Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

Bibliotecas Bucaramanga
Universidad Santo Tomás

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y CRISTALOGRÁFICA DE COMPUESTOS METÁLICOS DE Cu Y Ni CON POSIBLE ACTIVIDAD BIOLÓGICA USANDO COMO LIGANDOS BASES DE SCHIFF

CRISTIAN CAMILO ROSAS RUEDA

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2015

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y CRISTALOGRÁFICA DE COMPUESTOS METÁLICOS DE Cu Y Ni CON POSIBLE ACTIVIDAD BIOLOGICA USANDO COMO LIGANDOS BASES DE SCHIFF

CRISTIAN CAMILO ROSAS RUEDA

Trabajo de grado para optar el título de Químico Ambiental

Director del Proyecto
HERNANDO ALBERTO CAMARGO GARCÍA, Qco., Ph.D.

Codirector:
NELSON JAIR CASTELLANOS MÁRQUEZ, Qco., Ph.D
Docente Universidad Nacional de Colombia

Grupo de Investigaciones en Nuevos Materiales y Energías Alternativas-GINMEA

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2015

DEDICATORIA

A mi madre por ser la mejor mujer del mundo, promotora de mis sueños, quien supo animarme y sacarme adelante.

A mi padre por su apoyo y consejo que me lograron mantener y formar en la senda del bien.

A mi novia Anita, por su cariño, colaboración, comprensión y paciencia en esta etapa de mi vida.

A mi familia en general, por su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Hernando Alberto Camargo García por su dirección, enseñanzas y apoyo incondicional y comprensión en mi desarrollo personal e investigativo.

Al Doctor Nelson Jair Castellanos Márquez por su codirección en este trabajo de investigación y enseñanzas en el campo de la síntesis de compuestos de coordinación.

A Andrés Sánchez por su apoyo durante la realización del proyecto y una invaluable amistad forjada durante nuestro proyecto académico. A los Doctores José Antonio Henao y Julio Roberto Pinzón por sus aportes, sugerencias y evaluación de esta investigación.

A todos los miembros del Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Energías Alternativas (GINMEA) de la Facultad de Química Ambiental por su incondicional apoyo en el tiempo de realización de esta tesis de grado.

Al Centro de Investigaciones y la Vicerrectoría Administrativa y Financiera de la Universidad Santo Tomás pos el soporte económico brindado a este trabajo mediante la VII Convocatoria interna de investigación.

Al laboratorio de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander por su colaboración permanente en la toma de datos de DRX de polvo y monocristal.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN 15

1 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y CRISTALOGRÁFICA DE COMPUESTOS METÁLICOS DE Cu Y Ni CON POSIBLE ACTIVIDAD BIOLÓGICA USANDO COMO LIGANDOS BASES DE SCHIFF 16

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 16

1.2 JUSTIFICACIÓN 17

1.3 OBJETIVOS 18

1.3.1 OBJETIVO GENERAL 18

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

2 MARCO REFERENCIAL 19

2.1 MARCO TEÓRICO 19

2.1.1 Estructuras Bases de Schiff 19

2.1.2 Mecanoquímica 21

2.1.3 Compuestos metálicos de cobre y níquel 21

2.1.4 Técnicas analíticas instrumentales 22

2.2 MARCO DE ANTECEDENTES 23

3 DISEÑO METODOLÓGICO 29

3.1 ASPECTOS GENERALES 29

3.1.1 Equipos menores 29

3.1.2 Reactivos 29

3.1.3 Materiales 30

3.2 GENERACIÓN DE LIGANDOS TIPOS BASES DE SCHIFF CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA 30

3.2.1 Síntesis de derivados de la N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina mediante métodos convencionales 30

3.2.2 Obtención de derivados de la N^1,N^2-dibencildenebenceno-1,2-diimina mediante proceso de mecanosíntesis 31

3.3 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LAS DIIMINAS OBTENIDAS 31

3.3.1 Espectrometría Infrarrojo (IR) 32

3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) 32

3.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS METÁLICOS UTILIZANDO LAS BASES DE SCHIFF COMO LIGANDOS 32

3.4.1 Método general para la preparación de complejos de Cu(II).....32
3.4.2 Método general para la preparación de complejos de Ni(II).....33
3.5 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LOS COMPUESTOS METÁLICOS OBTENIDOS 34
3.5.1 Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-vis).....34
3.5.2 Caracterización cristalográfica de los compuestos obtenidos (orgánicos y compuestos metálicos).....34
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....37
4.1 OBTENCIÓN DE LIGANDOS TIPOS BASES DE SCHIFF CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA.....37
4.1.1 Síntesis de los derivados de la *N*[1],*N*[2]-dibencildenbenceno-1,2-di-imina mediante métodos convencionales.....37
4.2 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS DIIMINAS OBTENIDAS 40
4.2.1 Caracterización cristalográfica de los derivados de la *N*[1],*N*[2]-dibencildenbenceno-1,2-diimina. 40
4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS DERIVADOS DE LA *N*[1], *N*[2] DIBENCILIDENBENCENO-1,2-DI-IMINA 44
4.3.1 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3a1).....44
4.3.2 2-(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3a2) 46
4.3.3 *N*[1],*N*[2]-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c).....51
4.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS METÁLICOS UTILIZANDO LAS BASES DE SCHIFF COMO LIGANDOS 54
4.4.1 Compuestos de coordinación con centro metálico Cu 54
4.4.2 Compuestos de coordinación con centro metálico Ni.....56
4.5 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN OBTENIDOS 58
4.5.1 Caracterización cristalográfica de los compuestos de coordinación derivados de 3c, 3d y sal de nitrato de niquel hexahidratado 58
4.6 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN OBTENIDOS 60
4.6.1 Compuesto de coordinación derivado de 3c y nitrato de cobre trihidratado (4c).....60
5 CONCLUSIONES.....63
6 RECOMENDACIONES 64
7 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS 65
BIBLIOGRAFÍA.....66

ANEXOS.....70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.Estructura del grupo azometino 19
Figura 2.Esquematización del Mecanismo de formación de las iminas[15] 20
Figura 3. Esquematización de la reacción general para la formación de iminas por mecanosíntesis en ausencia de disolventes 21
Figura 4. Descripción ley de Bragg.[17] 22
Figura 5. Estructura de la molécula de Quitosano.[20] 24
Figura 6. Reacción general para la formación de diiminas derivadas del N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina. 31
Figura 7. Reacción general para la formación de compuestos de cobre (II) y níquel (II) respectivamente. 33
Figura 8. Reacción general para la formación de diiminas derivadas de N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina y derivados del benzimidazol. 38
Figura 9.Perfil de difracción del proceso de síntesis del compuesto 3a. 41
Figura 10. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3c. 42
Figura 11. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3c por mecanosíntesis. 43
Figura 12. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3d. 44
Figura 13. Unidad asimétrica del compuesto 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-bezimidazol. 45
Figura 14. Representación de la celda unidad del compuesto 3a1 en relación 1:2. 45
Figura 15. Unidad asimétrica del compuesto 2-(2-metoxyfenil)-1H-benzimidazol. 47
Figura 16. Representación de la celda unidad del compuesto 3a2 en relación 1:1. 48
Figura 17. Superposición de los perfiles, 18a (superior) rango 2theta de 0 a 14 y 18b (inferior) rango 2theta de 18 a 27 50
Figura 18. Unidad asimétrica del compuesto *N^1,N^2*-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina 52
Figura 19. Representación de la celda unidad del compuesto *N^1,N^2*-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c) 53
Figura 20. Espectro UV-Vis compuesto 4c 55
Figura 21. Espectro UV-Vis compuesto 4d 56
Figura 22.Espectro UV-Vis compuesto 5c 57
Figura 23. Espectro UV-Vis compuesto 5d 58
Figura 24. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 5c. 59
Figura 25. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 5d 60
Figura 26. Unidad asimétrica del compuesto 4c 61
Figura 27. Representación de la celda unidad del compuesto 4c. 62

