5.86; H, 3.19.

HQNi9. El compuesto **HQNi9** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 80.03 % FT-IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C-N})$ d-1049 y m-1109, $\nu(\text{CH-N})$ m-962, $\nu(\text{C=N})$ m-1558 y $\nu(\text{C-O})$ md-1276. Raman (cm^{-1}): Ni-O 353, Ni-N 289. Descompone a 195 °C.

Análisis elemental (%): Calculado:($C_{18}H_8Cl_4N_2NiO_2$) C, 44.60; N, 5.78; H, 1.66.
Encontrado: ($C_{20}H_{16}Cl_4N_2NiO_4$) C, 43.75; N, 5.18; H, 2.23.

HQNi10. El compuesto **HQNi10** se obtuvo como un sólido de color café con un rendimiento del 70.55 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-N)$ md-1072 y f-650, $\nu(CH-N)$ m-856, $\nu(C=N)$ m-1546 y $\nu(C-O)$ m-1136 y f-592. Raman (cm^{-1}): Ni-O 332, Ni-N 254. Descompone a 204 °C. Análisis elemental (%): Calculado:($C_{18}H_8I_4N_2NiO_2$) C, 25.42; N, 3.39; H, 0.95. Encontrado: C, 25.47; N, 3.12; H, 1.02.

HQNi11. El compuesto **HQNi11** se obtuvo como un sólido de color verde militar con un rendimiento del 79.97 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-N)$ md-1072 y f-650, $\nu(CH-N)$ m-856, $\nu(C=N)$ m-1546 y $\nu(C-O)$ m-1136 y f-592. Raman (cm^{-1}): Ni-O 298, Ni-N 278. Descompone a 254 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($C_{18}H_8Br_4N_2NiO_2$) C, 32.63; N, 4.23; H, 1.22. Encontrado: C, 32.43; N, 3.77; H, 1.59.

HQNi12. El compuesto **HQNi12** se obtuvo como un sólido de color verde intenso con un rendimiento del 58.23 %. FT-IR (cm^{-1}): $\nu(C-N)$ d-1169 y d-1151, $\nu(S=O)$ d-1128, $\nu(S-O)$ d-645), $\nu(C=N)$ m-1546 y $\nu(C-O)$ md-1046. Raman (cm^{-1}): Ni-O 389, Ni-N 239. Descompone a 215 °C. Análisis elemental (%): Calculado: ($C_{18}H_{12}N_2NiO_8S_2$) C, 42.63; S, 12.65; N, 5.52; H, 2.39. Encontrado: C, 42.60; S, 12.59; N, 5.48; H, 2.29.

Anexos

Anexos
Anexo I. Espectrometría de masas (ESI)

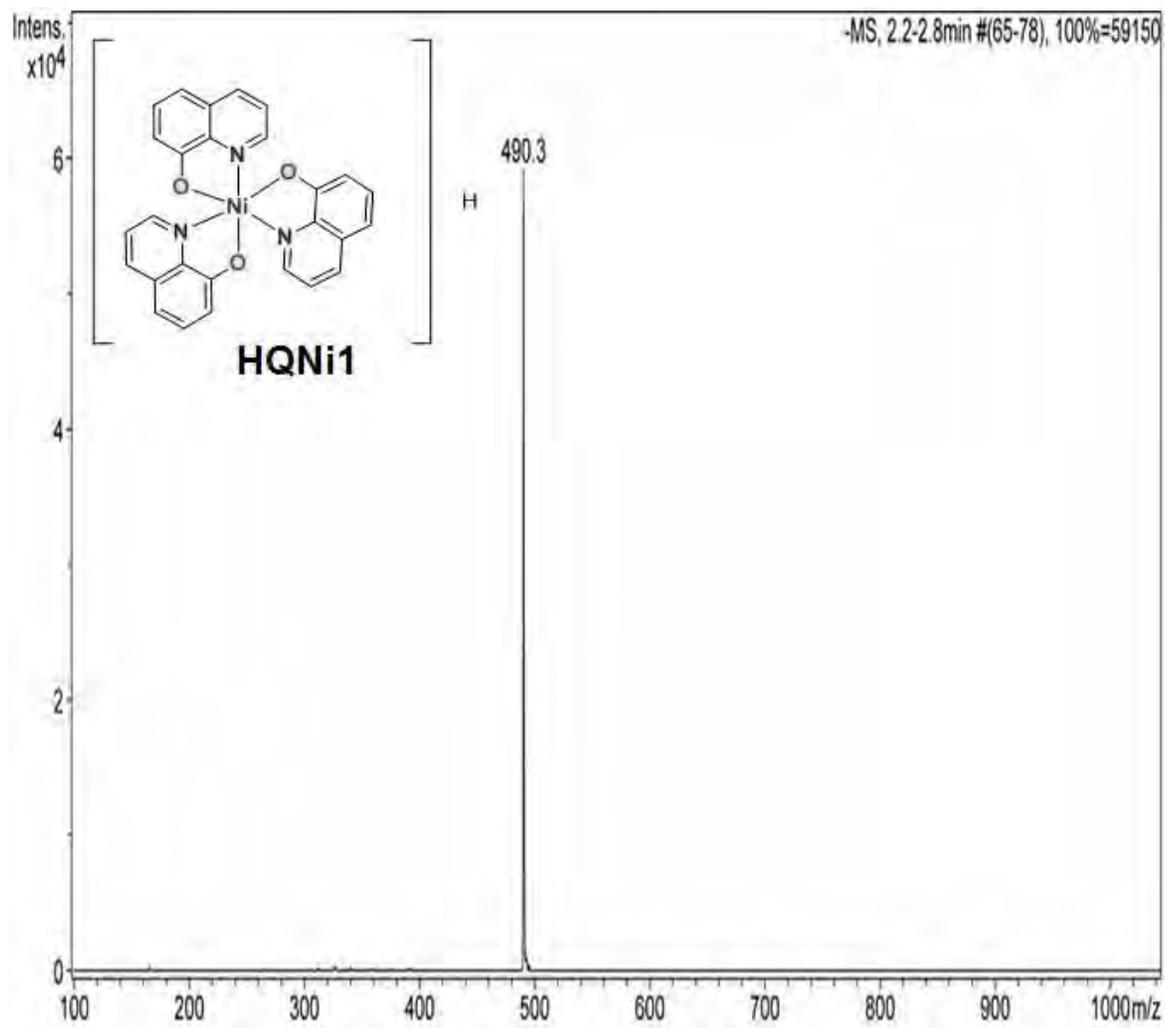


Figura 42. Espectro de masas ESI⁻ de HQNi1.

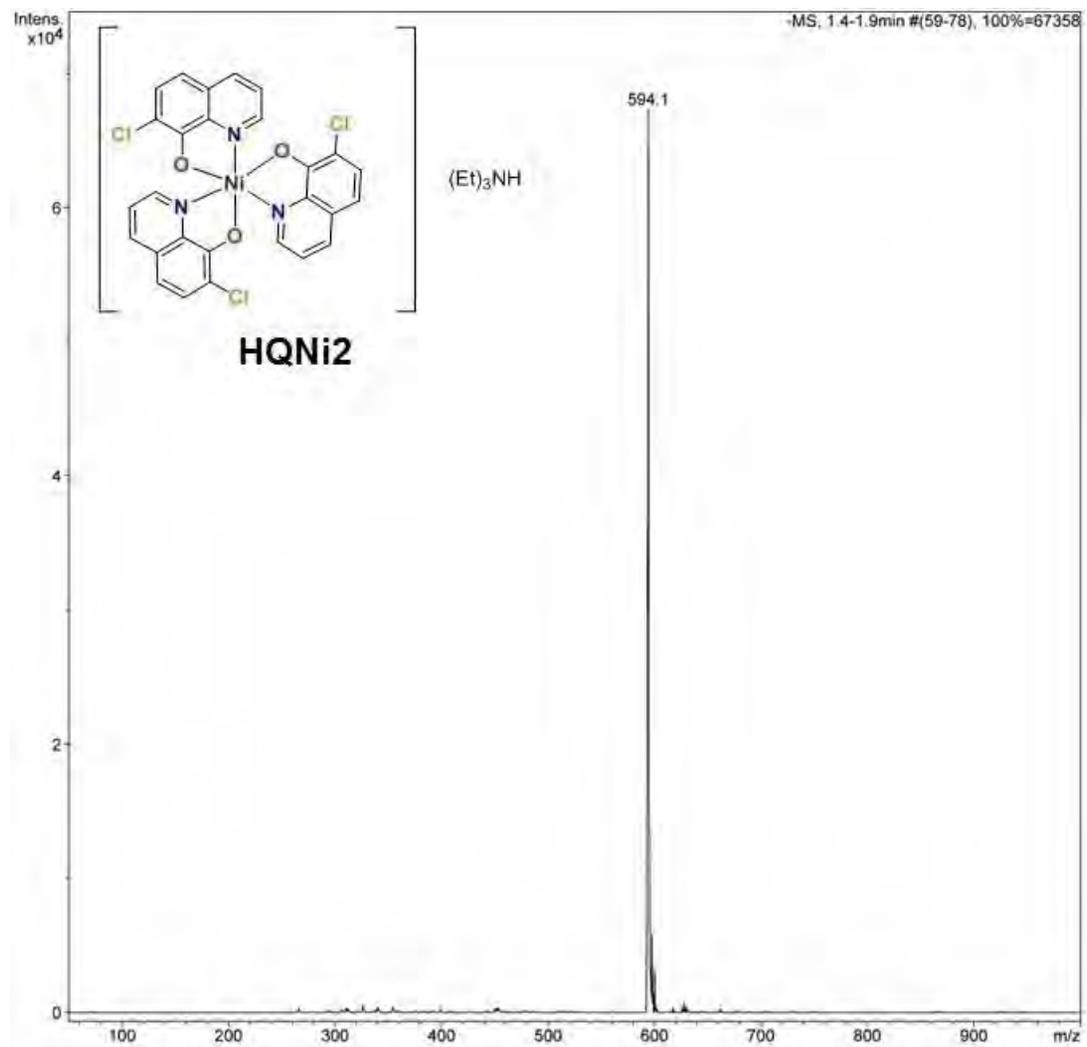


Figura 43. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi2.

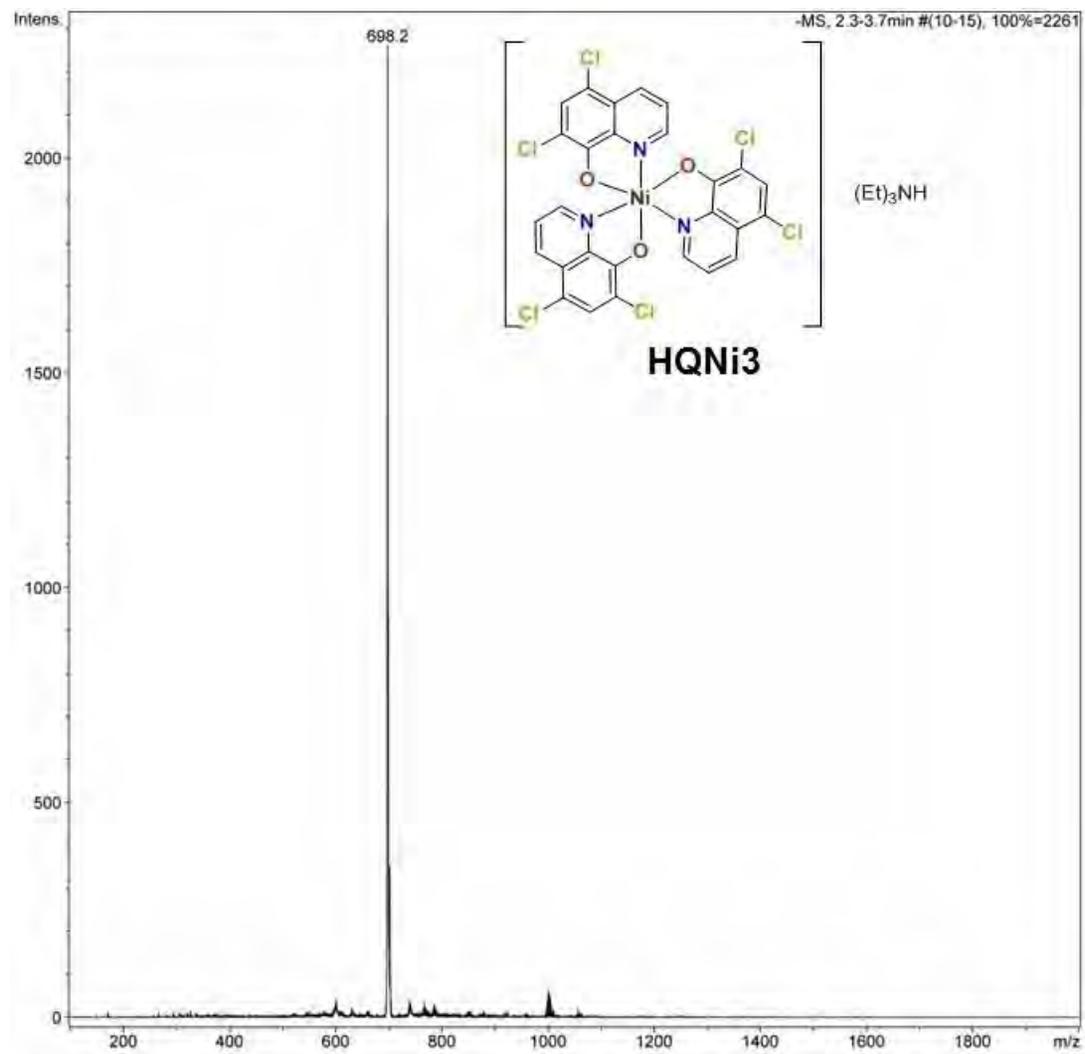


Figura 44. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi3.

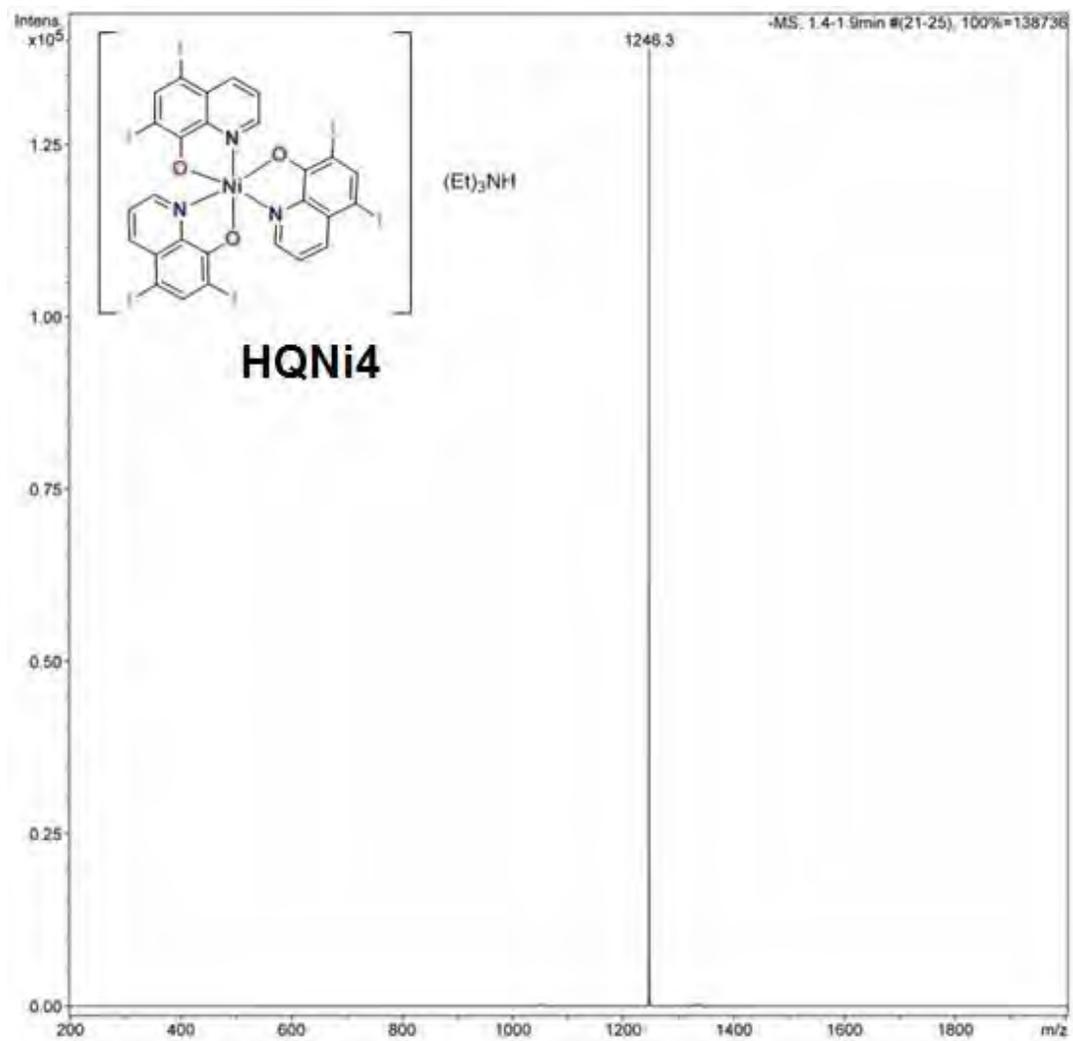


Figura 45. Espectro de masas ESI⁻ de HQNi4.

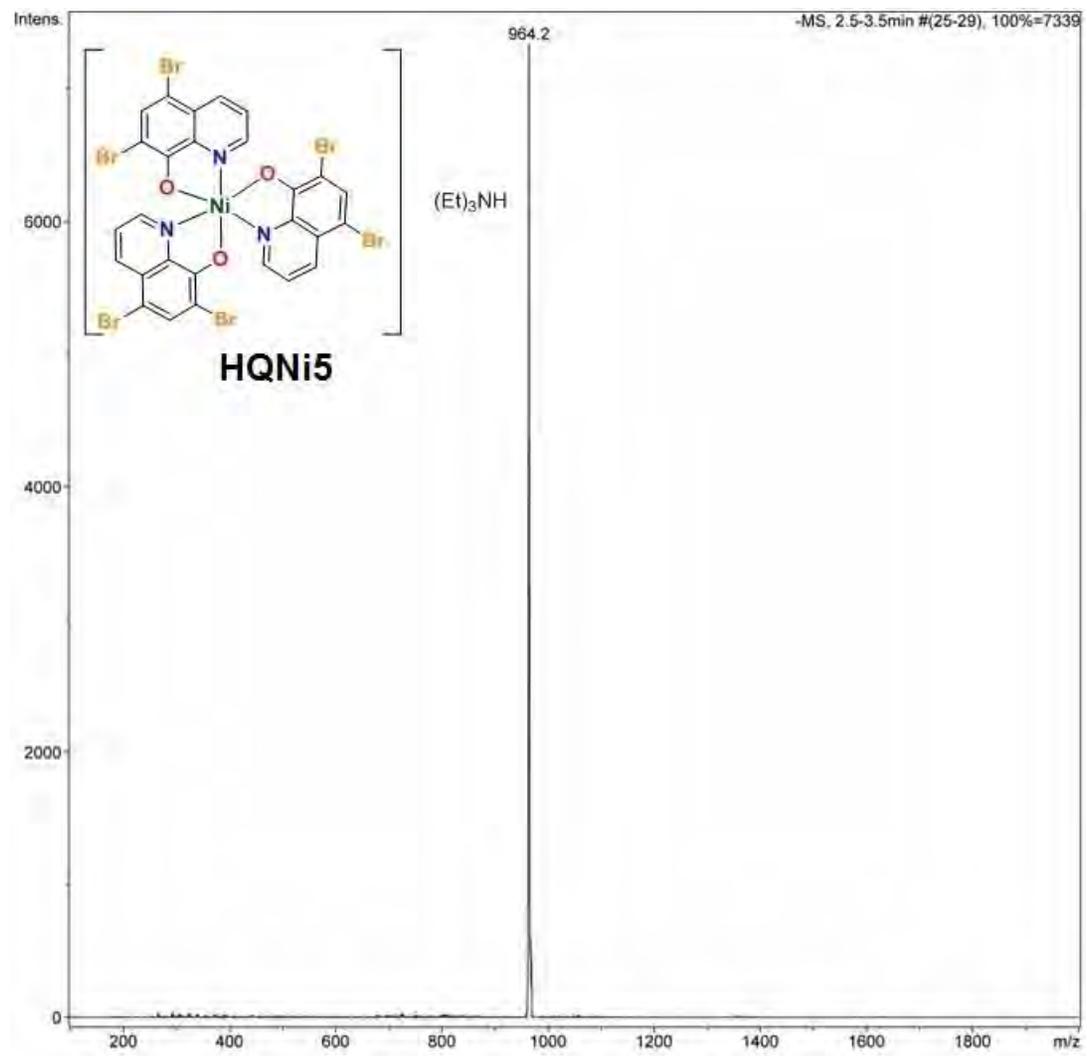


Figura 46. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi5.