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Listado de reactivos usados en el proyecto. 29
Cuadro 2. Indicadores del refinamiento del compuesto 1,2-bis(4-metoxifenil)-1H-benzimidazol.....46
Cuadro 3. Indicadores del refinamiento del compuesto 2-(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol. 48
Cuadro 4. Indicadores del refinamiento del compuesto N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina(3c). 53
Cuadro 5. Indicadores del refinamiento del compuesto 4c. 62

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE POLVO COMPUESTO 3C POR SÍNTESIS CONVENCIONAL.....70

ANEXO B. PERFIL DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE POLVO COMPUESTO 3C OBTENIDO POR PROCESO ALTERNATIVO DE MECANOSÍNTESIS.....77

ANEXO C. PERFIL DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE POLVO COMPUESTO 3D OBTENIDO POR SÍNTESIS CONVENCIONAL.....86

ANEXO D. PERFIL DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE POLVO COMPUESTO 5C.....95

ANEXO E. PERFIL DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE POLVO COMPUESTO 5D 102

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

IR:	Espectroscopia Infrarroja
^{1}H-RMN:	Resonancia Magnética Nuclear de protones
^{13}C-RMN:	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
DRX:	Difracción de Rayos X
CCF:	Cromatografía de capa fina
UV-Vis:	Espectrofotometría Ultravioleta visible
FTIR:	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

RESUMEN

La búsqueda de nuevos compuestos biológicamente activos es un área del conocimiento primordial para el ser humano, debido a la importancia de encontrar nuevas estructuras que puedan ser empleados como fármacos en el tratamiento de alguna enfermedad. La síntesis orgánica proporciona un gran número de compuestos con algún tipo de actividad específica. Particularmente, las Bases de Schiff y los benzimidazoles son compuestos atractivos en la búsqueda de materiales antifúngicos y antibacterianos. Otro aspecto a considerar, es el empleo de compuestos orgánicos biológicamente activos, como ligandos en la formación de compuestos de coordinación, debido a que se ha demostrado que la actividad puede verse favorecida en el estudio del compuesto de coordinación en comparación con el compuesto orgánico en su forma libre.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo de investigación se planteó una ruta sintética para obtención de este tipo de compuestos, encontrando en el proceso de caracterización molecular y estructural que el método propuesto, en algunos casos, no es selectivo para la formación de los compuestos planteados. Adicionalmente, se estudiaron métodos alternativos de síntesis siguiendo los lineamientos de la química verde encontrando una alternativa viable para la obtención de los materiales de interés. Posteriormente, se realizó la preparación de compuestos de coordinación con centro metálico Ni y Cu utilizando como ligandos aquellos compuestos que fueron obtenidos de forma pura. Finalmente, se emplearon las técnicas de difracción de rayos-X de polvo y monocristal para identificar y caracterizar estructuralmente los compuestos de interés.

Como principales resultados se destaca las ventajas ambientales que suministra el proceso sintético mediante procesos alternos al convencional y la caracterización estructural de compuestos orgánicos y de coordinación con potencial actividad antifúngica y/o antibacteriana. Evaluación que se realizará en futuros trabajos de investigación.

Palabras clave: bases de Schiff, compuestos metálicos, mecanosíntesis, bioactividad

ABSTRACT

The search of new biologically active compounds is a primordial area of human knowledge, due to the importance of finding new structures that can be employed as pharmaceutical products in the treatment of diseases. The organic synthesis provides a great number of compounds with specific biological activity. Particularly, the Schiff base and benzimidazole are attractive compounds in the search of antimicotic and antibacterial materials. Another aspect that must be considered is the use of biologically active compounds as ligands in the formation of coordination complexes, because it has been proven that the activity of these compounds can be enhanced be forming the coordination complexes in comparison to its organic free form.

On that basis, in the present investigation project was determined a synthetic route to obtain these compounds, finding in the process of molecular and structural characterization that the proposed method, in certain cases, is not selective for the formation of the desired compounds. Additionally, alternative synthesis methods were studied following the principles of green chemistry finding a viable route to obtain the compounds of interest. Thereafter, these compounds were used for the synthesis of coordination complexes using Ni and Cu. Finally, powder and single crystal X-ray diffraction techniques were realized to identify and characterize structurally the obtained compounds.

As main results it is to be noticed the environmental advantages that allows the synthetic process via alternative methods and the good structural characterization of the organic compounds and coordination complexes with possible antibacterial and antimicotic activity. Activity that will be evaluated in future investigation projects.

Key words: Schiff base, coordination complex, mecanosynthesis, bioactivity.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales biológicamente activos que sirvan como alternativas en el tratamiento de alguna enfermedad contribuye de manera significativa en el desarrollo de nuevos materiales con mayor efectividad en el tratamiento de afecciones generadas por diferentes tipos de microorganismos.[1]

La presente investigación se plantea con el propósito de profundizar en la síntesis, caracterización molecular y cristalográfica de ligandos tipo iminas (más conocidos como bases de Schiff) y sus respectivos complejos con metales de transición usando como centros metálicos cobre y níquel.[2–4]

La hipótesis del trabajo está basada en el incremento potencial de la actividad biológica característica de este tipo de ligandos, al ser acomplejados a un centro metálico, tal como se evidencia en los estudios realizados y reportados por K. Mounika[3] y Yogendrasinh J. Thakor. [5]

La metodología desarrollada consistió inicialmente en sintetizar y caracterizar cinco diiminas (ligandos) mediante un proceso de síntesis convencional y por procesos alternativos de síntesis tales como la mecanosíntesis y un proceso que contempló una significativa reducción de solventes y la realización del mismo en vacío generado por una bomba para tal fin. Esto permitió obtener compuestos por procesos verdes, minimizando la generación de residuos químicos y mostrando alternativas a los procesos convencionales de síntesis orgánica. Posteriormente se realizó la caracterización molecular por técnicas espectroscópicas tales como Resonancia Magnética Nuclear , espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases y se hizo especial énfasis en una caracterización cristalográfica mediante difracción de rayos-X de muestras policristalinas y difracción de rayos-X de monocristal para aquellas muestras aptas para este estudio.[6–8]

Finalmente se efectuó la obtención, caracterización molecular, cristalográfica y estructural de compuestos metálicos utilizando centros metálicos de Cu y Ni. Con esta metodología se obtuvieron compuestos organometálicos, que puedan, en trabajos posteriores, ser evaluada su actividad biológica antibacteriana, antifúngica y/o anticancerígena, para contribuir significativamente en la solución de problemas y afecciones medioambientales y de salud.[1,7,9–11]

1 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y CRISTALOGRÁFICA DE COMPUESTOS METÁLICOS DE Cu Y Ni CON POSIBLE ACTIVIDAD BIOLÓGICA USANDO COMO LIGANDOS BASES DE SCHIFF

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el siguiente trabajo de investigación se realizó la síntesis de compuestos orgánicos tipo bases de Schiff (con posible actividad biológica, principalmente antifúngica y antibacteriana), y su inclusión como ligandos en complejos metálicos de Cu y Ni. Su importancia farmacológica, radica particularmente en un aumento significativo de las propiedades farmacéuticas cuando un compuesto biológicamente activo se suministra coordinado con un metal de transición.[1,3,5,9,10,12]

La síntesis de dichos compuestos se realizó mediante técnicas alternativas amigables con el medio ambiente, basándose en los principios 4 y 5 de química verde en los cuales se enmarca que se debe conservar la eficacia, reducir la toxicidad de los compuestos químicos precursores, adicionalmente, describe que se debe reducir tanto como sea posible el uso de reactivos o sustancias auxiliares,[13], pues la obtención de compuestos orgánicos mediante procesos de síntesis convencional, representa actualmente una problemática ambiental (excesivo uso de solventes orgánicos que se requieren en el proceso y productos secundarios que se generan de cada ruta sintética).[13]

En este sentido, la búsqueda y obtención de nuevos materiales con propiedades o aplicaciones farmacéuticas utilizando un proceso de mecanosíntesis es sin duda una posible solución alternativa a los problemas de contaminación generados por la síntesis orgánica convencional usada en las industria farmacéutica en general.[1,9]

Adicionalmente, es reconocida la resistencia que día a día desarrollan los hongos y bacterias a los medicamentos suministrados actualmente en el mercado para contrarrestar los efectos patógenos generados en organismos vivos.[14–16] Es aquí donde la búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento de las enfermedades de origen fúngico y bacteriano requiere notable atención, a través del desarrollo de nuevas propuestas de estructuras químicas que puedan contribuir y favorecer la solución de problemas asociados con la salud del ser humano.[2,13,16]

1.2 JUSTIFICACIÓN

Actualmente, la solución de problemas relacionados con la salud humana a través de materiales obtenidos por nuevos y alternativos procesos de síntesis es una necesidad de prioritaria atención.[14,17]La industria farmacéutica desarrolla múltiples esfuerzos en investigación en el desarrollo de materiales con actividad biológica que puedan ser usados como principios activos en el tratamiento de diversas afecciones particularmente de origen fúngico y bacteriano debido a la resistencia que estos pueden generar así como a las múltiples variables implicadas en los diferentes métodos antifúngicos y antibacterianos.[2,13–16,18]

Este trabajo de investigación se planteó con el propósito de contribuir en esta línea de trabajo mediante la síntesis de compuestos biológicamente activo, la potencialización de sus propiedades y buscando minimizar el detrimento del medio ambiente indagando en la implementación de procedimientos por metodologías de química verde como la mecanosíntesis metodología que carece del uso extensivo de solventes y por tanto la generación de residuos líquidos.[8,13,19]

De allí el particular interés en los ligandos tipo base de Schiff pues se ha reportado que su síntesis puede llevarse a cabo por métodos alternativos como la mecanosíntesis y debido a que se han probado como una alternativa viable en tratamientos antibacteriales, antifúngicos, y anticancerígenos y en la formación de compuestos metálicos con las mismas, pues es bien referenciado que la actividad biológica de diversas bases de Schiff se ve notablemente incrementada al encontrarse coordinada con un metal de transición.[1,5,9,19,20]

Sin embargo, se entiende que no solo es importante la remediación de la contaminación, también es fundamental la mitigación en la producción de contaminantes, por ello que los procesos que se llevaron a cabo para la síntesis de los compuestos se basados en principios de química verde, como lo son la obtención por mecanosíntesis ya que se hace notable la reducción en la implementación de solventes y se ven optimizados los rendimientos de las reacciones y en la reducción en el consumo de sustancias auxiliares durante los procesos convencionales mediante el recirculado de refrigerante y la implementación de solvente que favorecieran dichos procesos.[7,11,12,20–22]

Finalmente se pretendió con este trabajo producir materiales mediante procesos convencionales y ambientalmente amigables que en un futuro puedan contribuir en la remediación de los diferentes conflictos y afecciones generadas por la contaminación más concretamente los producidos al medioambiente y a los organismos que lo conforman.[1,3,5,7,10,11,20,22,23]

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar molecular y estructuralmente compuestos de coordinación de cobre y níquel con ligandos orgánicos tipo bases de Schiff y benzimidazoles.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el proceso de síntesis de diiminas a partir de la *1,2*-fenilendiamina y diversos derivados del benzaldehído, por métodos convencionales y aplicando principios de la química verde.
- Explorar la síntesis de compuestos de coordinación usando Cu y Ni como metales de transición utilizando las respectivas diiminas como ligandos.
- Caracterizar molecular y cristalográficamente los ligandos y compuestos metálicos obtenidos.

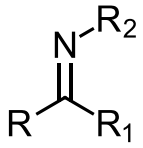
2 MARCO REFERENCIAL

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Estructuras Bases de Schiff

Son conocidas como iminas o azometinas y se definen como el producto de la condensación de una amina y una especie con grupo carbonilo (bien sea aldehído o cetona) obteniéndose el grupo funcional azometino (Figura 1).[22]