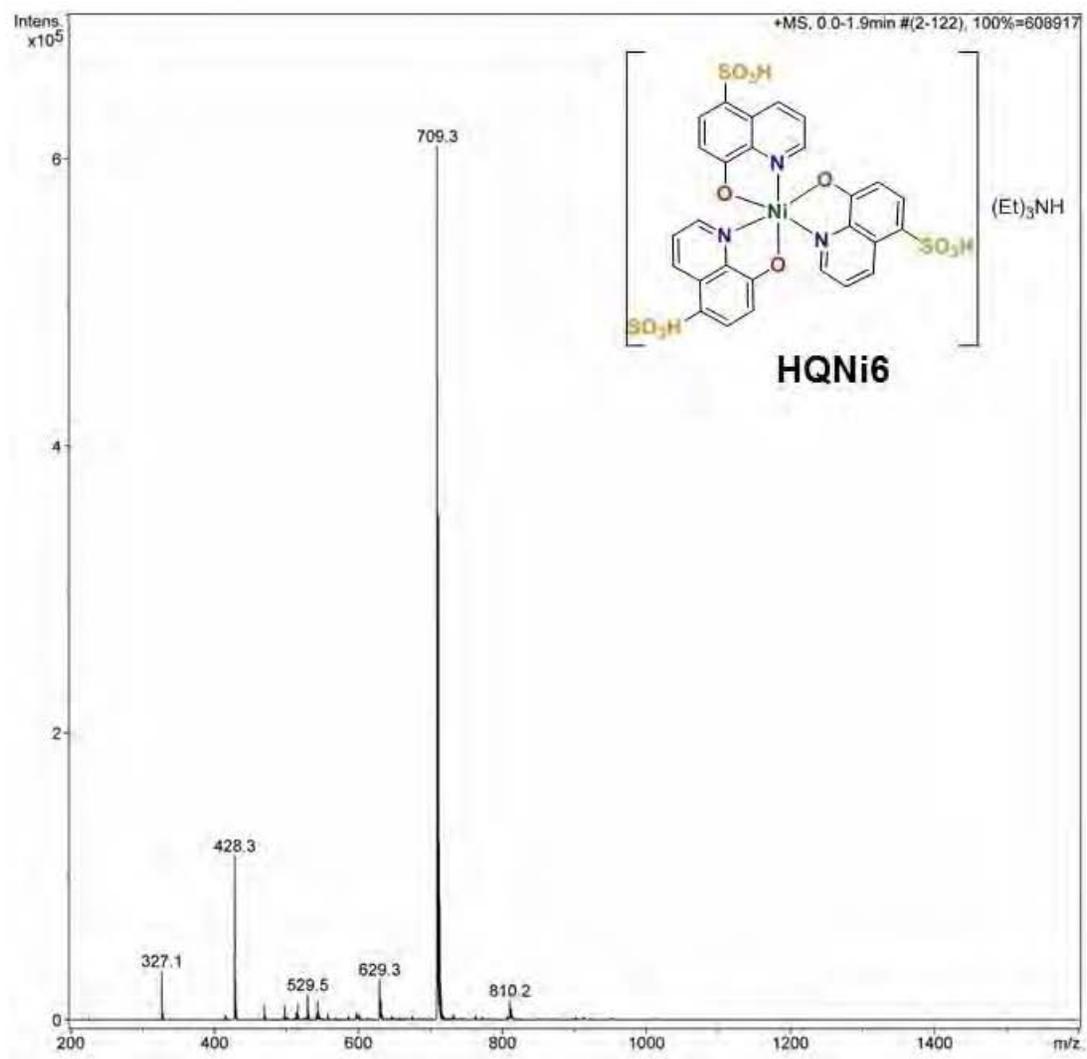


Figura 47. Espectro de masas ESI^+ de HQNi6.

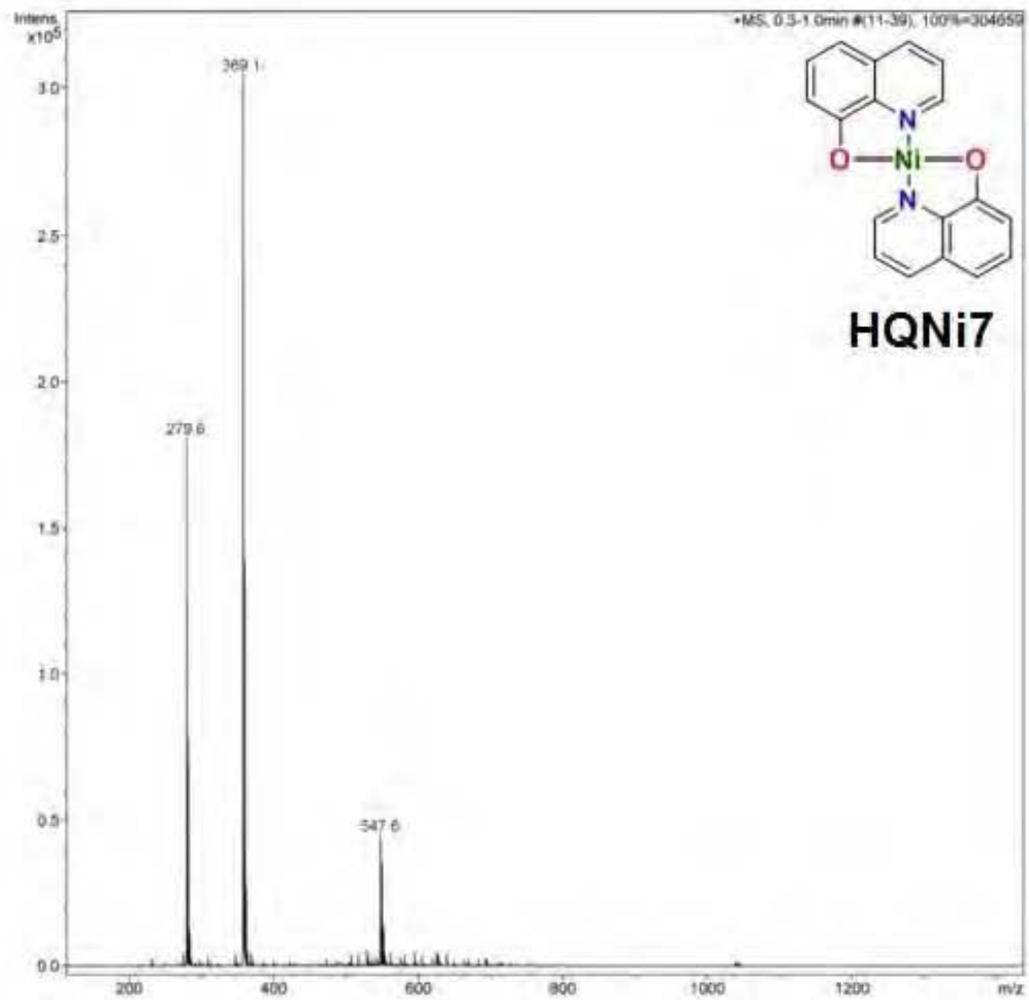


Figura 48. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi7.

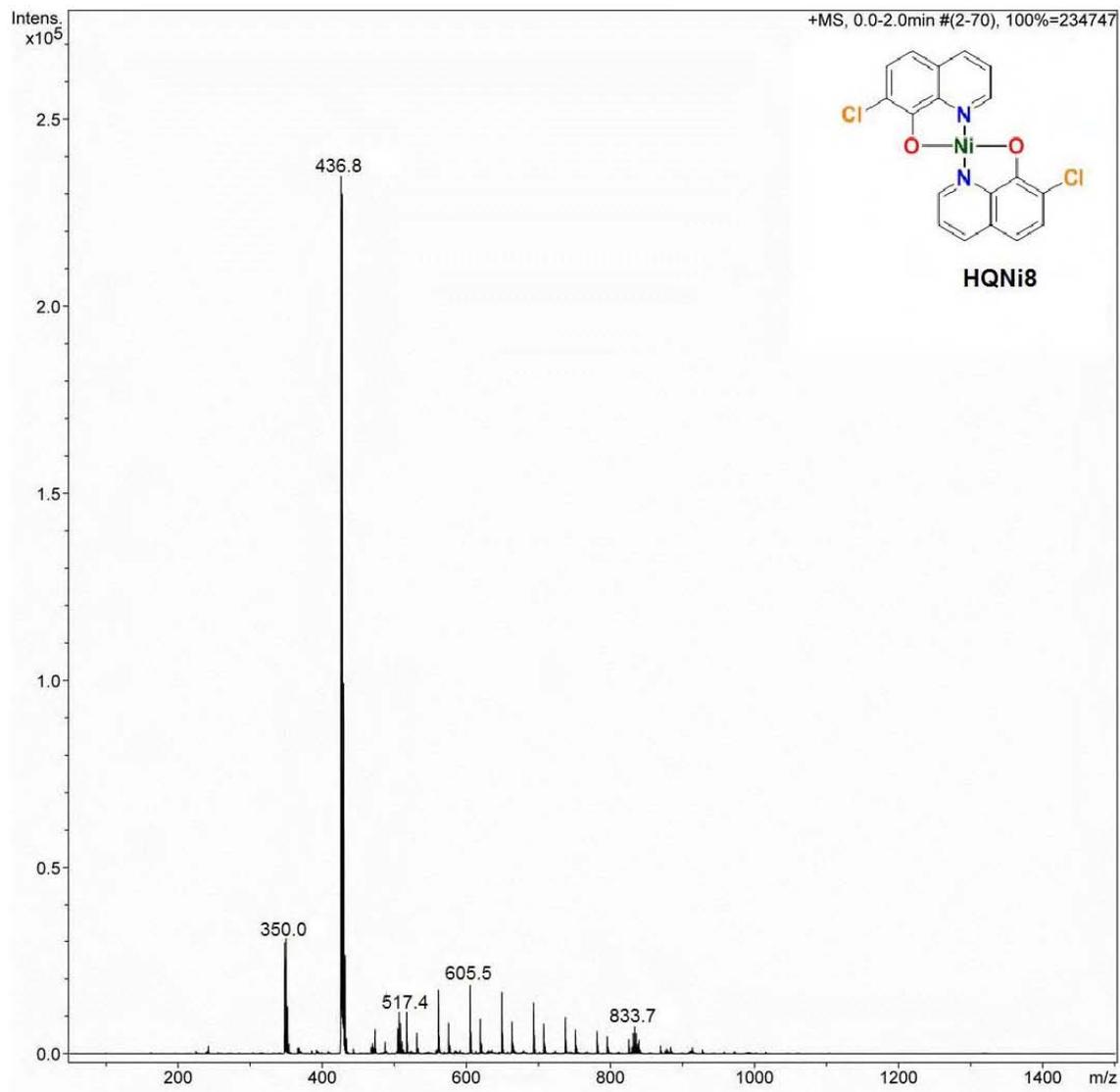


Figura 49. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi8.

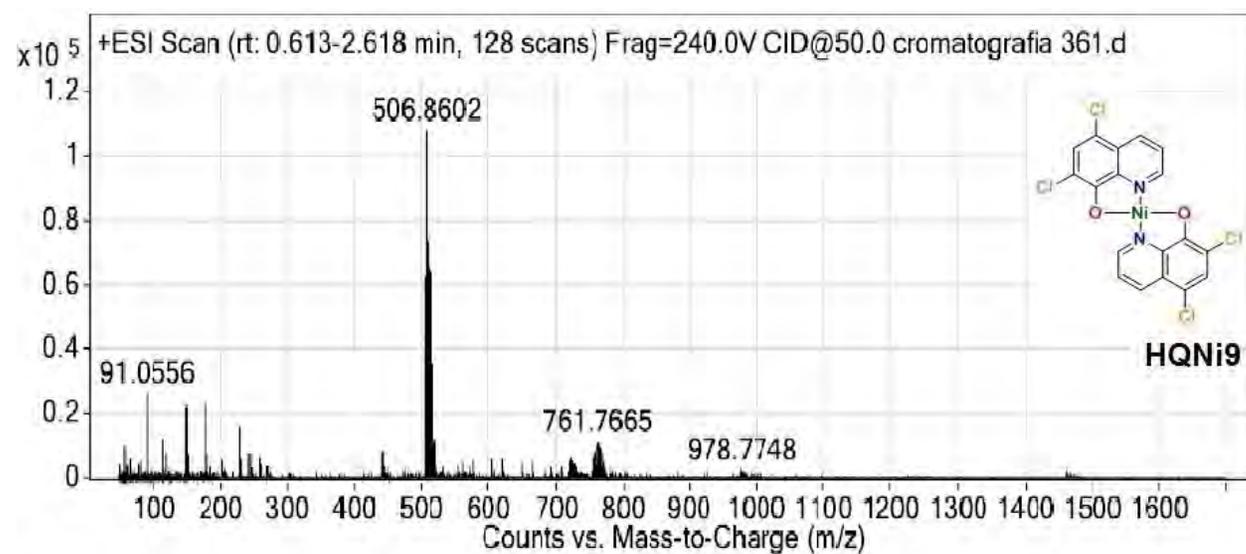


Figura 50. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi9.

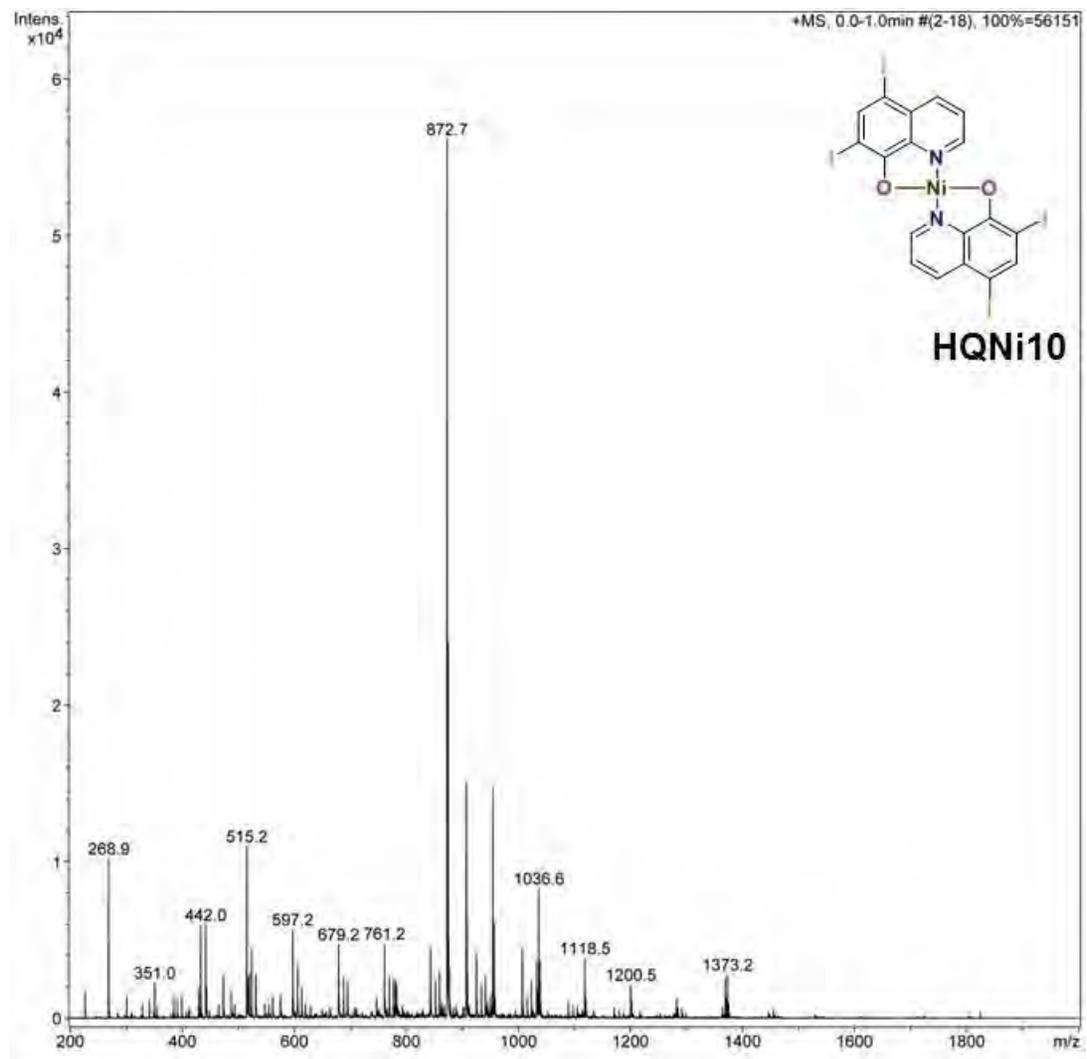


Figura 51. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi10.

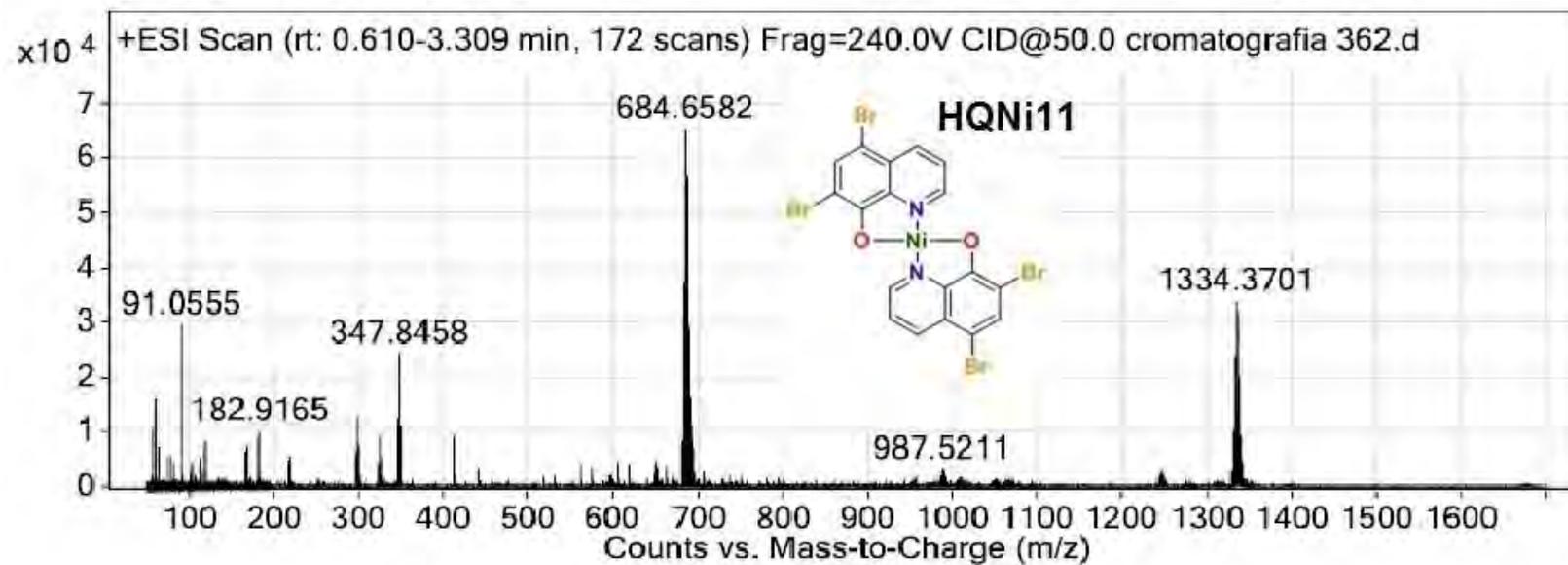


Figura 52. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi11.