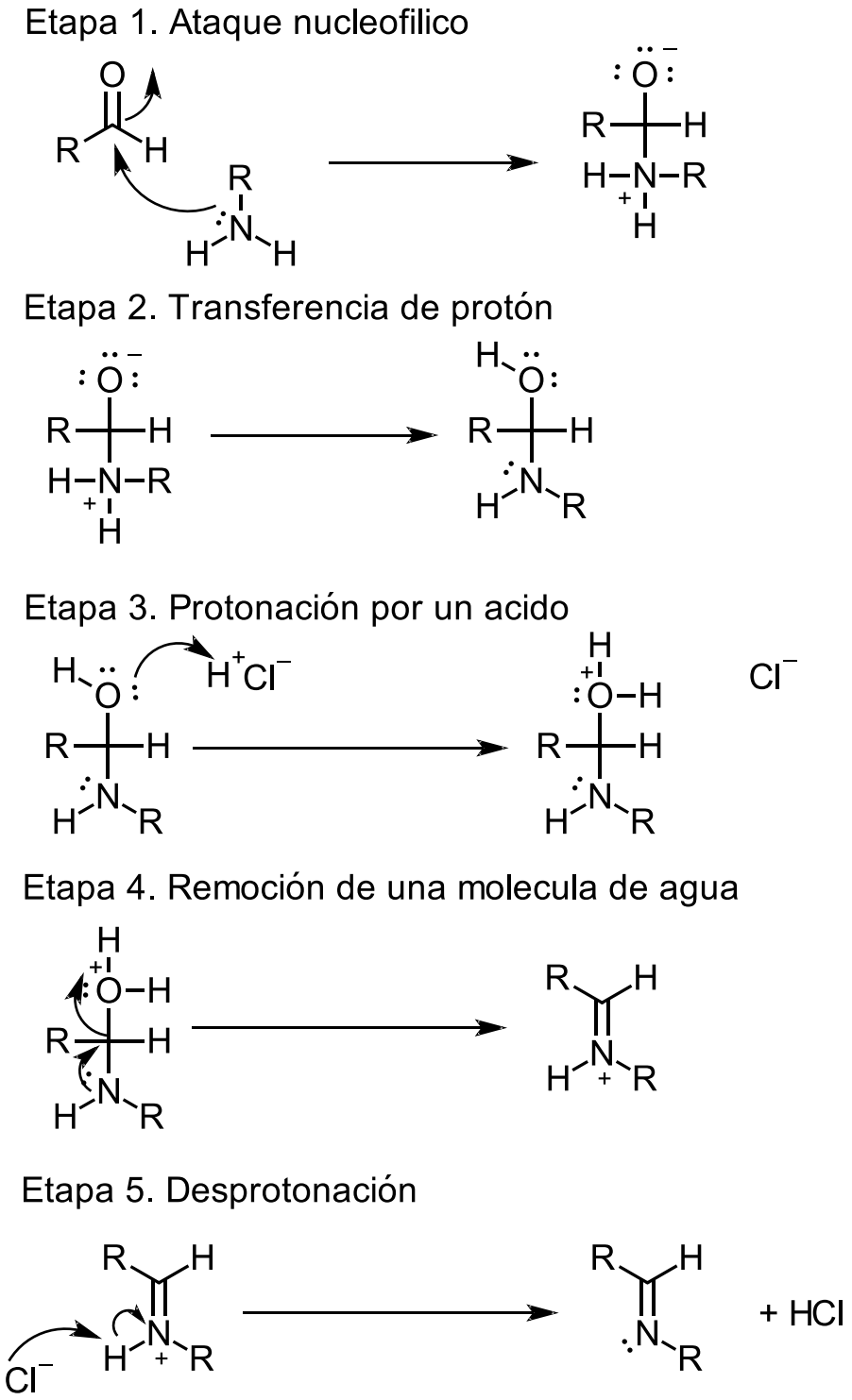
Figura 1.Estructura del grupo azometino



Este tipo de compuestos son de particular importancia debido a su fácil preparación y a las diferentes propiedades que poseen siendo en su mayoría compuestos con actividad biológica anticancerígena, antimicrobiana, antibacteriana y por su actividad catalítica.[20,23,24] El mecanismo que conduce a la generación de este tipo de compuestos sigue las siguientes etapas mostradas en la Figura 2.

Sin duda la síntesis de todo material acarrea consigo un consumo o gasto de materias primas y recursos que, en muchos casos, se traducen en reducción de la disponibilidad del recurso, así como la producción de contaminación generada por remanentes de materias primas innecesarias o no implicadas directamente en la síntesis. De allí la importancia de las técnicas de síntesis de la química verde más concretamente la mecanosíntesis pues requiere solamente de los reactivos que han de conformar los productos, produciendo así, una mayor cantidad y pureza del mismo.[11,20,22]

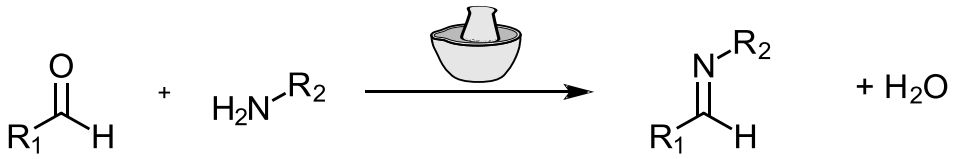
Figura 2.Esquematización del Mecanismo de formación de las iminas[15]



2.1.2 Mecanoquímica

También llamada mecanosíntesis, síntesis por acción mecánica o molienda reactiva, es un método de síntesis en ausencia de solventes, haciendo uso de restricciones mecánicas con el propósito de dirigir las moléculas reactivas a sitios específicos.

Figura 3. Esquematización de la reacción general para la formación de iminas por mecanosíntesis en ausencia de disolventes



Por dicha técnica se aseguran rendimientos superiores debido a una mayor relación entre los reactivos, se obtienen productos con un mayor grado de pureza reduciendo así los procesos de purificación, sin mencionar que disminuye significativamente la implementación de solventes y por ende la contaminación que sus desechos generan.[7,11,20,22]

2.1.3 Compuestos metálicos de cobre y níquel

La formación de compuestos metálicos es un proceso en el cual se toman los ligandos de interés y se hacen reaccionar con diferentes sales metálicas con el propósito de aumentar o mejorar las propiedades de los compuestos que han de formar las nuevas estructuras metalizas.

Para este caso en particular se reporta que la actividad antibacteriana y antifúngica de las iminas se ven potenciadas al ser coordinadas con diferentes metales de transición. En los resultados publicados por Zahid H. Chohan y colaboradores se aprecia la síntesis de diferentes iminas y sus respectivos compuestos de oxovanadio (IV) y la evaluación de actividad biológica de los diferentes productos obtenidos, evidenciándose un aumento general de la actividad biológica en los diferentes compuestos de oxovanadio (IV).[12] Por otra parte, los trabajos realizados por K. Mounika y colaboradores muestran que los productos metálicos de níquel (II), cobalto (II), cobre (II) y zinc (II) usando iminas como ligandos, incrementaron su actividad biológica con respecto a las iminas en forma libre.[3,20]

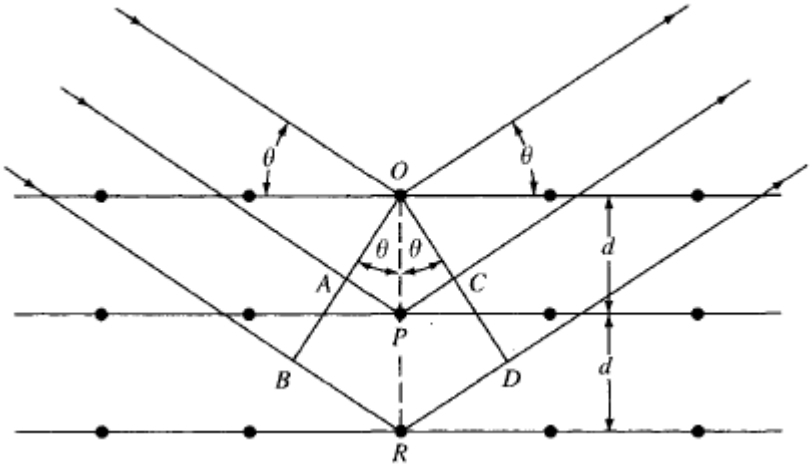
2.1.4 Técnicas analíticas instrumentales