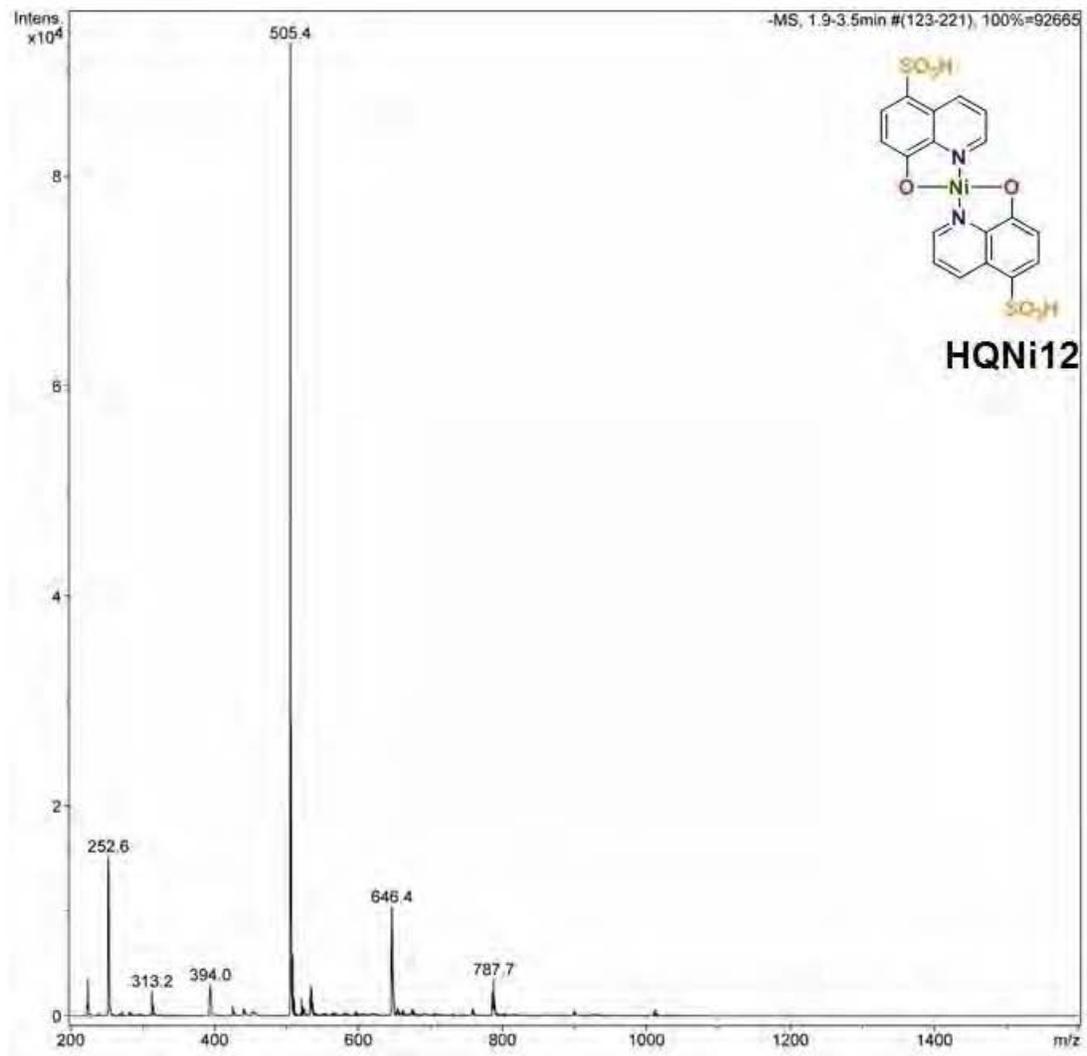


Figura 53. Espectro de masas ESI⁺ de HQNi12.

Anexo II. Espectroscopia de infrarrojo.

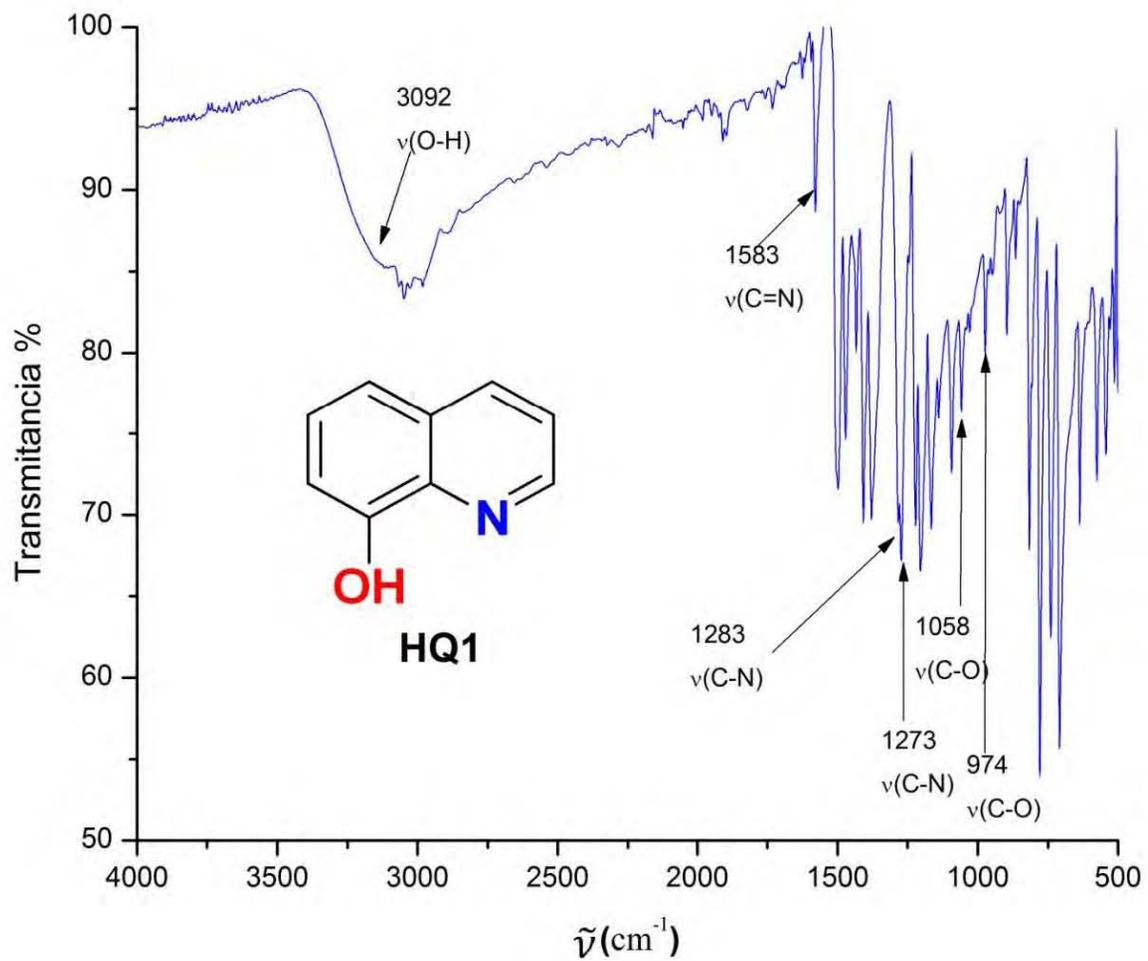


Figura 54. Espectro de IR de HQ1.

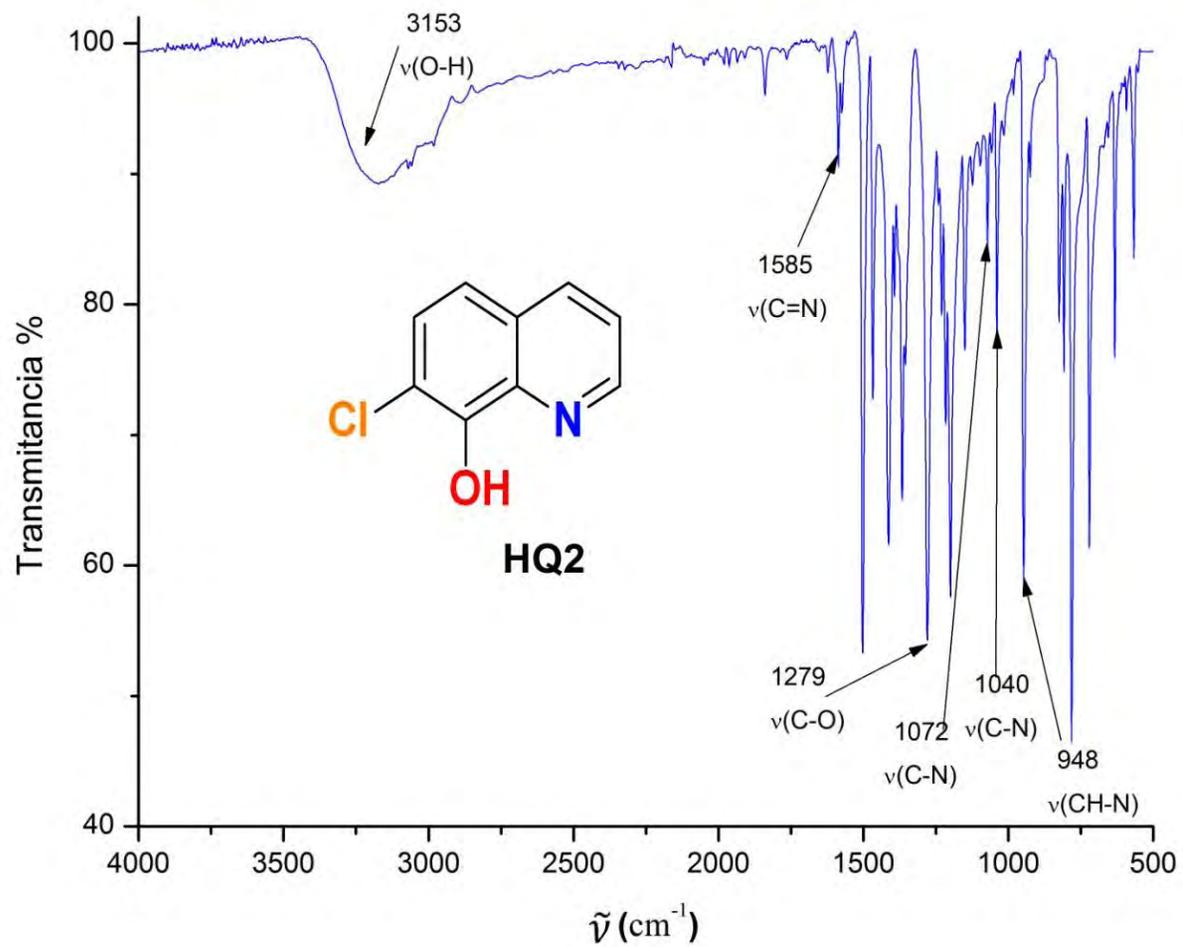


Figura 55. Espectro de IR de HQ2.

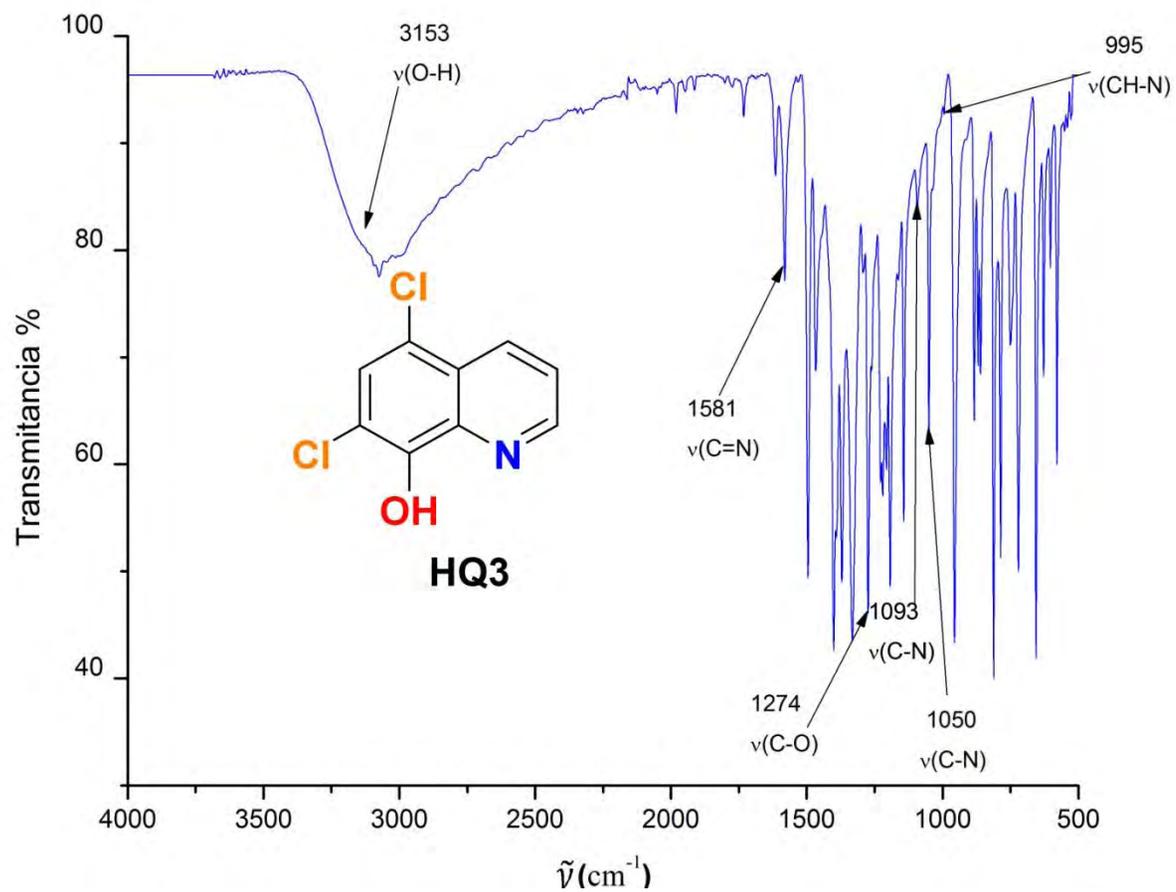


Figura 56.. Espectro de IR de HQ3.

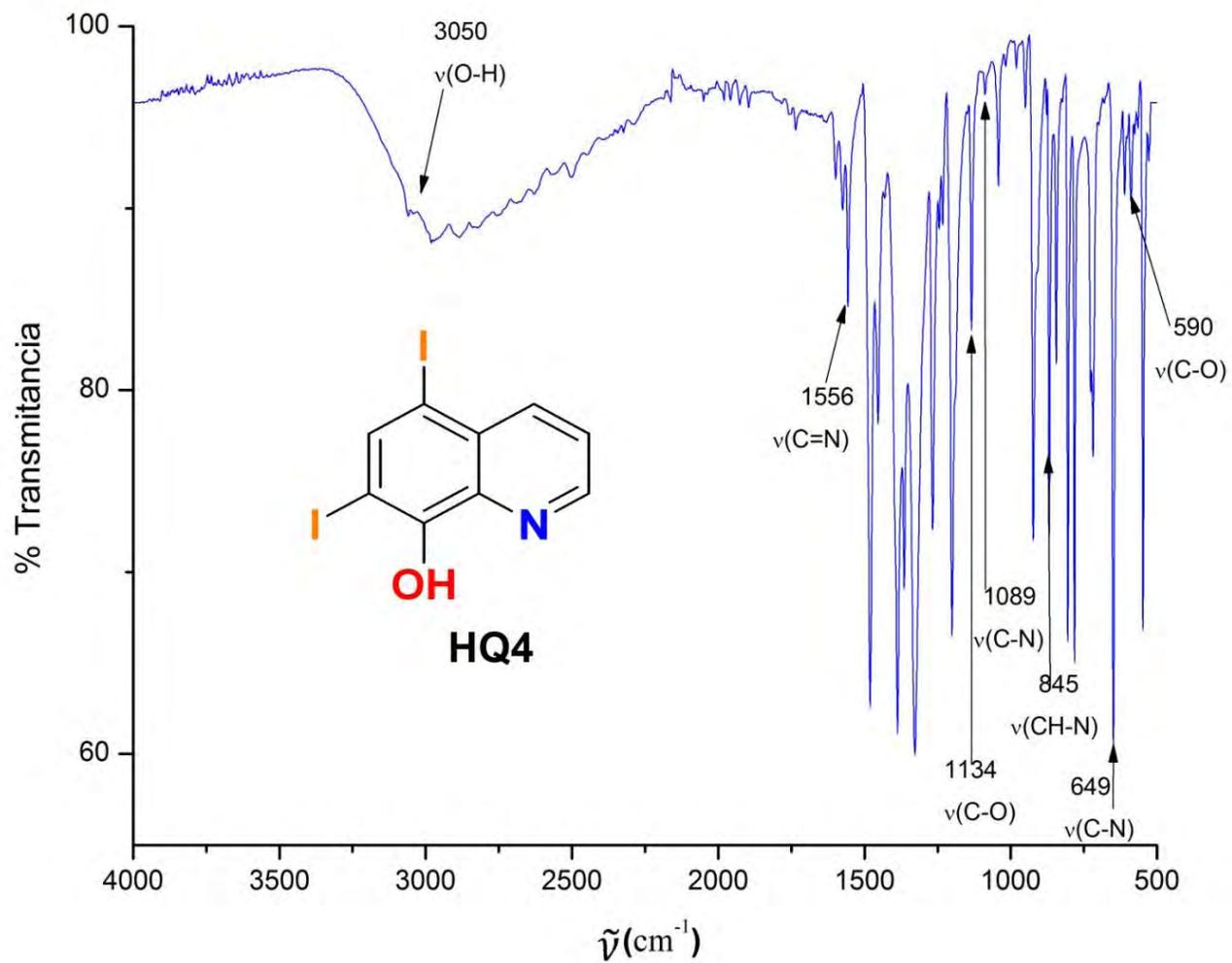


Figura 57. Espectro de IR de HQ4.

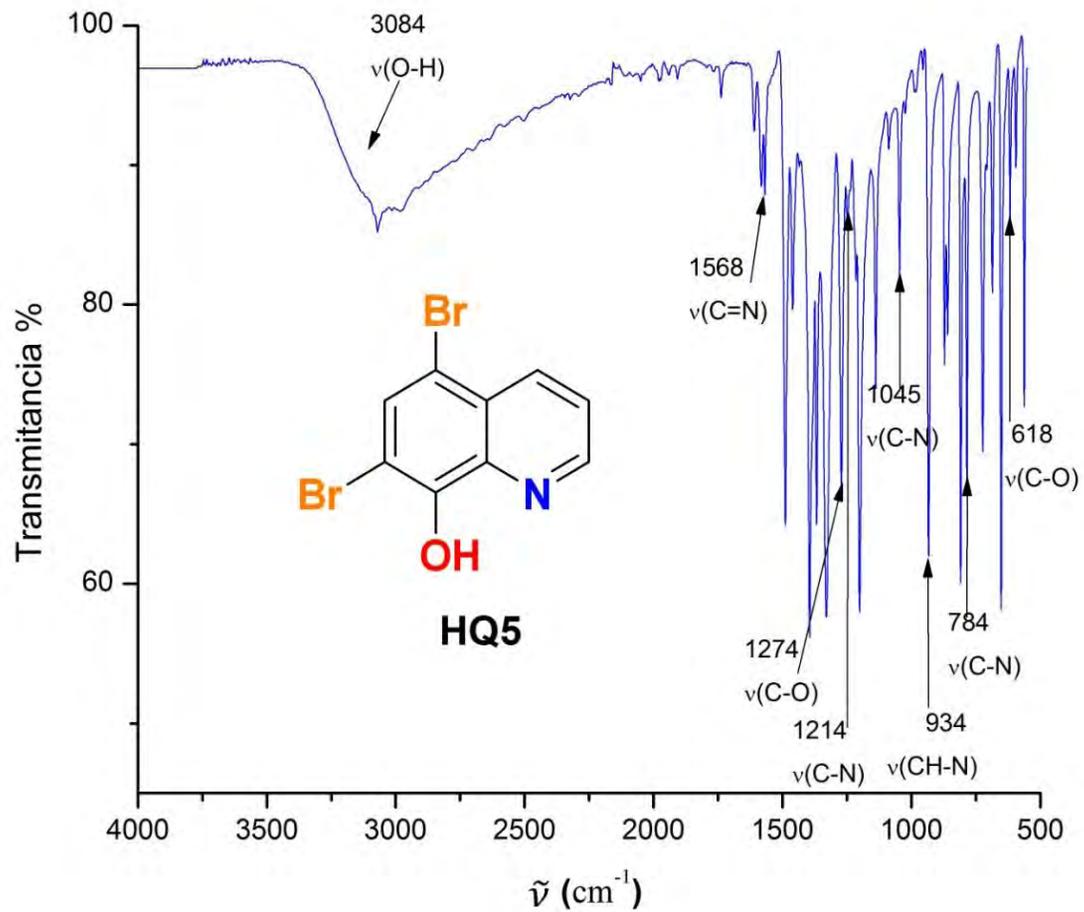


Figura 58. Espectro de IR de HQNi5.

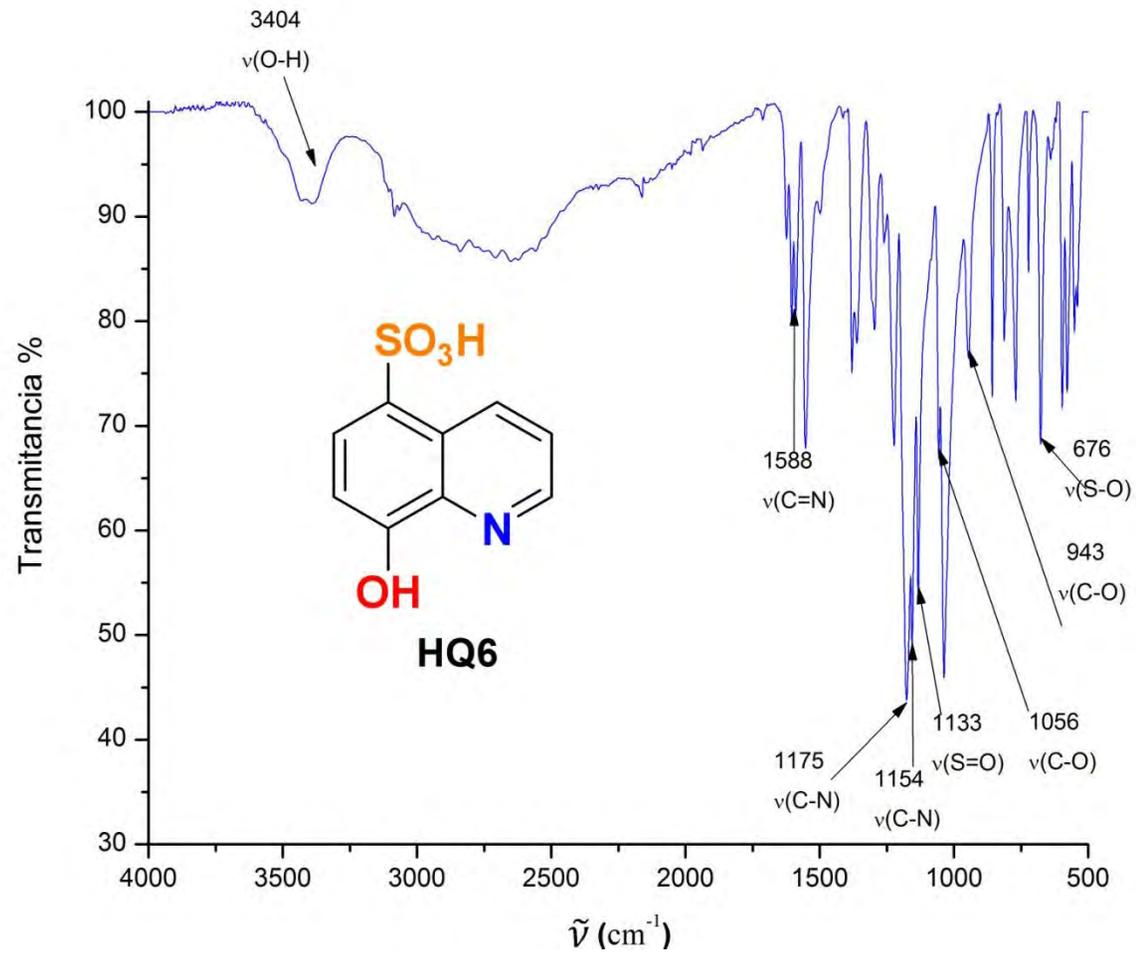


Figura 59. Espectro de IR de HQ6.

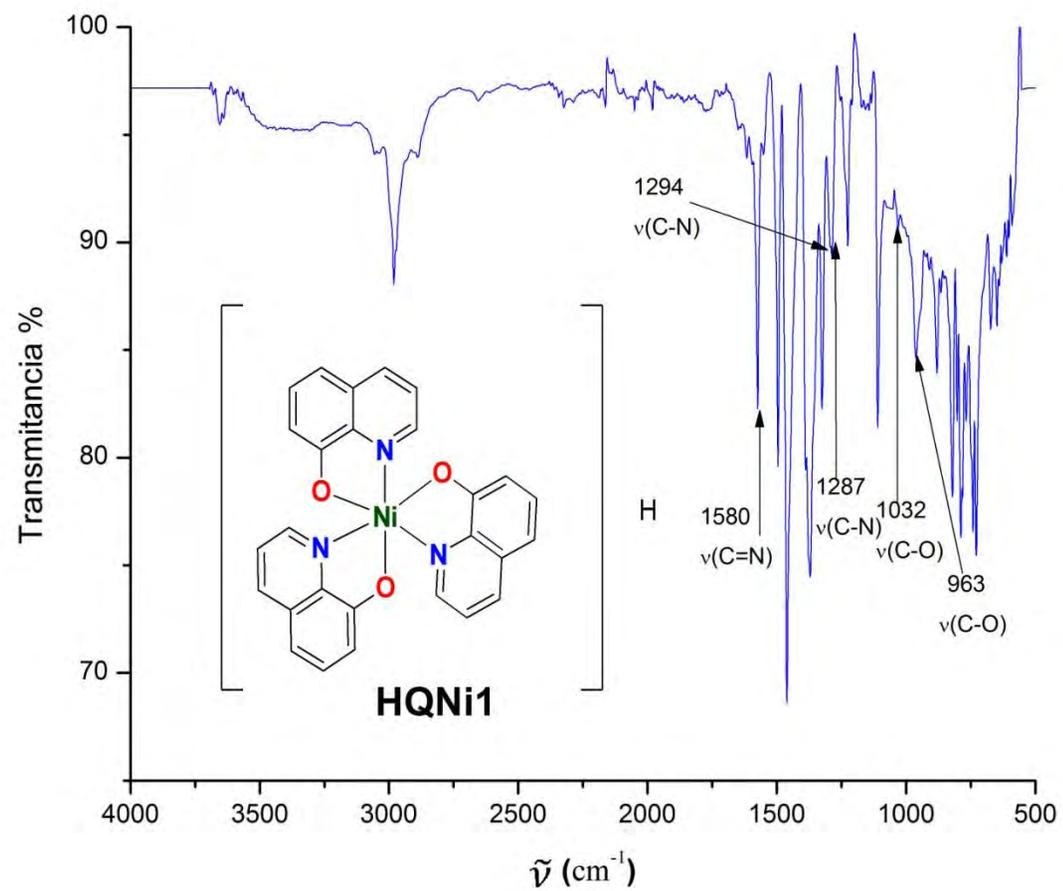


Figura 60. Espectro de IR de HQNi1

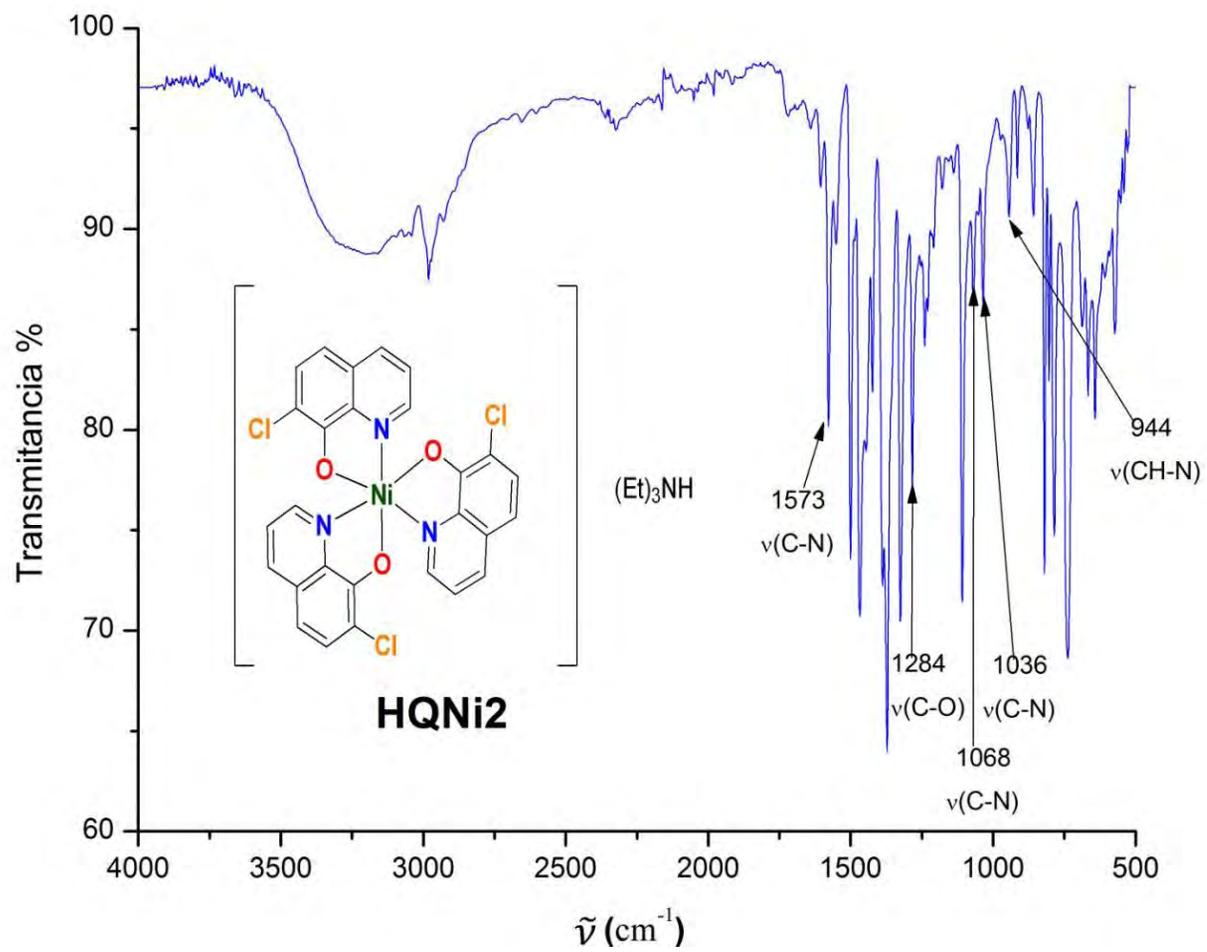


Figura 61. Espectro de IR de HQNi2.

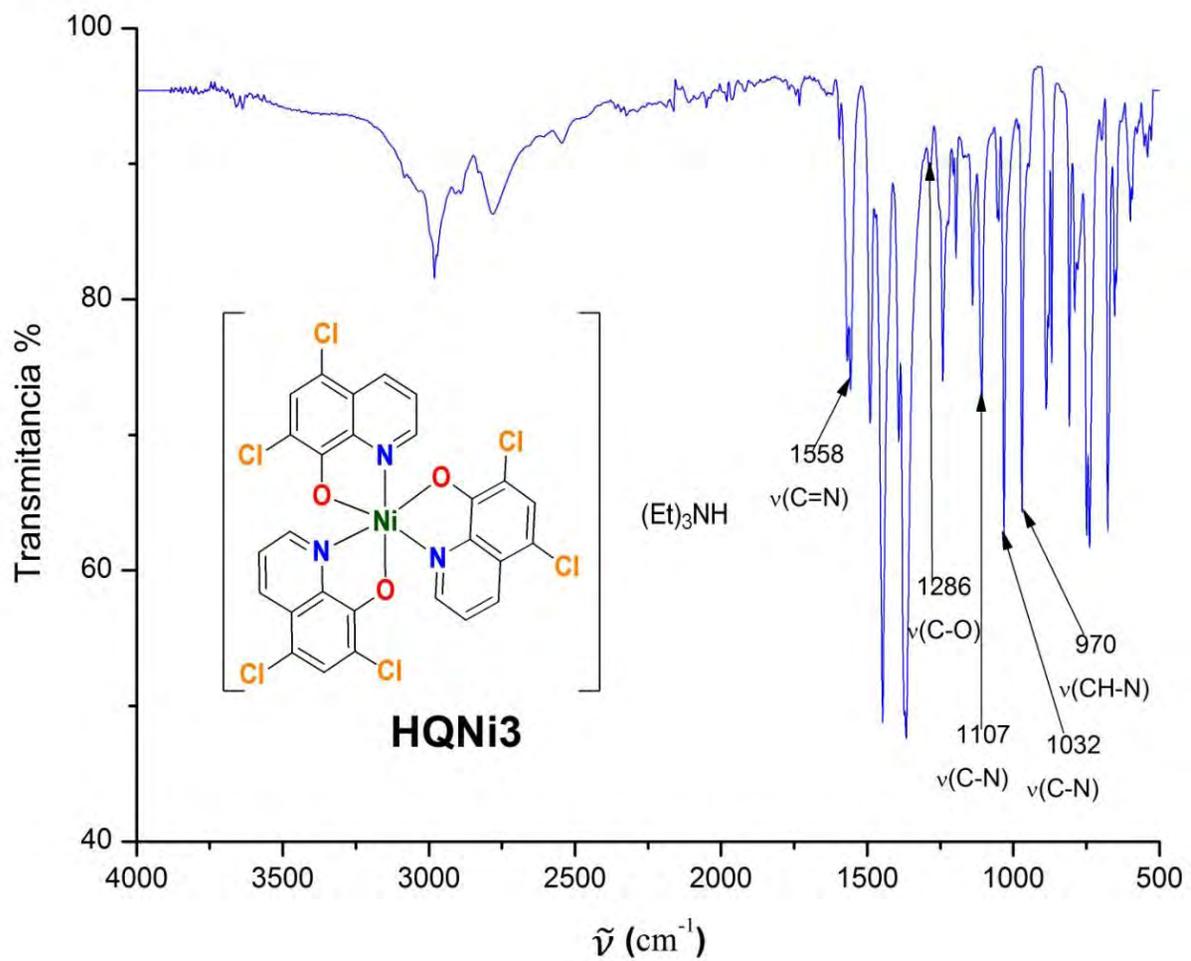


Figura 62. Espectro de IR de HQNi3.

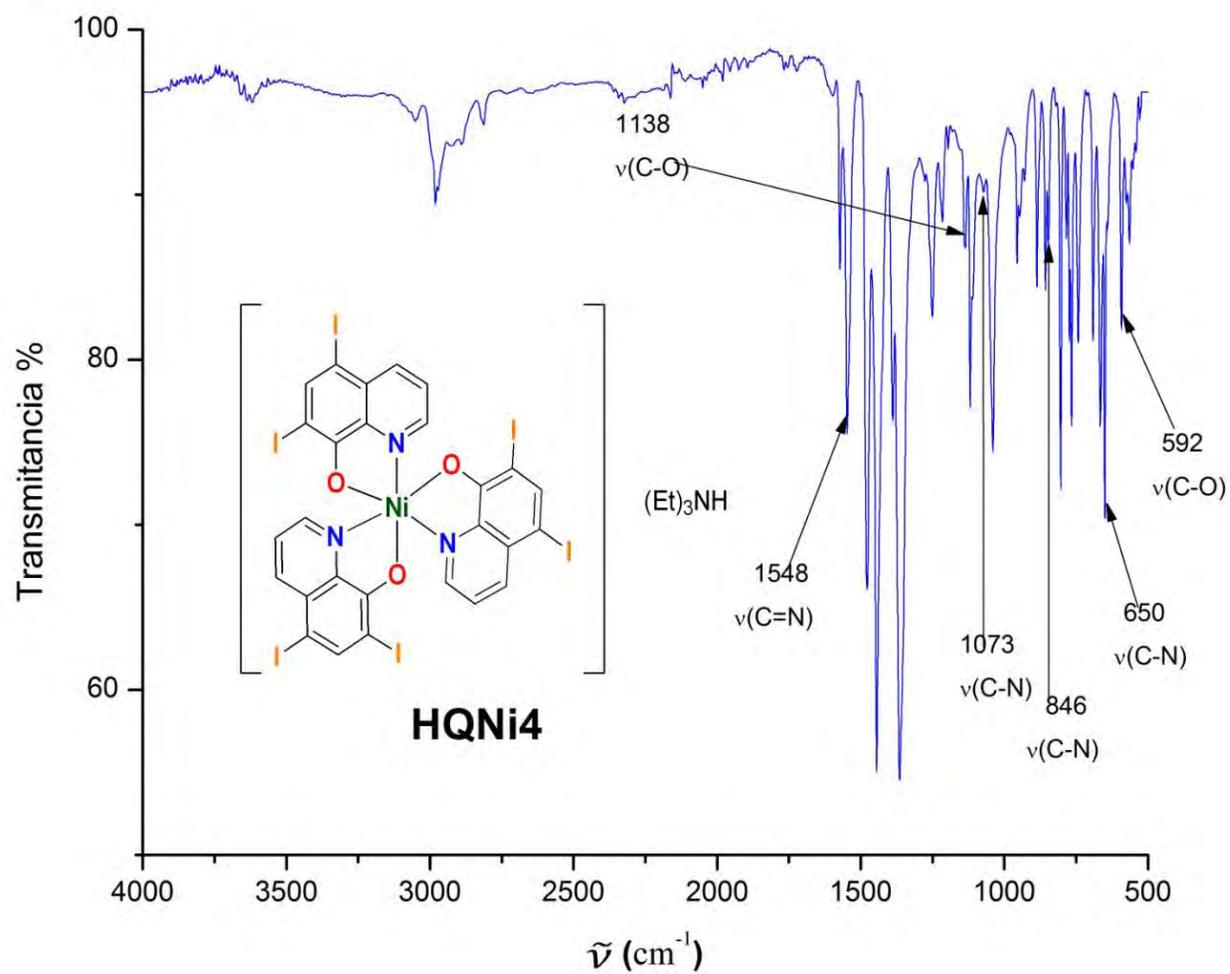


Figura 63. Espectro de IR de HQNi4.