Los compuestos obtenidos fueron además caracterizados por las siguientes técnicas

2.1.4.1 Difracción de rayos-X (DRX):

La difracción de rayos-X es una técnica analítica que sirve para obtener información a partir de la estructura cristalina de la muestra. El fenómeno de la difracción de rayos-X se produce cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra, que se desplaza de tal manera que se obtienen las diferentes posiciones en las que hay un máximo, de acuerdo con la ley de Bragg (ver Figura 4). Si la radiación difractada se recoge en un registro, y a la vez se desplazan correctamente la muestra y el detector, se obtiene un espectro de difracción característico de la composición cristalina de la muestra.[25]

Figura 4. Descripción ley de Bragg.[17]



2.1.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es un método analítico basado en la absorción de energía en la región de radiofrecuencia por parte de ciertos núcleos cuando son colocados en un campo magnético intenso y es utilizado principalmente para determinación y cuantificación de estructuras a partir de espectros y datos obtenidos a través de esté como lo son los desplazamientos

químicos, las constantes de acoplamiento y mediciones de área bajo la señal (integración). Además es ampliamente usado para la identificación de grupos funcionales, propiedades físicas y químicas en sustancias puras o mezclas muy complejas.

La RMN presenta grandes ventajas a comparación de otras técnicas debido a que no requiere derivatización, no requiere curvas de calibrado para efectuar análisis cuantitativos, además no necesariamente el compuesto debe estar puro, ya que solo basta con identificar las señales de una porción especifica de la molécula.[27]

2.1.4.3 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo, detección de las moléculas presentes en el material.[25]

2.1.4.4 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectrofotometría ultravioleta-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de la luz absorbida depende de forma lineal de la concentración.[25]

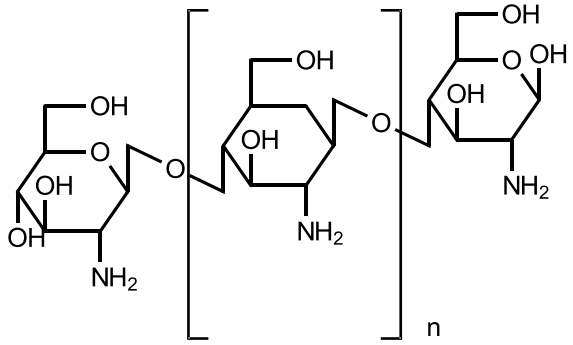
2.2 MARCO DE ANTECEDENTES

La búsqueda de nuevos compuestos biológicamente activos, ha sido una necesidad latente desde tiempos atrás, esto con el propósito de obtener nuevas alternativas en el tratamiento de ciertas enfermedades. Las iminas, descubiertas inicialmente por Hugo Schiff, han sido objeto de estudio en el desarrollo de nuevos materiales biológicamente activos principalmente antifúngicos y antibacterianos.[1,9,10]

Un ejemplo de ello, es el trabajo realizado por Zhanyoung Guo y colaboradores de la academia de ciencias de China en el año 2007, quienes trabajaron en la síntesis

y caracterización de diversas iminas derivadas de isómeros de quitosano (ver Figura 5). Adicionalmente, muestran el estudio de la evaluación de las actividades antifúngicas de las iminas obtenidas y su comparación con el quitosano en su estado fundamental. De este trabajo se obtuvo como resultados que todos los productos y el quitosano mismo poseen actividad antifúngica, siendo generalmente superior en las iminas productos de las síntesis.[23]

Figura 5. Estructura de la molécula de Quitosano.[20]



Posteriormente, Hassan Keypour, y colaboradores de la Universidad de Bu-Ali Sina reportaron en el año 2008 un estudio titulado "*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER (II) AND COBALT (II) COMPLEXES WITH NEW POTENTIALLY HEXADENTATE SCHIFF BASE LIGANDS.X RAY CRISTAL STRUCTURE DETERMINATION OF ONE COPPER COMPLEX*" en el cual describieron las metodologías implementadas para la síntesis y caracterización de iminas hexadentadas y sus compuestos metálicos con Co(II) y Cu(II). Como principales resultados encontraron que la coordinación de los ligandos con los diferentes metales y los rendimientos de estas reacciones van de la mano con la rigidez de los ligandos que han de conformar el respectivo compuesto metálico y con el impedimento estérico. Finalmente, se obtuvo como resultado principal un posible incremento de las propiedades biológicas de los ligandos al ser coordinados con metales de transición.[21]

Teniendo en cuenta, que la síntesis de estos compuestos, aunque es una alternativa para la obtención de materiales activos, los procesos convencionales de obtención son una fuente de contaminación ambiental que a su vez acarrea problemas al ser humano. Por esta razón, los procesos de mecanosíntesis, representan una ventaja considerable en la producción de nuevos materiales basados en los principios de química verde.

Con base en lo mencionado anteriormente, en el año 2008, R. A. Vázquez y colaboradores en el marco del V encuentro de participación de la mujer en la ciencia dieron a conocer su estudio titulado "*MECANOSÍNTESIS: SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE TIPO IMINA*", en el cual se mostró la metodología implementada para la producción de diferentes iminas por procesos de mecanosíntesis, obteniendo como principales observaciones que es un método completo para la obtención de este tipo de compuestos y que es ventajoso pues requieren tanto de volumen de reactivos y tiempos de reacción significativamente menores con relación a los implementados y reportados mediante procesos convencionales para algunas de las iminas objeto de estudio.[7]

En 2009, investigadores de la Universidad de Oriente obtuvieron una serie de compuestos metálicos de hierro (II), cobre (II) y níquel (II) utilizando como ligandos diversas bases de Schiff. Adicionalmente, realizaron estudios de actividad antibacteriana de los productos obtenidos. Los resultados mostraron rendimientos inferiores en la síntesis de compuestos con relación a la obtención de las iminas atribuyéndose a factores fisicoquímicos como el pH y a errores de procedimiento en la manipulación de las iminas como los compuestos durante los procesos de aislamiento y purificación. También se encontró una actividad biológica mayor en las bases de Schiff y en el material de partida con relación a los compuestos metálicos, mostrando que no siempre la actividad biológica de las iminas se ven incrementada al estar coordinadas con metales de transición.[20]

En 2009, Vittorio Saggiomo y Ulrich Lüning publicaron un trabajo en el cual enmarcan algunas contradicciones en cuanto a la síntesis de iminas en presencia de agua difiriendo en la productividad o improductividad de su presencia o ausencia según sea el caso. Se realizaron síntesis de diferentes iminas tanto en presencia como en ausencia de agua, determinando que el agua no es un factor determinante en la formación de este tipo de compuestos pero si lo es la solubilidad de tanto reactivos como productos pues esta asegura una mayor libertad e interacción de los reactivos lo cual se traduce en una mayor formación de producto final.[28]