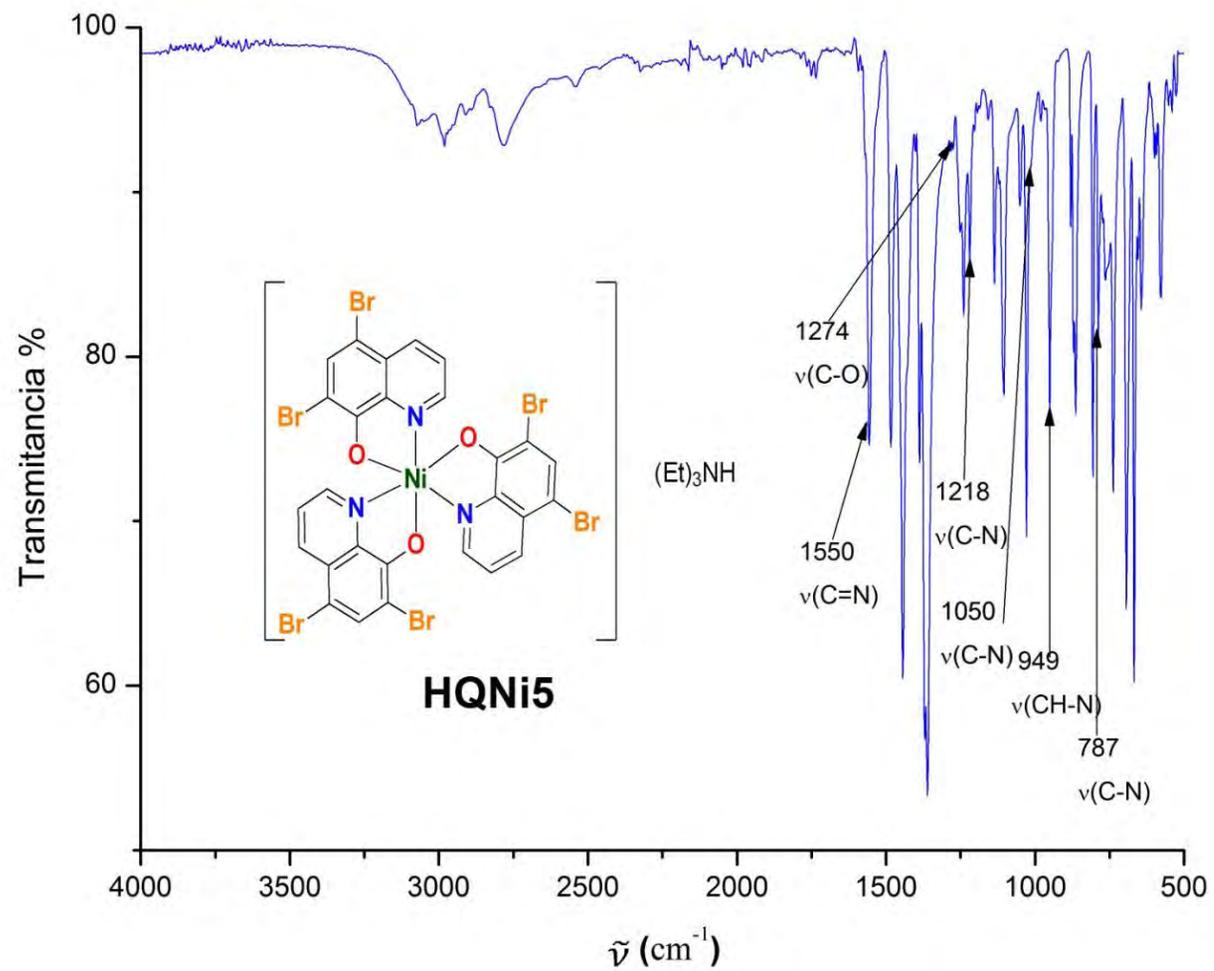


Figura 64. Espectro de IR de HQNi5.

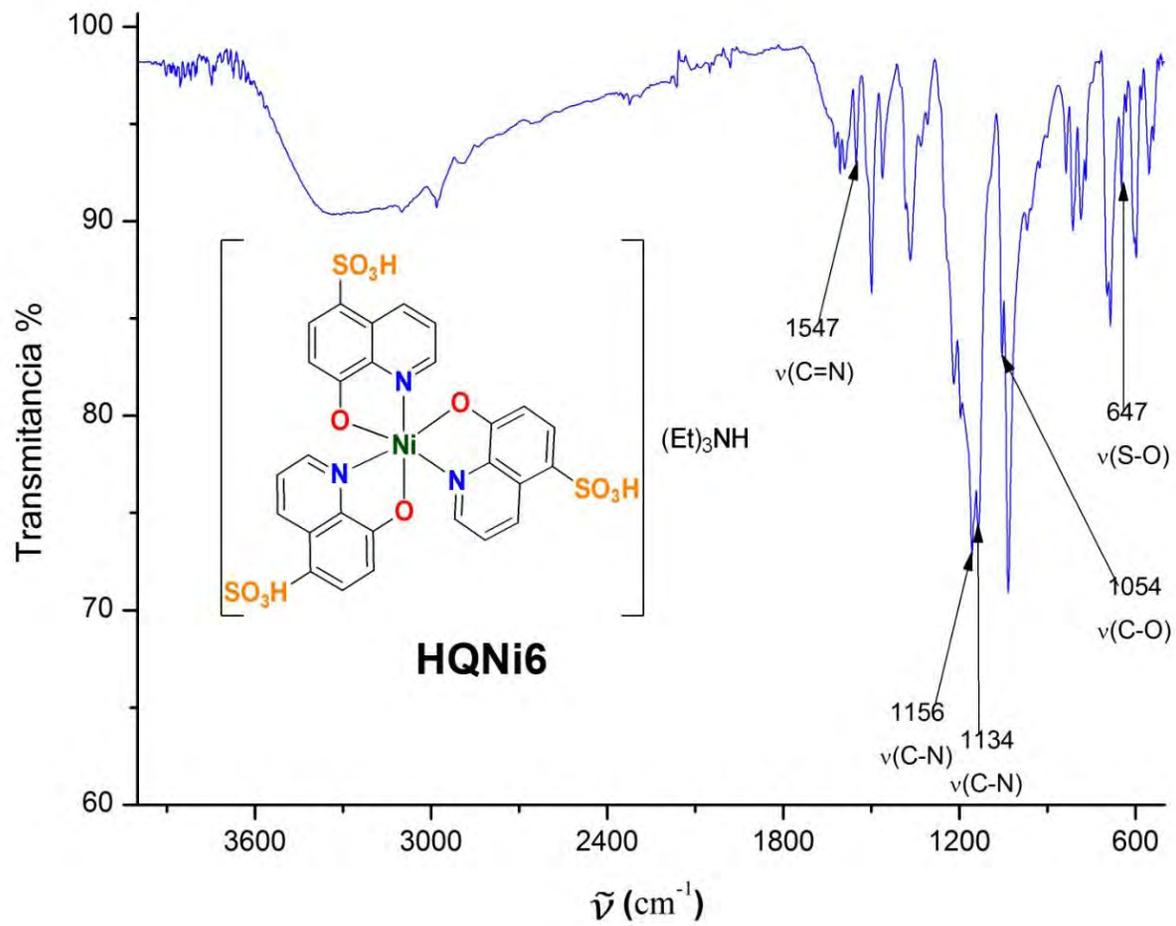


Figura 65. Espectro de IR de HQNi6.

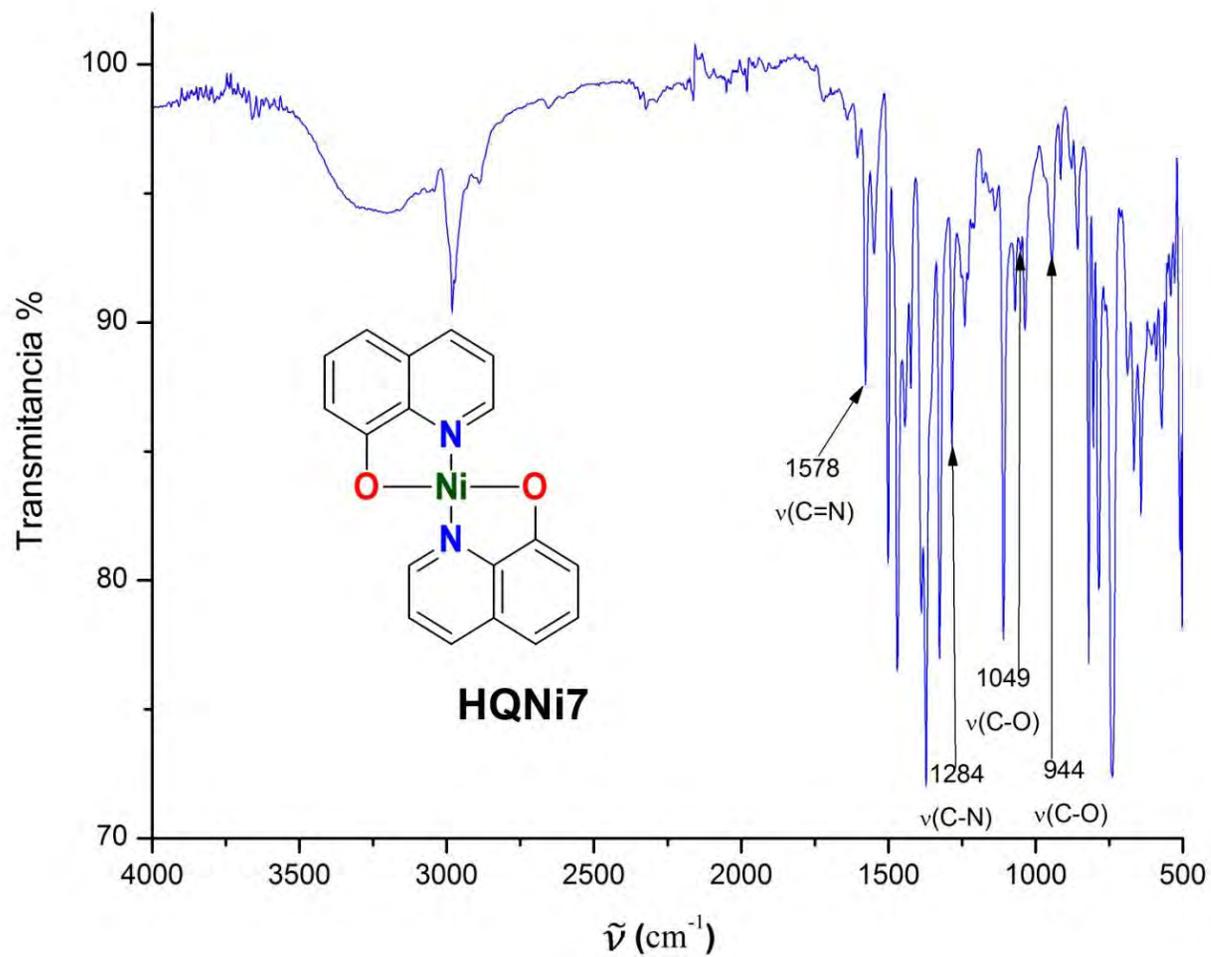


Figura 66. Espectro de IR de HQNi7.

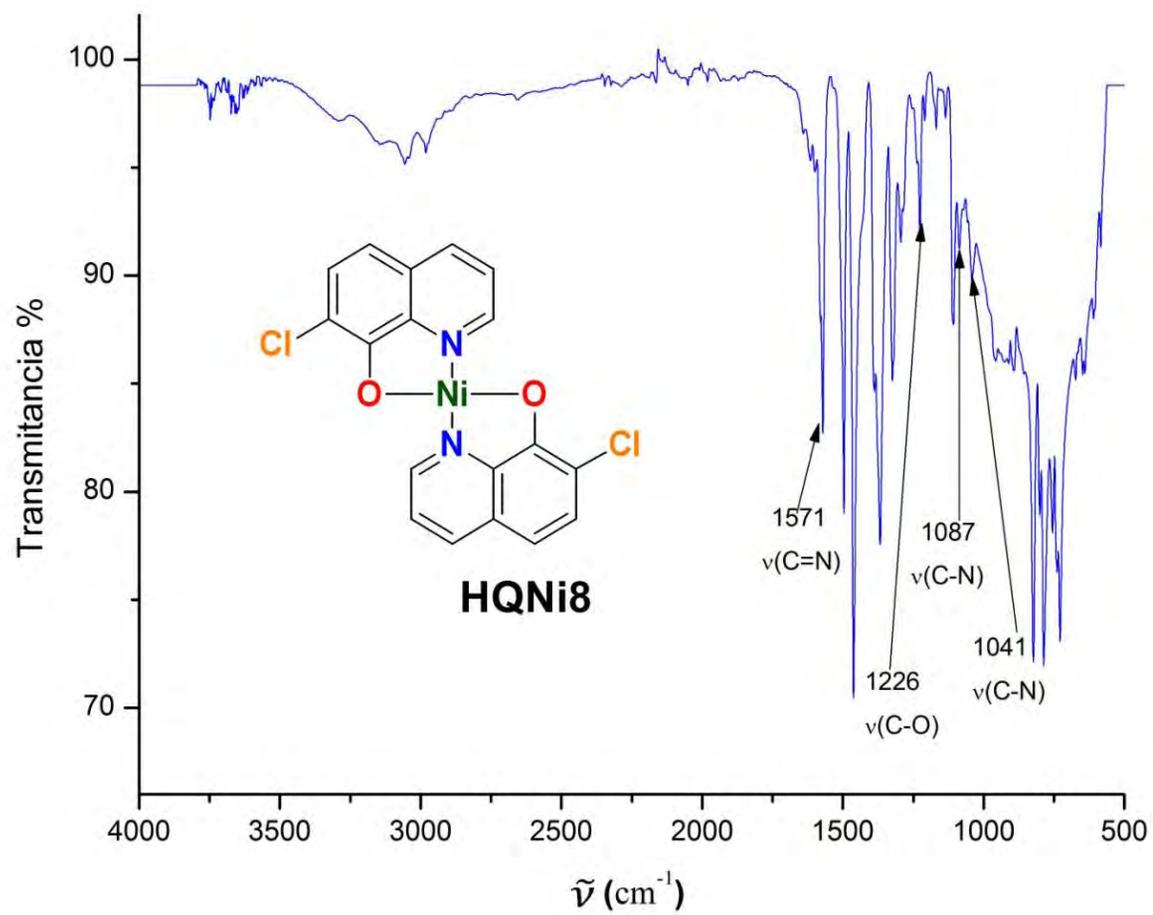


Figura 67. Espectro de IR de HQNi8.

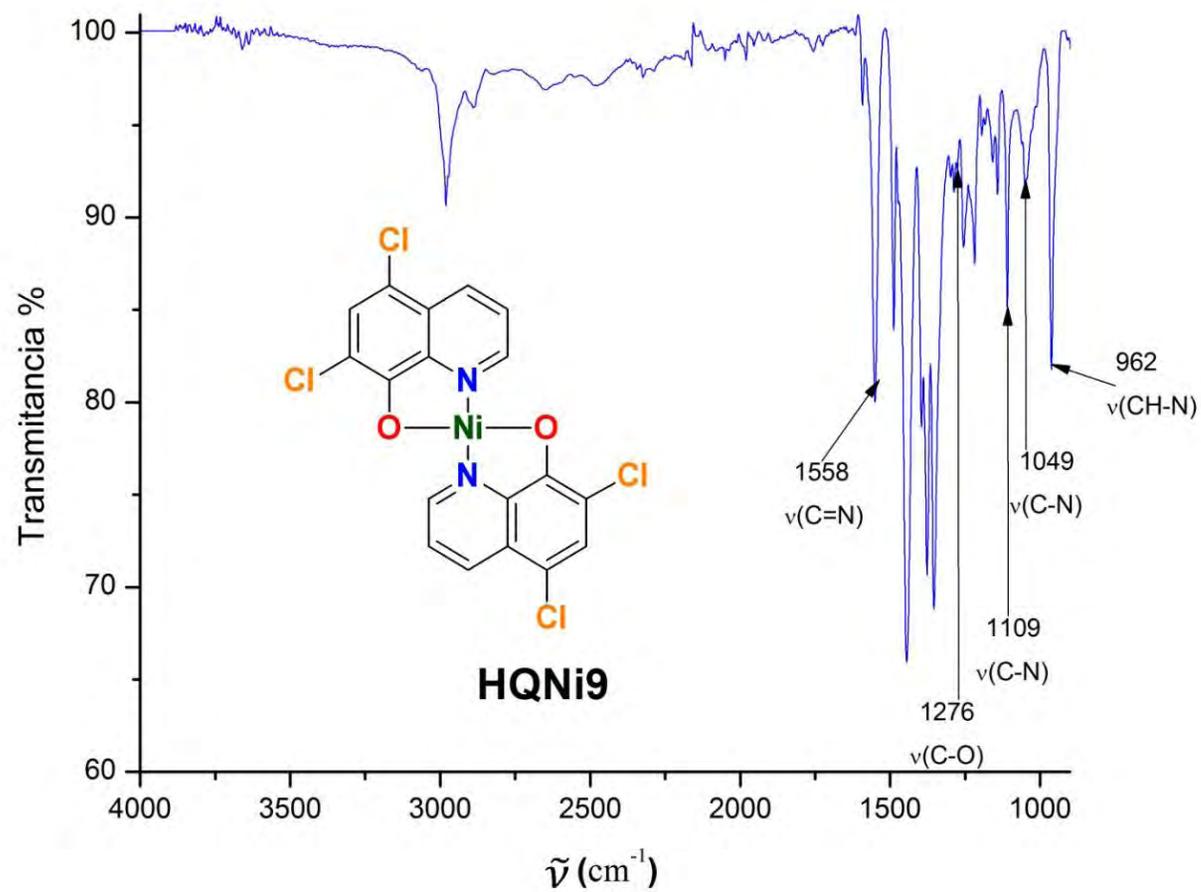


Figura 68. Espectro de IR de HQNi9.

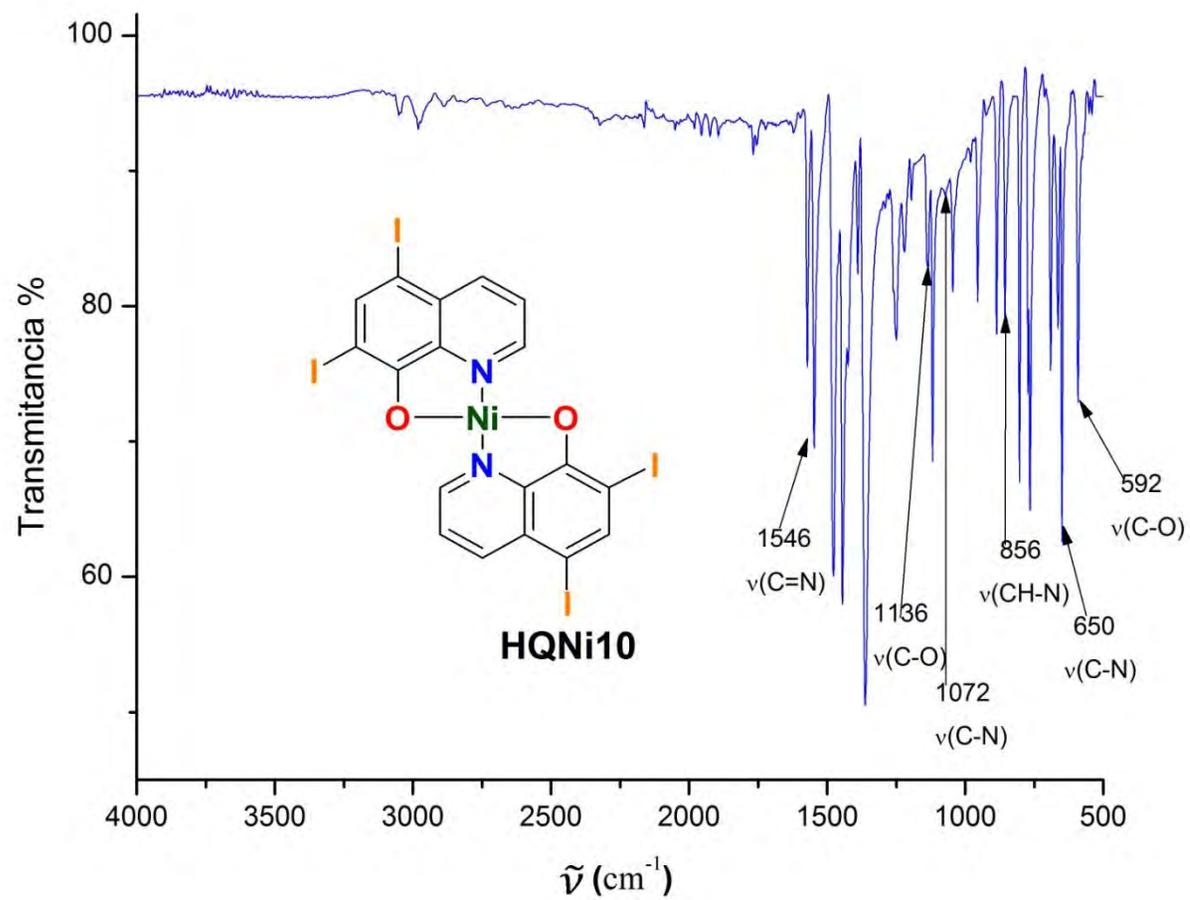


Figura 69. Espectro de IR de HQNi10.

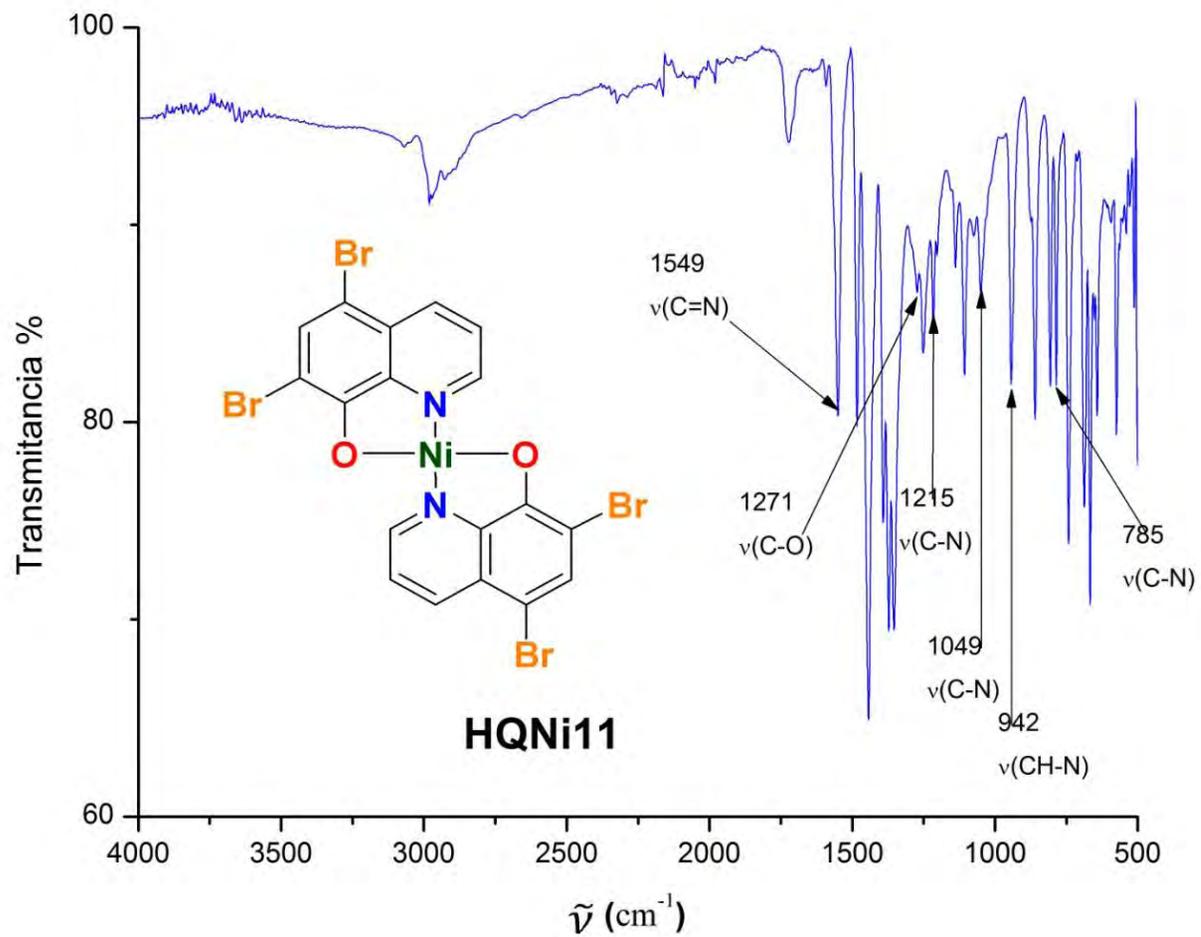


Figura 70. Espectro de IR de HQNi11.

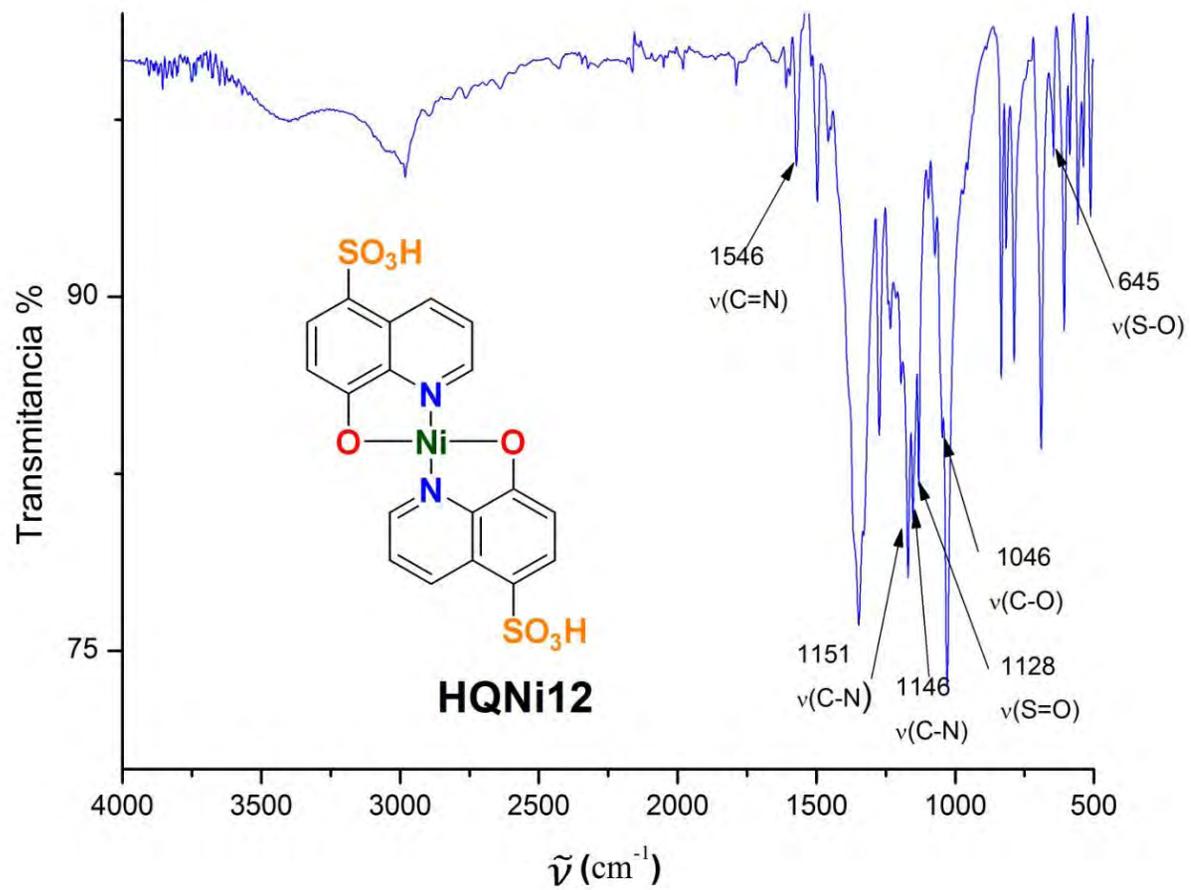


Figura 71. Espectro de IR de HQNi12.

Anexo III. Espectroscopia Raman.

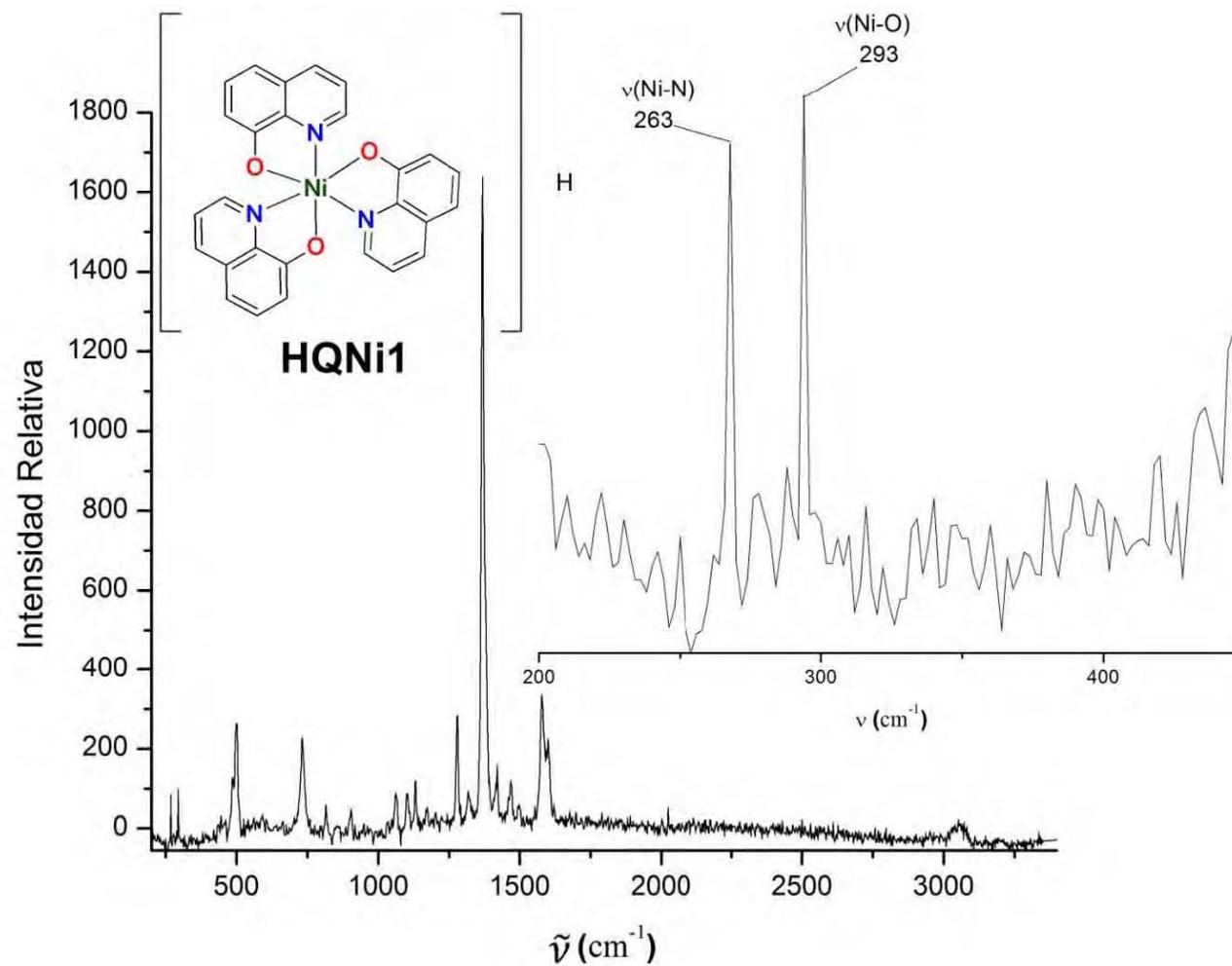


Figura 72. Espectro de Raman de HQNi1

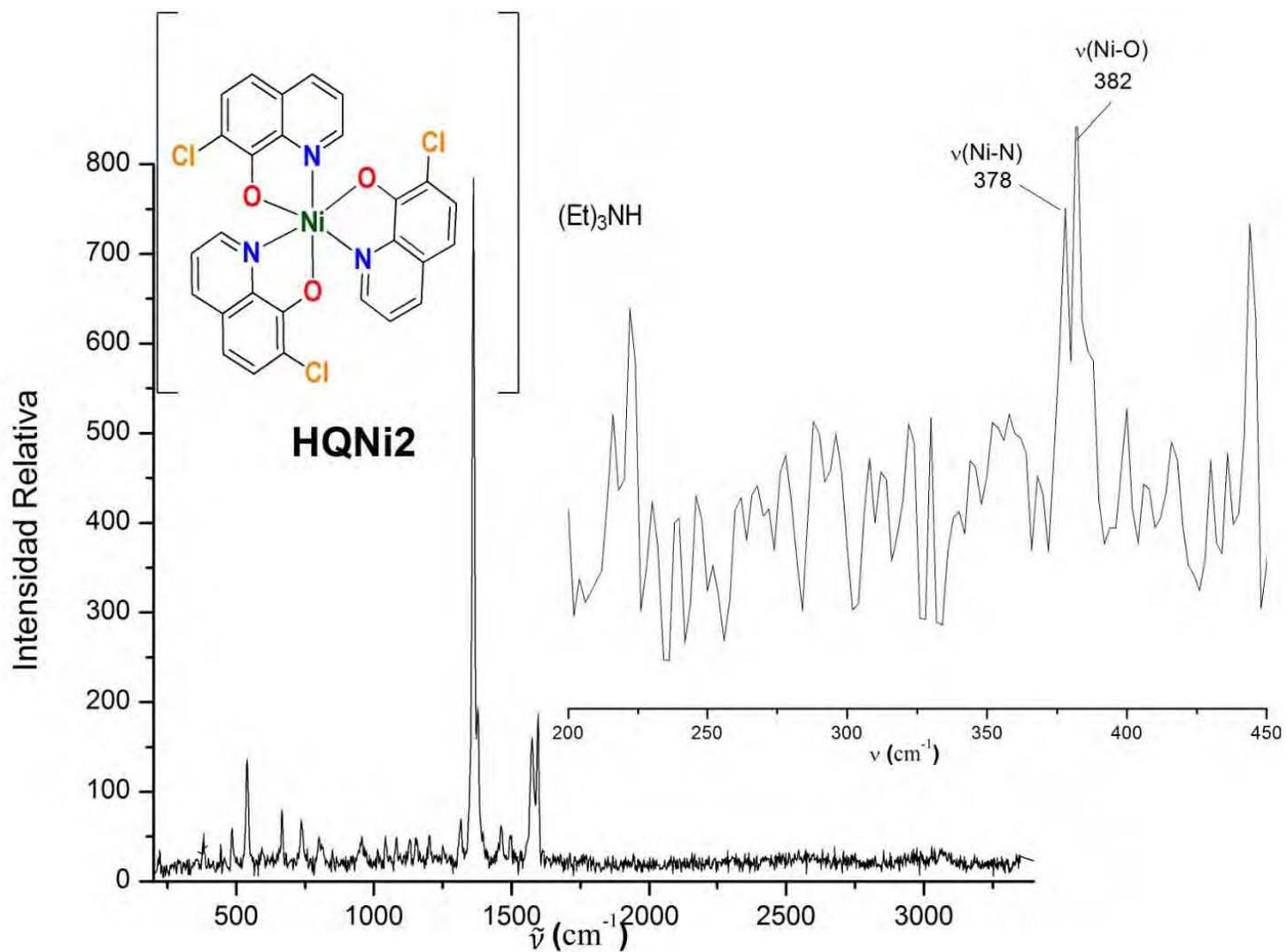


Figura 73. Espectro de Raman de HQNi2.

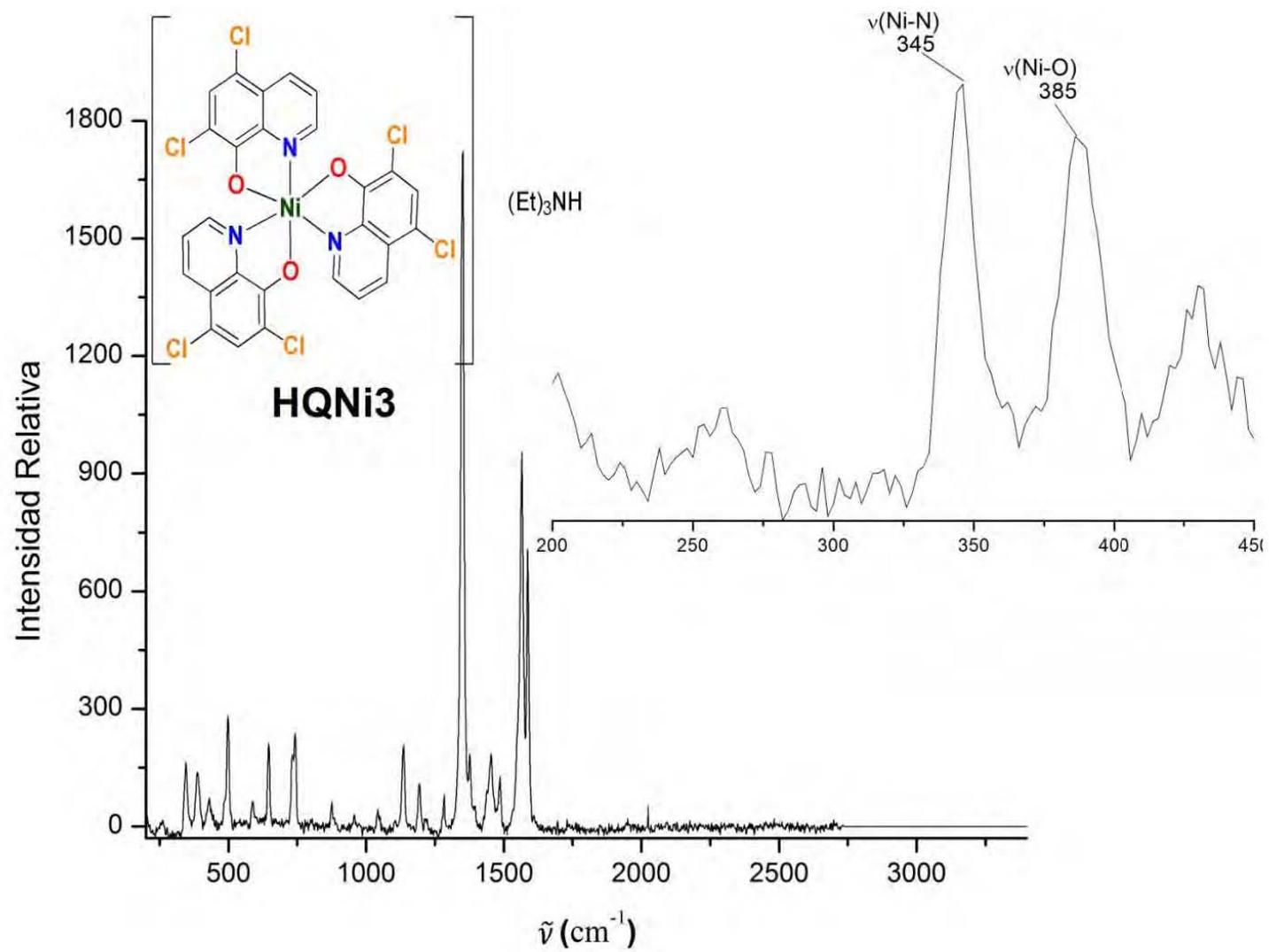


Figura 74. Espectro de Raman de HQNi3.