Posteriormente en el año 2010, K. Mounika y colaboradores de la Universidad de Osmania dieron a conocer un estudio en el cual reportaron métodos de síntesis para la producción de bases de Schiff y diferentes compuestos metálicos a partir del 3-etoxisalicilaldehido y el ácido 2- aminobenzoico y las correspondientes sales metálicas de níquel (II), cobalto (II), cobre (II) y zinc (II). Como principal resultado

se obtuvo que todos los productos presentaron fuerte actividad antimicrobiana y que la actividad de las bases de Schiff sintetizadas se ve incrementada al coordinarse este ligando con los diferentes metales siendo un aumento superior en aquellos que involucraron cobre (II) y níquel (II).[3]

En el año 2011, Yogendrasinh J. Thakor y asociados de la Universidad de N V Patel de Ciencias Puras y Aplicada estudiaron los métodos de síntesis, caracterización molecular y estructural y la evaluación de actividad biológica antibacteriana de diversas iminas y sus respectivos compuestos metálicos con níquel (II), cobre (II), cobalto (II), hierro (II), manganeso (II) y zinc (II). Los resultados obtenidos mostraron que los productos presentaron fuerte actividad antibacteriana. Adicionalmente se observó un incremento de la actividad en la forma metálica con respecto a la imina en forma libre.[5]

En 2010, J.H. Cadena Franco y colaboradores publicaron en el marco del XXV Congreso de la Sociedad Química Mexica de electroquímica un artículo en el cual se describen las metodologías implementadas en la producción de iminas *S*- y *R*- partiendo de 2-piridincarboxaldehido y los isómeros *S*- o *R*- de α-metilbencilamina, mediante procesos convencionales y por mecanosíntesis: La evaluación electroquímica de las iminas, mostró que se forma en mayor cantidad el producto obtenido por mecanosíntesis siendo los rendimientos de reacción de 99% y 98% para los isómeros *S*- y *R*- respectivamente. Adicionalmente se estableció que el método de síntesis incide en la actividad electroquímica como inhibidores de corrosión.[11]

En 2012, en la Universidad de Annamalai, R. Suresh y colaboradores realizaron un estudio en el cual implementaron diferentes metodologías en la síntesis de iminas catalizadas por fly-ash producido por cenizas volantes y ácido sulfúrico. Realizaron caracterización molecular y estructural de los productos obtenidos, evaluación de actividades antimicrobianas y antifúngicas frente a diferentes especies, obteniendo como resultado que los rendimientos de reacción con el ya mencionado catalizador son superiores al 80% para las diferentes iminas. Finalmente, se aprecia que todas las iminas sintetizadas presentaron fuerte actividad biológica antimicrobiana y antifúngica frente a las especies estudiadas.[10]

Elif Gungor y colaboradores en el año 2012 trabajaron acerca de la síntesis de diversos ligandos de bases de Schiff, la formación de compuestos metálicos de cobalto (III) con los mismos, las caracterizaciones moleculares y estructurales de los productos obtenidos y la evaluación de actividades biológicas antibacterianas y

antifúngicas de los mismos. Como principales resultados se encontro qué todos los compuestos obtenidos presentaron bioactividad antibacteriana y antifúngica, viéndose incrementada la magnitud de dicha propiedad en los compuestos de cobalto (III) con respecto a las bases de Schiff de partida para la formación del correspondiente producto metálico.[9]

Branko Kaitner y Marija Zbačnik en el año 2012 sintetizaron mediante mecanosíntesis dos diferentes iminas implementando como reactivos 2-amino-5-metilfenol y salicilaldehido y otra usando 2-amino-5-metilfenol y o-vainillina, la implementación de los procesos de mecanosíntesis para los ya mencionados reactivos arrojaron como producto iminas en forma de solido cristalino despues de 30 minutos de reacción para el caso de la reaccion que involucraba al salicilaldehido y 10 minutos para la reaccion que implementaba o-vainillina, ambos compuestos fueron caracterizados comprobando que sus estructuras correspondían con las propuestas , dichas iminas producto de la aplicación de la ya mencionada metodología presentaron propiedades termocrómicas más sus datos estructurales y cristalográficos se evidenciaron como inalterables en gran proporción a la variación termica estudiada y analizada en el estudio.[8]

En el año 2013, Laila H. Abdel-rahman y colaboradores de la Universidad de Sohag prepararon una serie de ligandos de bases de Schiff y con ellos su posterior formación de compuestos metálicos con Fe (II). Se encontró que dichos compuestos presentan actividad biológica particularmente importante como teratogenicidad, antibacterianas y antifungicas. Se aprecia que todos los compuestos preparados presentaron actividad antifúngica y antibacteriana frente a diferentes especies y que dichas actividades se ven incrementadas en los productos metálicos con relación a las bases de Schiff con las cuales se formaron.[1]

En 2014 los autores K. Babu y P. Amutha prepararon compuestos tipo imina y compuestos metálicos de Cu(II) y Ni (II) con las iminas obtenidas en primera instancia, a partir de o-fenilendiamina, 2-naftaldehido, isatina y acetatos de los respectivos metales anteriormente mencionados, los compuestos obtenidos fueron caracterizados por métodos físicos y espectroquímicos y evaluados como agentes antibacterianos. Como resultados principales los autores obtuvieron que los productos correspondían estructural y molecularmente con los planteados en teoría, y que a su vez presentaban fuerte actividad biológica contra bacterias Gram positivas y Gram negativas siendo muy superior la actividad antibacteriana

en los compuestos metálicos pues evidenciaron un incremento mínimo del 50% respecto a la imina que lo conformó en forma libre.[19]

Peng Li y colaboradores en 2014 prepararon dos diferentes bases de Schiff que fueron incluídas como ligandos en tres diferentes compuestos metálicos de Ni(II) los cuales posteriormente fueron caracterizados a nivel molecular y estructural, se evaluaron sus propiedades de interés biológico como son la interacción con el ADN, la unión proteica, y su citotoxicidad en células cancerígenas, propiedades de gran interés en la farmacología debido a que representan un aporte importante en la solución de diversas afecciones a la salud. Los autores concluyeron que las bases de Schiff que involucren salicilaldehido así como los productos que las involucren como ligandos puede actuar como potenciales fármacos contra el cáncer.[29]

Finalmente, Teng-Jin Khoo y asociados en 2014 publicaron su estudio sobre la síntesis, caracterización molecular y estructural y evaluación de propiedades biologías de bases de Schiff derivadas de S-4-picolinditiocarbazato y su respectiva inclusión en compuestos metálicos preparados con níquel (II), cobre (II), zinc (II) y cadmio (II), obteniendo que tanto las bases de Schiff como sus respectivos productos metálicos presentaron actividad biológica de relevancia, siendo esta variada y dependiente de las estructura del ligando. La presencia o ausencia de un grupo de tipo acido benzoico o un anillo de piridina y el metal con el cual se formó, mas consideran que las pruebas no son concluyentes para aprobar o descartar alguna permutación bien sea referente a la estructura del ligando o del metal con el cual se forme el compuesto metálico como optima o pésima por actividad biológica.[2]

3 DISEÑO METODOLÓGICO

3.1 ASPECTOS GENERALES

3.1.1 Equipos menores

Durante la realización de este proyecto de investigación se hizo necesaria la utilización de los siguientes equipos: balanza analítica (Melter Toledo AL 204); manta de calentamiento (E&Q Equipos, electrónica y químicos M-250), rotoevaporador (IKA-RV16, IKA RV 10 control; IKA HB 10 control); bomba de vacío (Thomas 927CAI8); bomba de vacío (Thomas Rocker 400 Today's 1630), espectroline model ENF-24OC; 115 voltios, 60 Hz, 0,20 Amps.