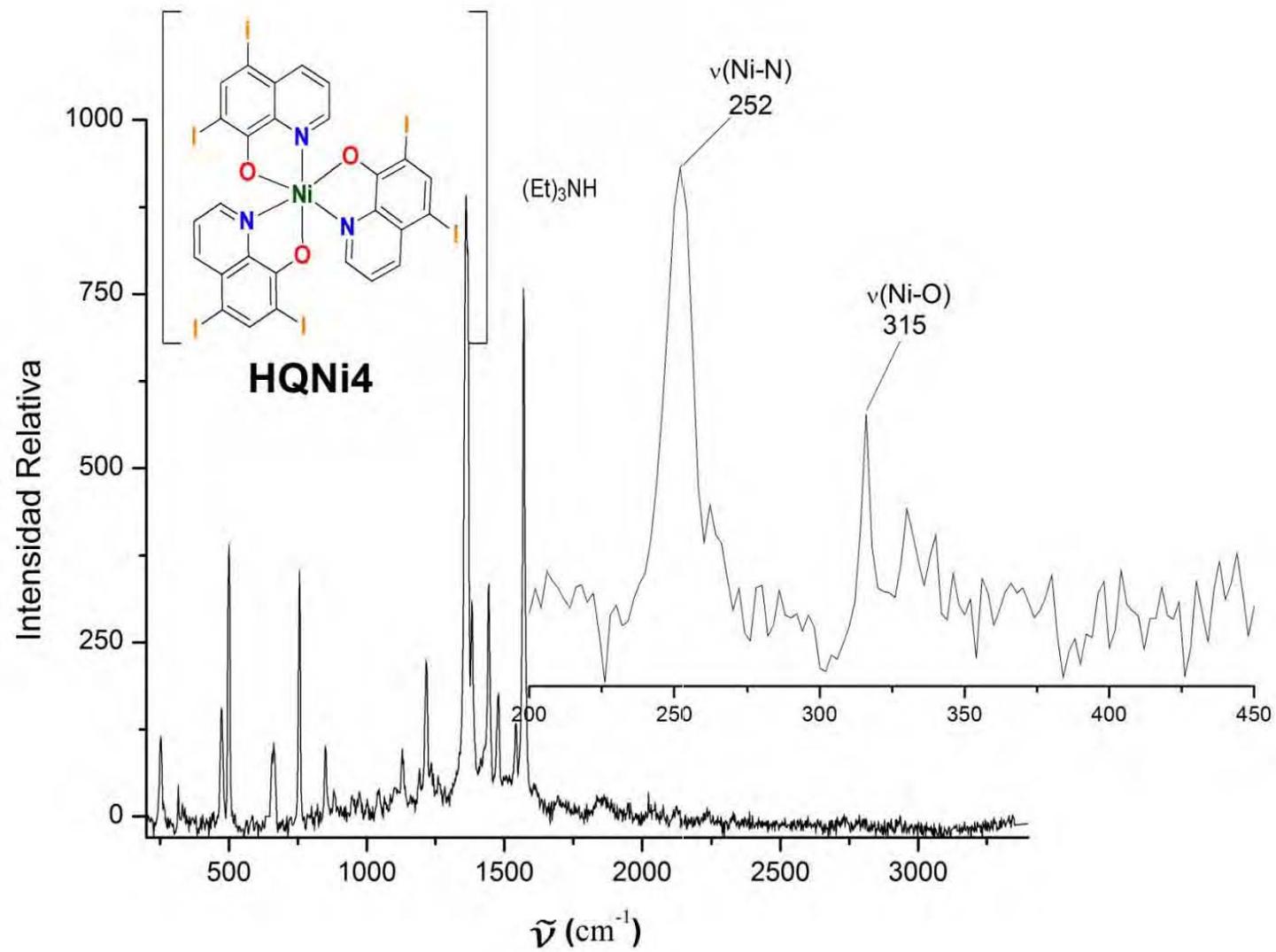


Figura 75. Espectro de Raman de HQNi4.

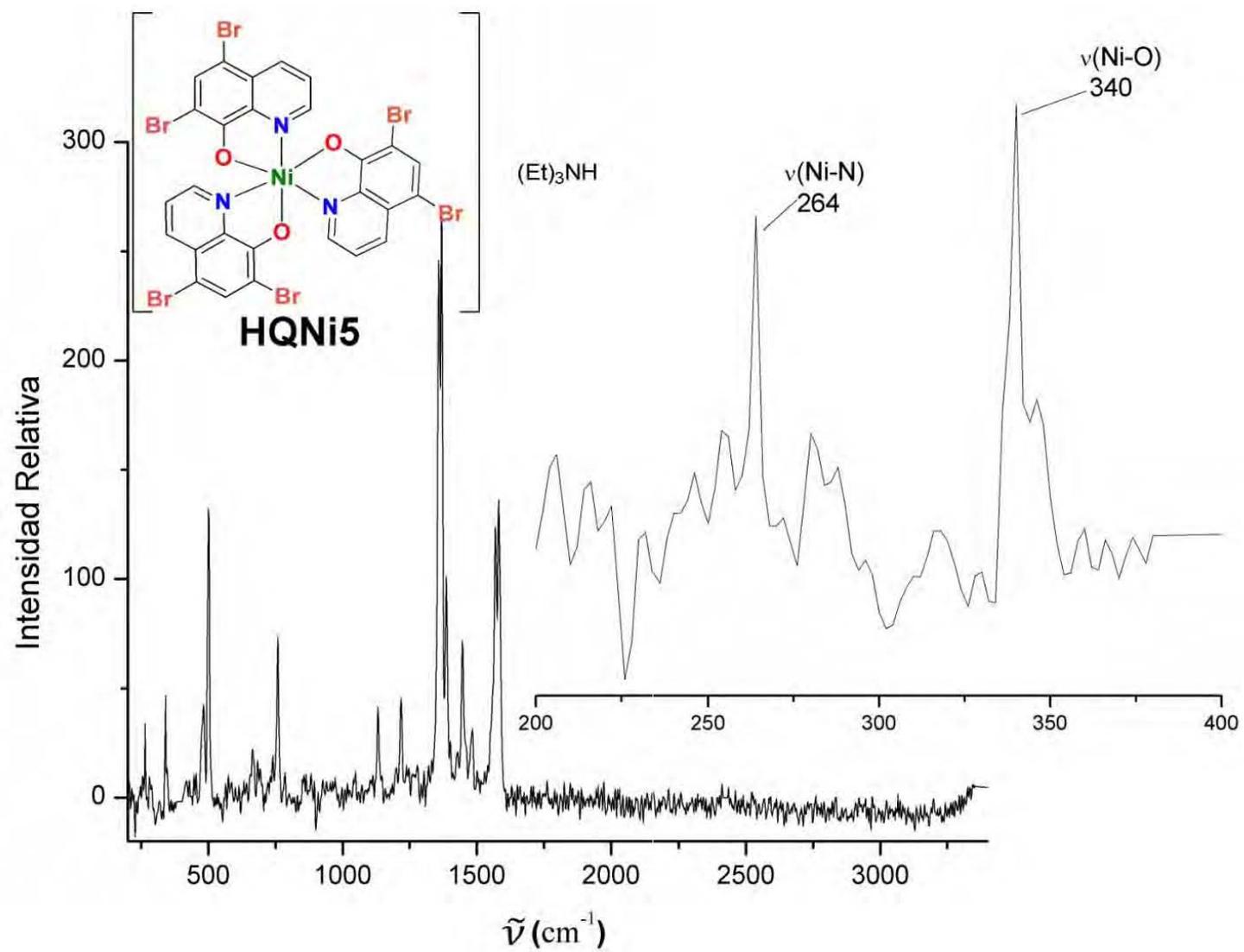


Figura 76. Espectro de Raman de HQNi5.

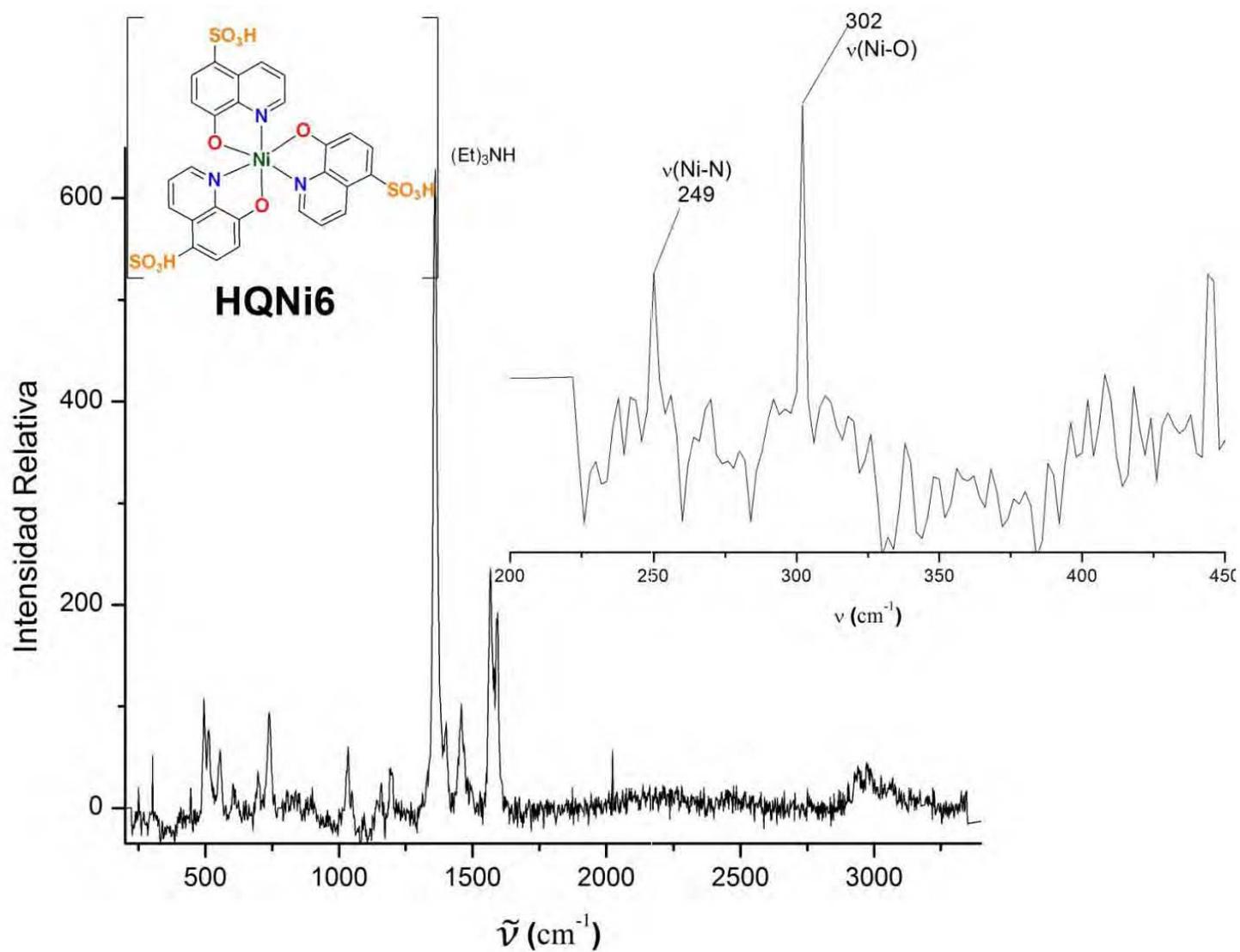


Figura 77. Espectro de Raman de HQNi6.

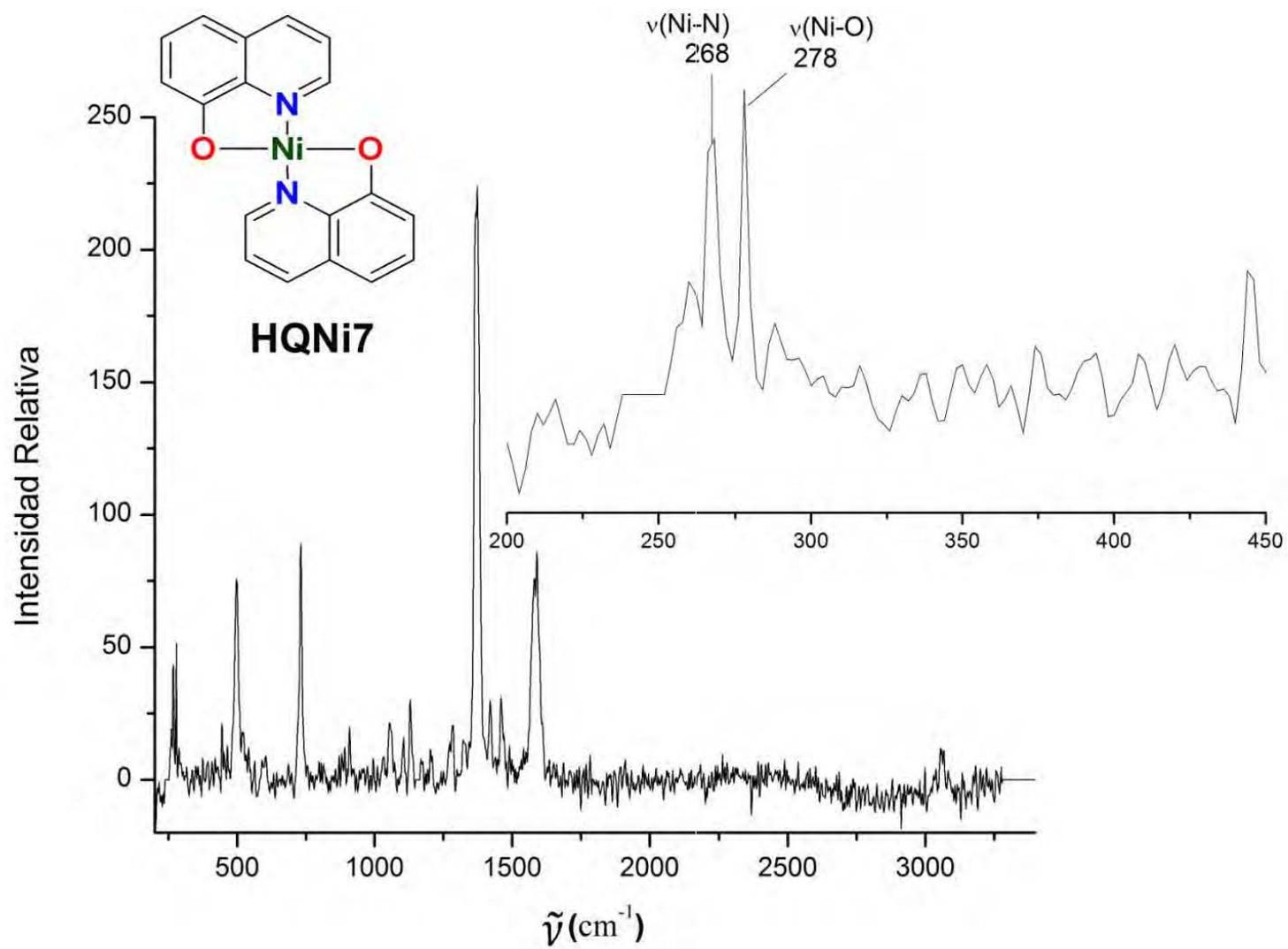


Figura 78. Espectro de Raman de HQNi7.

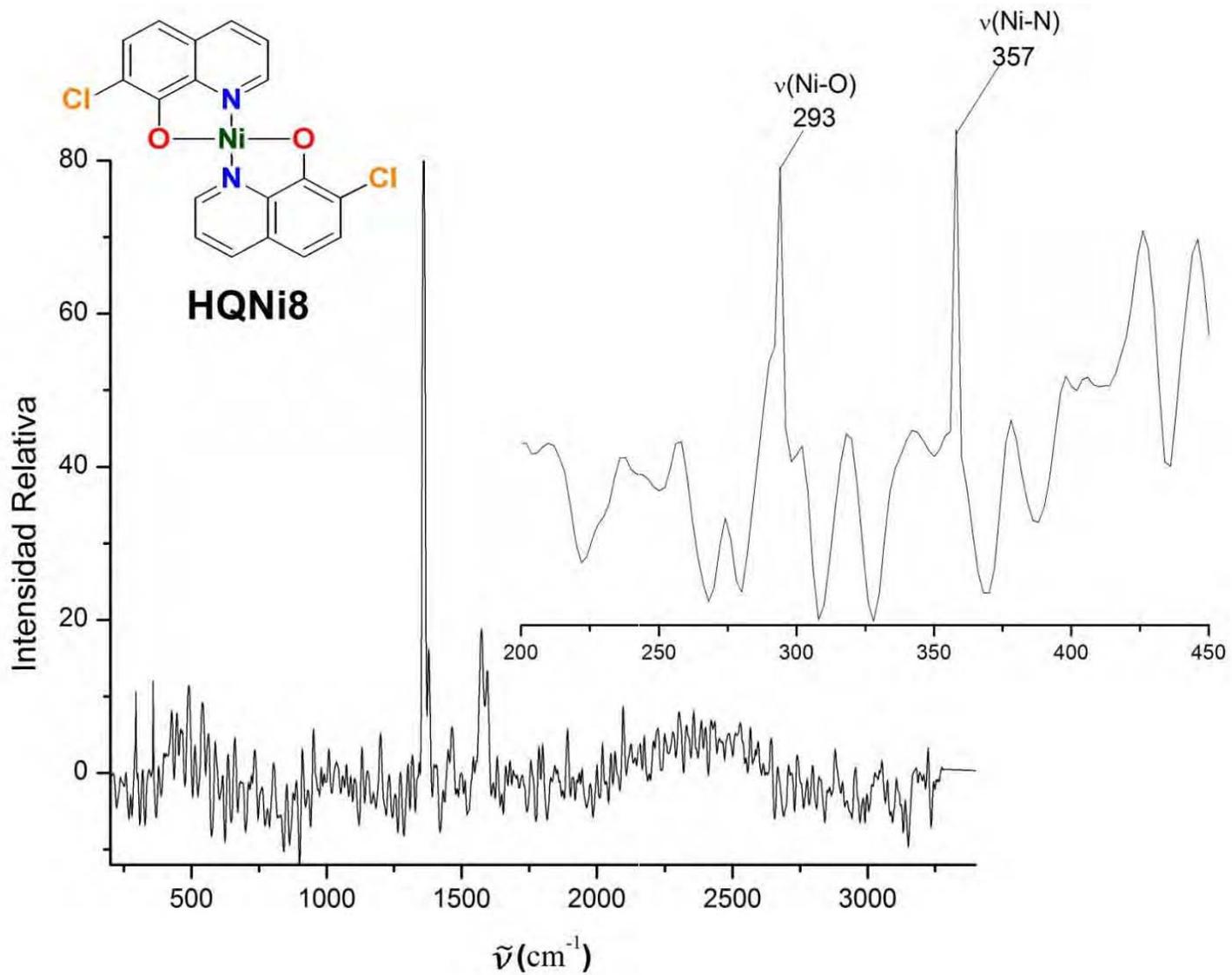


Figura 79 Espectro de Raman de HQNi8.