3.1.2 Reactivos

Para la realización del presente proyecto de investigación en cada una de sus etapas fue necesaria la implementación de diferentes sustancias las cuales se referenciaran en detalle en el siguiente cuadro (ver cuadro 1)

Cuadro 1. Listado de reactivos usados en el proyecto.

Compuesto	**Casa comercial**	**Pureza (%)**
1,2-fenilendiamina	Merck	99
2-metoxibenzaldehido	Merck	98
4-metoxibenzaldehido	Merck	98
2-hidroxibenzaldehido	Merck	99
5-bromo-2-hidroxibenzaldehido	Merck	98
Etanol	Merck	99
Metanol	J. T. Baker	99
Acetona	Merck	98
Acetato de etilo	Merck	98
Éter de petróleo		
Nitrato de cobre trihidratado	Panreac	98
Nitrato de níquel hexahidratado	Merck	99
Cloroformo deuterado	Merck	99
Dimetilsulfoxido deuterado	Merck	99

3.1.3 Materiales

Pipetas graduadas y aforadas; condensadores de bolas esmerilado 24/40; balones fondo redondo de una boca esmerilado 24/40; vasos de precipitado; probetas; pinzas; nueces; mangueras de hule; micropipetas; placa de gel de sílice (ácido silícico, $SiO_2 \times H_2O$) en soporte de aluminio; espátulas; microespátulas; vidrios de reloj; mortero con pistilo; recristalizadores.

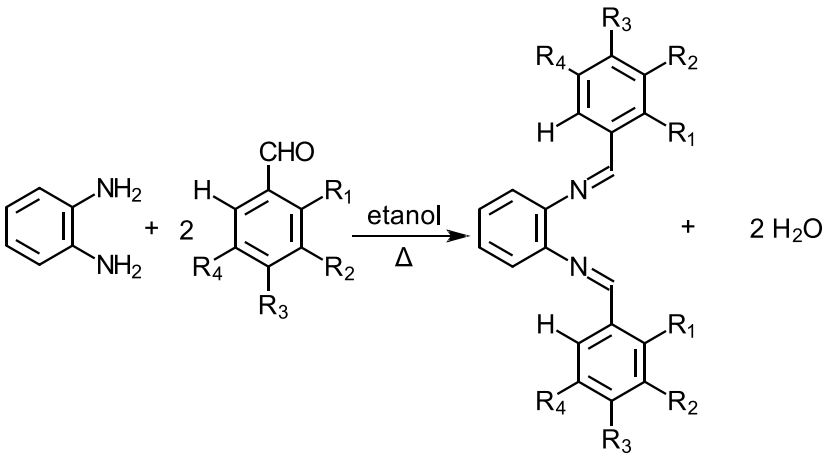
3.2 GENERACIÓN DE LIGANDOS TIPOS BASES DE SCHIFF CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Partiendo de la buena reactividad que presentan los aldehídos con las aminas primarias para la formación de bases de Schiff, se llevó a cabo la metodología para la formación de iminas debido a su importancia farmacológica en la búsqueda de nuevos compuestos con potencial actividad biológica.

3.2.1 Síntesis de derivados de la N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina mediante métodos convencionales

Se hicieron reaccionar mezclas de 1 mmol (0,1081 g) de la 1,2-fenilendiamina (1) con 2 mmoles del respectivo aldehído [(0,2723 g) 2-metoxibenzaldehído (2a), (0,24334 mL) 4-metoxibenzaldehído (2b), (0,213124 mL) 2-hidroxibenzaldehÍdo (2c), y (0,4020 g) 5-bromo-2-hidroxibezaldehído (2d)] mediante reflujo y agitación constante durante 8 a 48 horas utilizando etanol anhidro como solvente (ver Figura 6) para formar la correspondiente diimina (3a-d). El monitoreo de la reacción se realizó por cromatografía de capa fina (CCF) y la purificación de cada uno de los compuesto se realizó mediante recristalización. Finalmente se calculó el rendimiento de cada reacción y puntos de fusión.[22]

Figura 6. Reacción general para la formación de diiminas derivadas del N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina.



(1) (2a -d) (3a-d)

(a) R1=OCH3 ; R2=R3=R4=H
(b) R3=OCH3 ; R1=R2=R4=H
(c) R1=OH ; R2=R3=R4=H
(d) R1=OH ; R4=Br ; R2=R3=H

3.2.2 Obtención de derivados de la *N*[1],*N*[2]-dibencildenebenceno-1,2-diimina mediante proceso de mecanosíntesis

En un mortero de ágata se adicionaron en relación estequiométrica 1:2 la 1,2-fenilendiamina con el correspondiente aldehído, tal como se especificó en numeral 3.2.1. Se maceró constantemente la mezcla de reacción y se realizaron controles a los 3; 5; 10; 20 y 30 minutos mediante cromatografía de capa fina (CCF) hasta observar la transformación de los sustratos. Finalmente se realizó la purificación de la masa de reacción mediante recristalización utilizando metanol como solvente.[8,11,22]

3.3 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LAS DIIMINAS OBTENIDAS

Al final de cada una de las etapas sintéticas mencionadas anteriormente, se realizó la caracterización molecular de los productos obtenidos mediante las técnicas instrumentales; FTIR y RMN. Adicionalmente se determinaron sus puntos de fusión y densidades.

3.3.1 Espectrometría Infrarrojo (IR)

El espectrómetro Infrarrojo en el cual se realizaron los análisis es marca SHIMADZU IR Affinity-1, el cual se encuentra en el laboratorio de investigaciones ambientales de la Facultad de Química Ambiental de la Universidad Santo Tomás Bucaramanga campus Floridablanca.

3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los análisis de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz de frecuencia y capaz de generar un campo magnético de 9.4 T, utilizando como solvente cloroformo deuterado ($CDCl_3$) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) implementado como referencia interna para calibración tetrametilsilano (TMS). El equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguará.