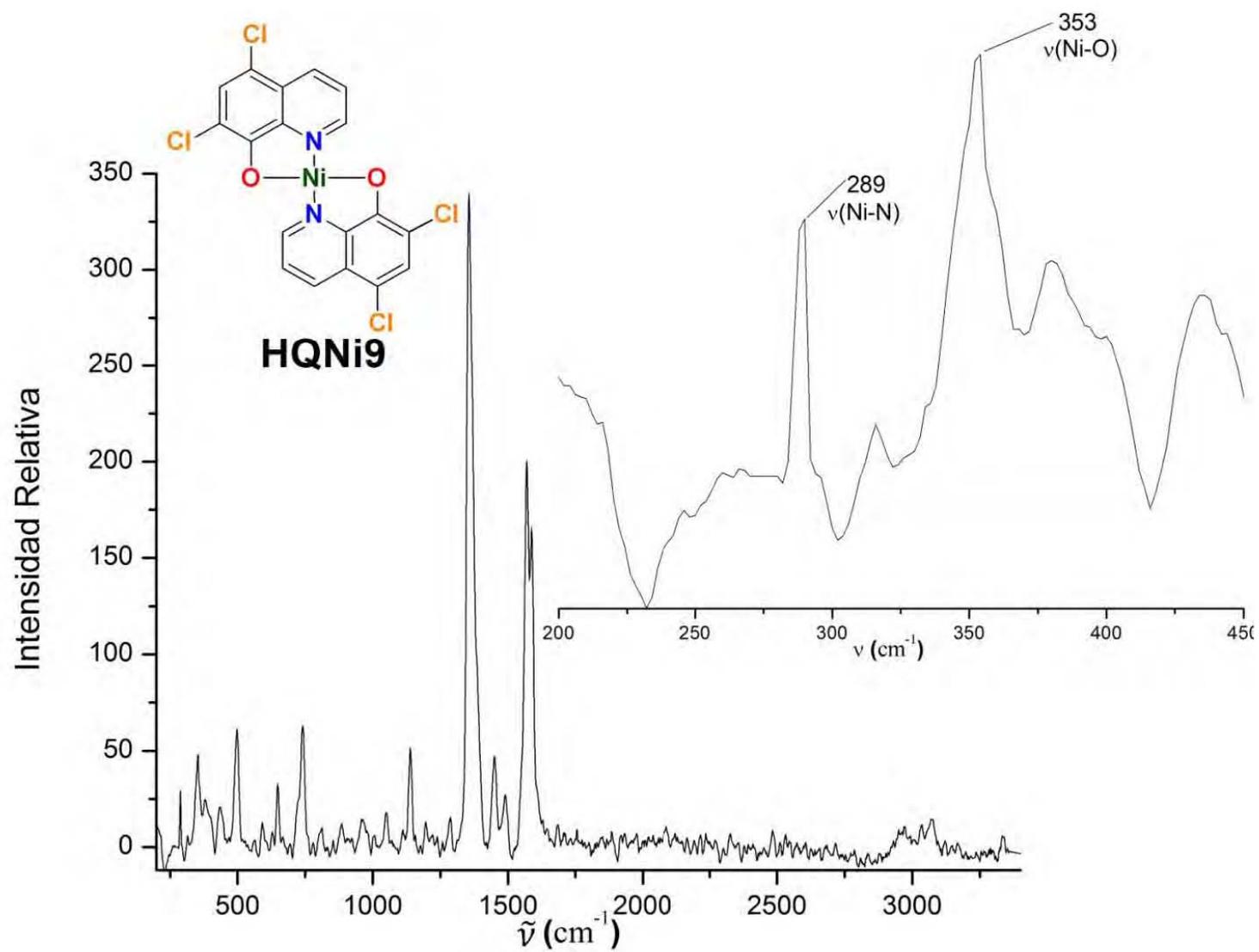


Figura 80. Espectro de Raman de HQNi9

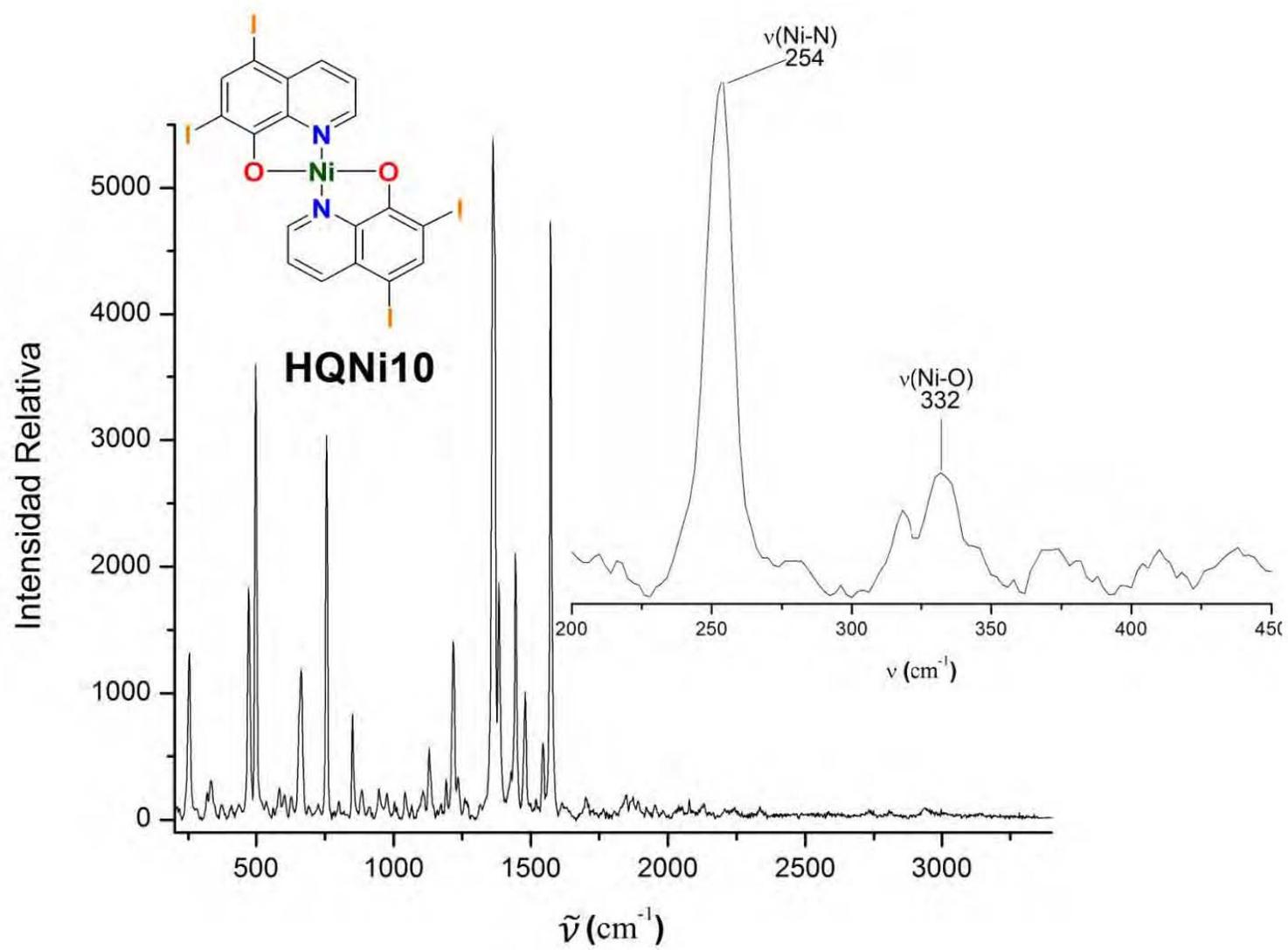


Figura 81. Espectro de Raman de HQNi10.

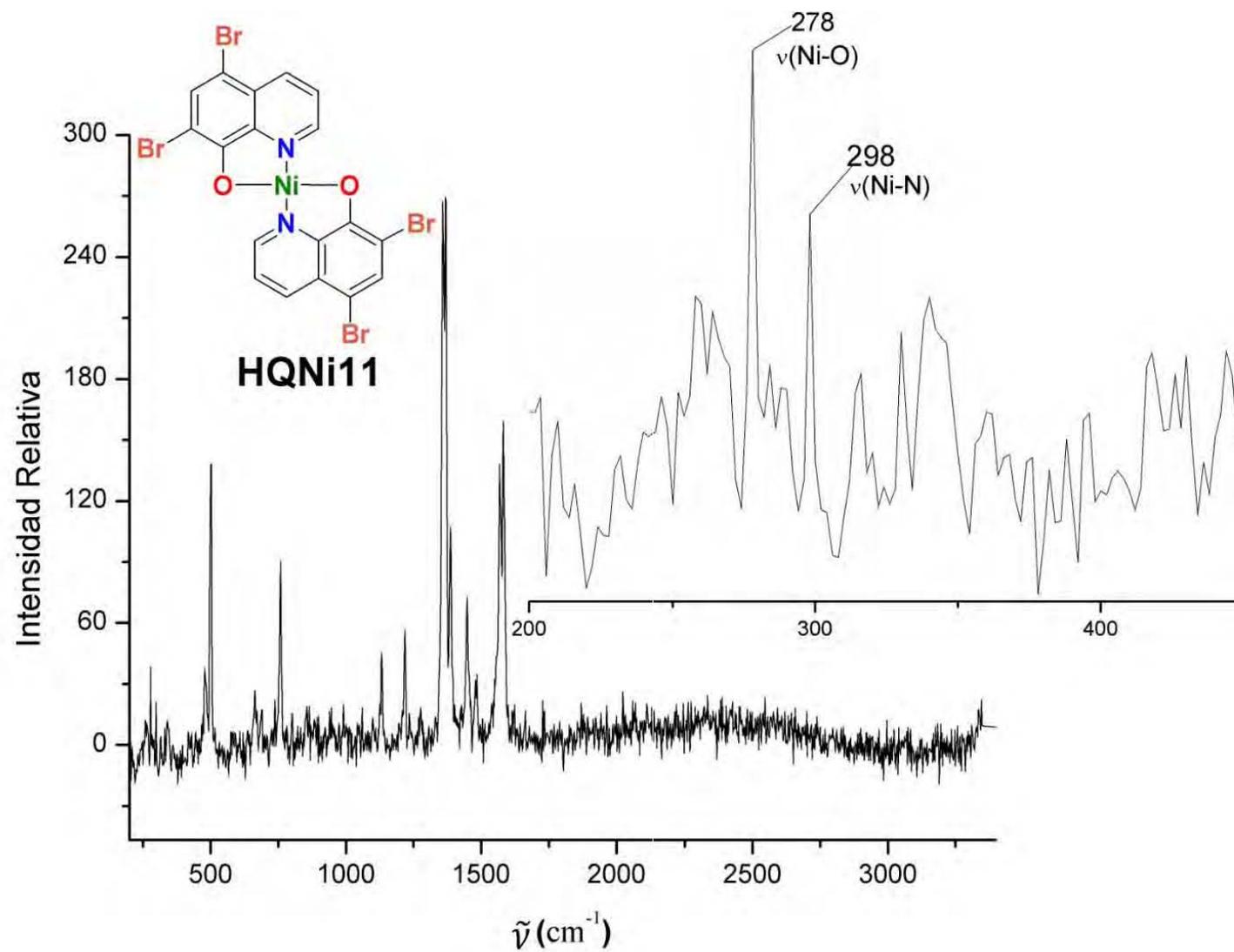


Figura 82. Espectro de Raman de HQNi11.

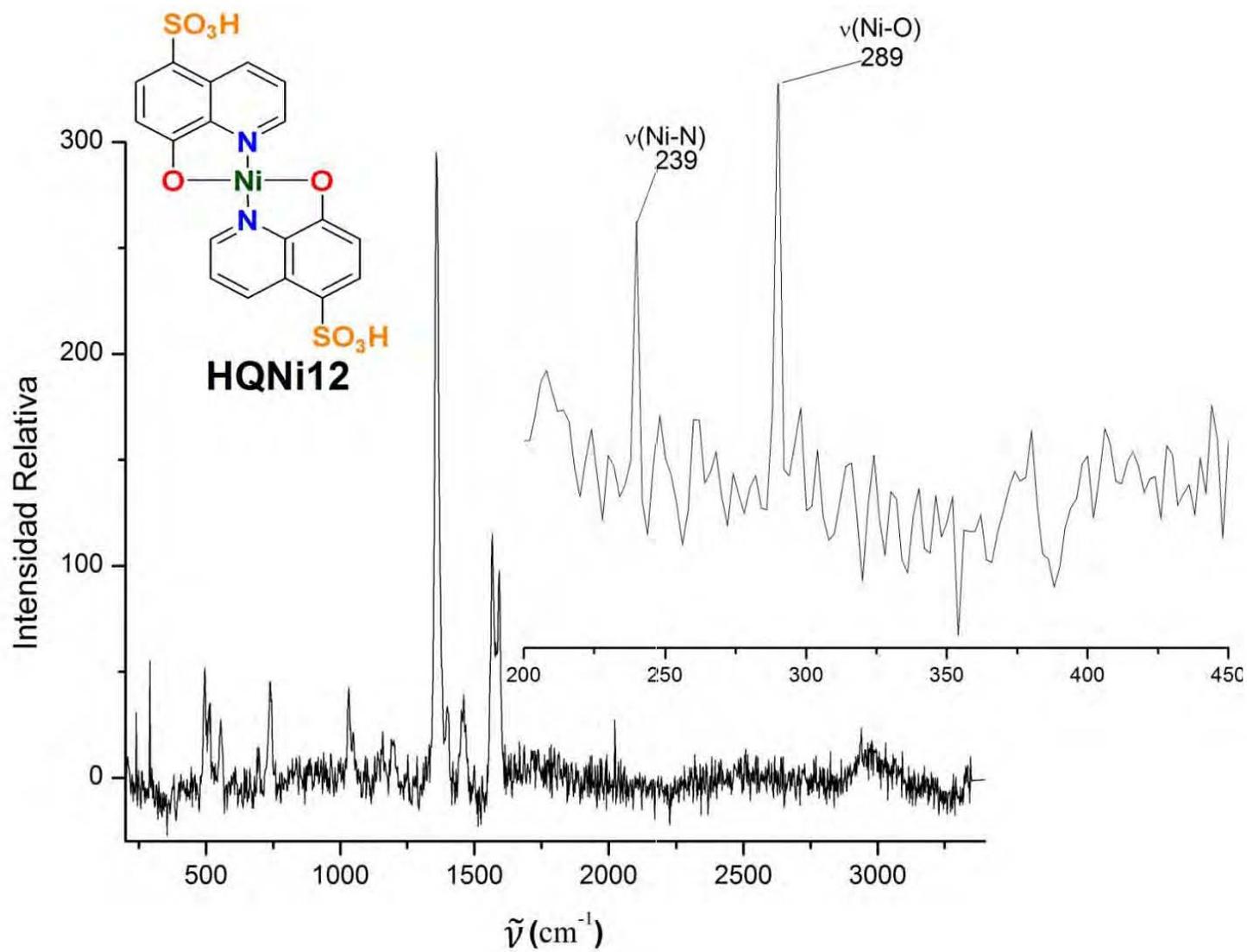


Figura 83. Espectro de Raman de HQNi12

Referencias

Referencias

- (1) Jones, G. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Quinolines*; John Wiley & Sons, **2009**, 808.
- (2) Leo A. Paquette. *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*; Benjamin: New York, **1976**,401.
- (3) Gopi, P.; Sarveswari, S. *Monatsh. Chem.* **2016**, 154, 1–7.
- (4) Xu, L.; He, M.-L.; Yang, H.-B.; Qian, X. *Dalton Trans.* **2013**, 42 , 8218–8222.
- (5) Patel, Y. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41 (9), 6611–6623.
- (6) Davis, R. J.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131,10009–10014.
- (7) Yurdakul, S.; Bahat, M. *J. Mol. Struct.* **1997**, 412, 97–102.
- (8) Dobrzyńska, D.; Jerzykiewicz, L. B.; Duczmal, M.; Wojciechowska, A. *Polyhedron* **2011**, 30, 2684–2689.
- (9) Mahadevi, A. S.; Sastry, G. N. *Chem. Rev.* **2012**, 113 , 2100–2138.
- (10) Dougherty, D. A. *Science* **1996**, 271, 163–168.
- (11) Raynal, M.; Ballester, P.; Vidal-Ferran, A.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1660–1733.
- (12) Yurdakul, S.; Bahat, M. *J. Mol. Struct.* **1997**, 412, 97–102.
- (13) Patel, K. B.; Kharadi, G. J.; Vyas, K. B.; Nimavat, K. S. *Asian J. Biochem.Pharm.Res.* **2011**, 1, 240–247.
- (14) Vranec, P.; Potočňák, I.; Kavečanský, V. *Polyhedron* **2012**, 39, 118–123.
- (15) Vranec, P.; Potočňák, I. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1041, 219–226.
- (16) Ferraz, K. S. O.; Reis, D. C.; Da Silva, J. G.; Souza-Fagundes, E. M.; Baran, E. J.; Beraldo, H. *Polyhedron* **2013**, 63, 28–35.
- (17) Musiol, R.; Jampilek, J.; Buchta, V.; Silva, L.; Niedbala, H.; Podeszwa, B.; Palka, A.; Majerz-Maniecka, K.; Oleksyn, B.; Polanski, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 3592–3598.
- (18) Sahu, K. B.; Ghosh, S.; Banerjee, M.; Maity, A.; Mondal, S.; Paira, R.; Saha, P.; Naskar, S.; Hazra, A.; Banerjee, S.; Samanta, A.; Mondal, N. B. *Med. Chem. Res.* **2013**, 22, 94–104.
- (19) Chen, Z. F.; Peng, Y.; Gu, Y. Q.; Liu, Y. C.; Liu, M.; Huang, K. Bin; Hu, K.; Liang, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 62, 51–58.
- (20) Chen, Z. F.; Wei, J. H.; Liu, Y. C.; Liu, M.; Gu, Y. Q.; Huang, K. Bin; Wang, M.; Liang, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 68, 454–462.
- (21) Qin, Q. P.; Chen, Z. F.; Qin, J. L.; He, X. J.; Li, Y. L.; Liu, Y. C.; Huang, K. Bin; Liang, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 92, 302–313.
- (22) Fazaeli, Y.; Amini, M. M.; Najafi, E.; Mohajerani, E.; Janghour, M.; Jalilian,

- A.; Ng, S. W. *J. Fluoresc.* **2012**, *22*, 1263–1270.
- (23) Santana, M. D.; García-Bueno, R.; García, G.; Pérez, J.; García, L.; Monge, M.; Laguna, A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1797–1806.
- (24) Baratta, W.; Ballico, M.; Baldino, S.; Chelucci, G.; Herdtweck, E.; Siega, K.; Magnolia, S.; Rigo, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9148–9160.
- (25) Ríos, E.; Hernández, M.; Ibarra, I. A.; Guzmán, A.; Lima, E. *Chem. Cent. J.* **2016**, *10*, 1–9.
- (26) Taubmann, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *289*, 44–48.
- (27) Conelly-Espinosa, P.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1311–1315.
- (28) Steed W. Jonathan, Turner R. David, W. J. K. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, 1st ed.; Wiley John & Son, **2007**, 321.
- (29) Raymond Chang. *Química*, 10th ed.; McGraw-Hill, **2010**, 1174.
- (30) Dodziuk, H. *Introduction to Supramolecular Chemistry*, 1st ed.; Kluwer Academic Publishers, **2002**, 363.
- (31) Miloslav, Nic, Jiri, Jirat, Bedrich, K. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997) <https://goldbook.iupac.org/html/H/H02899.html> (accesso Mayo 23, 2017).
- (32) Miloslav, Nic, Jiri, Jirat, Bedrich, K. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). <https://goldbook.iupac.org/html/H/HT07050.html> (accesso Mayo 23, 2017).
- (33) Desiraju, G.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*; Oxford Science Publications, **2001**, 501.
- (34) Weber, E. *Design of Organic Solids*, 1st ed; Springer, **1998**, 220.
- (35) Shattock, T. R.; Arora, K. K.; Vishweshwar, P.; Zaworotko, M. J. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4533–4545.
- (36) Lehninger, Albert L., David L. Nelson, and M. M. C. *Lehninger principles of Biochemistry*, 4a ed.; New York: Worth Publishers., **2005**, 1130.
- (37) Voet, Donal, G. Voet, Judith, W. Pratt, C. *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular Level.*; John Wiley & Sons, Inc., **2012**, 1204.
- (38) Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101-109.
- (39) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- (40) Leite, F. L.; Bueno, C. C.; Da Róz, A. L.; Ziemath, E. C.; Oliveira, O. N. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 12773–12856.
- (41) Langbein, D;. *Theory Of Van Der Waals Attraction*; Springer-Verlag, **1974**, 146..
- (42) Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74–108.

- (43) Yamakawa, M.; Yamada, I.; Noyori, R. *Angew. Chemie* **2001**, *40*, 2818–2821.
- (44) Singh, R. N.; Awasthi, R. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 778.
- (45) Eigler, S.; Hirsch, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720–7738.
- (46) Watts, P. C. P.; Ponnampalam, D. R.; Hsu, W. K.; Barnes, A.; Chambers, B. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 609–614.
- (47) Baleizão, C.; Gigante, B.; García, H.; Corma, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10461–10468.
- (48) Vriamont, C.; Devillers, M.; Riant, O.; Hermans, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12009–12017.
- (49) Sabater, S.; Mata, J. A.; Peris, E. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2038–2047.
- (50) Huo, Y.; Wang, S.; Lu, J.; Yang, B.; Li, X.; Pan, C. *J. Fluor. Chem.* **2015**, *180*, 168–174.
- (51) Qiu, Y.-X.; Lin, W.-N.; Li, Z.-X.; Ou Yang, Z.-J.; Yang, L.; Dong, W. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 3945–3953.
- (52) Cao, D.-K.; Liu, B.; Gu, Y.-W.; Feng, J.-Q.; Zhao, Y. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12228–12237.
- (53) Feng, R.; Jiang, F. L.; Wu, M. Y.; Chen, L.; Yan, C. F.; Hong, M. C. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2306–2313.
- (54) Wei, L.; Gao, H.-L.; Cui, J.-Z. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2012**, *187*, 1101–1108.
- (55) Schneider, H.-J. *Applications of Supramolecular Chemistry*; CRC Press, **2012**, 454.
- (56) Pardasani, R. T. Pardasani, P. *Magnetic Properties of Paramagnetic Compounds*; Springer Heidelberg New York Dordrecht London., **2015**, 981.
- (57 y 58) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–533.
- (59) Fackler, J. P. J. *Symmetry in Coordination Chemistry*; Elsevier, **2012**, 152.
- (60) Henderson, W. *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*; John Wiley & Sons, **2005**; 282.
- (61) Reber, C.; Suffren, Y.; Rollet, F. *Comments Inorg. Chem.* **2012**, *32*, 246–276.
- (62) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*; John Wiley & Sons, **2009**, 416.
- (63) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (3), 453–457.
- (64) Pennington, W. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (5), 1028–1029.

- (65) Kalita, M.; Gogoi, P.; Barman, P.; Sarma, B. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (14), 2445–2454.