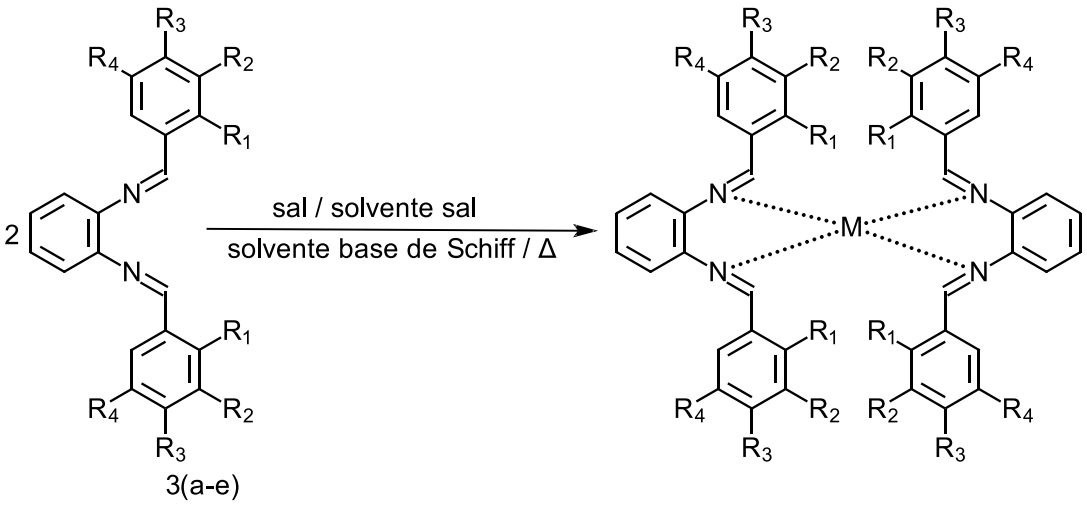
3.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS METÁLICOS UTILIZANDO LAS BASES DE SCHIFF COMO LIGANDOS

En la Figura 7 se encuentra una representación general del proceso de síntesis realizado para la obtención de los diversos compuestos de coordinación:

3.4.1 Método general para la preparación de complejos de Cu(II)

Se disolvieron el equivalente a 1 mmol de la respectiva base de Schiff en 10 mL de metanol, esta solución se adicionó a un mezcla formada por 0,5 mmol (0,2416 g) de sal de nitrato de cobre trihidratado $[Cu(NO_3)_2]\bullet 3H_2O$ disuelta en 5 mL de metanol. La solución resultante se llevó a reflujo constante durante aproximadamente 8 horas (ver Figura 7) y después fue puesta en baño de hielo por 7 días. Una vez transcurrido dicho tiempo se filtró al vacío. El filtrado se conservó en recipiente ámbar a temperatura ambiente durante aproximadamente 7 días para así asegurar una lenta evaporación de solvente.[30]

Figura 7. Reacción general para la formación de compuestos de cobre (II) y níquel (II) respectivamente.



c)R1= OH ; R2=R3=R4= H
d)R1= OH ; R4= Br ; R2=R3= H

4(c-d) M=Cu
sal = $[Cu(NO_3)_2]$. $3H_2O$
solvente sal = metanol
solvente base de Schiff = metanol

5(c-d) M=Ni
sal = $[Ni(NO_3)_2]$. $6H_2O$
solvente sal: metanol
solvente base de Schiff = diclorometano

3.4.2 Método general para la preparación de complejos de Ni(II)

Se preparó una solución conformada por 15mL de metanol y 0,5 mmol (0,2907 g) de sal de nitrato de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2]•6H_2O$ la cual se adicionó gota a gota a una solución de 15 mL de diclorometano y 1 mmol de la respectiva diimina, manteniendo la agitación constante. La mezcla se mantuvo en reflujo y con agitación constante durante 8 h. Una vez transcurrido éste tiempo, la solución fue puesta en baño de hielo hasta observar la cristalización del compuesto de interés el cual fue filtrado al vacío. [29]

3.5 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LOS COMPUESTOS METÁLICOS OBTENIDOS

Al final de la etapa sintética de los complejos metálicos anteriormente mencionados, se realizó la caracterización mediante las técnicas instrumentales como FTIR (mencionada en el ítem 5.3 de la metodología), y UV-Vis.

3.5.1 Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-vis)

El espectrofotómetro marca Agilent 8453 en el cual se realizaron los análisis de UV-Vis se encuentra en el laboratorio de investigaciones ambientales de la Facultad de Química Ambiental de la Universidad Santo Tomás Bucaramanga campus Floridablanca.

3.5.2 Caracterización cristalográfica de los compuestos obtenidos (orgánicos y compuestos metálicos)

La caracterización cristalográfica se realizó por la técnica de Difracción de rayos-X de muestras policristalinas.

3.5.2.1 Difracción de rayos-X de muestras policristalinas

La metodología a seguir se describe a continuación:

El ítem de ensayo (aprox. 100 mg), se pulverizó en un mortero de ágata y se montó en un porta muestra zero background (ZBH) para disminuir el ruido de fondo. El proceso de toma de datos se realizó utilizando un difractómetro de polvo BRUKER D8 Advance equipado con un detector lineal LynexEye, filtro de níquel (Ni) en un rango de medición de 2 a 70° en ángulos de 2 theta (2θ) y con una razón de muestreo de 1 s/paso. El difractómetro utilizado para la toma de datos se encuentra ubicado en la Universidad Industrial de Santander (UIS) – sede Guatiguará.

Posterior a la toma de datos de difracción de polvo, se realizó la caracterización cristalográfica de cada uno de los compuestos obtenidos siguiendo los pasos descritos a continuación:

- **Tratamiento de datos:** La información obtenida para cada compuesto mediante DRX se sometió a una corrección de datos que involucró el *alisamiento* del perfil utilizando el método de Savitzky-Golay; *eliminación del ruido de fondo* (background) mediante el método de Sonneveld y Visser; eliminación de la radiación $K\alpha_2$ utilizando el método de Ranchinger y localización de los máximos de difracción calculando el ancho máximo de la altura media (FWHM) para cada uno[19]. Este proceso se realizó utilizando el programa especializado POWDERX.[31]

- **Determinación de las características cristalinas:** Posteriormente se determinó el sistema cristalino y el cálculo de las constantes de celda. Este proceso se realizó mediante la asignación de índices de Miller a las reflexiones observadas (indexado) utilizando el método de dicotomía de volumen, DICVOL06.[32]

El grupo espacial se determinó mediante el estudio de las ausencias sistemáticas con la ayuda del programa especializado CHEKCELL.[33]

Con la información del grupo espacial, se realizó el cálculo de los mejores valores de las constantes de la celda unidad o refinamiento de las constantes de la celda. Para llevar a cabo esta actividad, se utilizó la totalidad de las reflexiones observadas mediante el uso del programa especializado NBS*AIDS83.[34]

3.5.2.2 Difracción de rayos-X de Monocristal

La DRX de monocristales es considerada la principal técnica empleada en la caracterización de materiales. Como primera medida, para llevar a cabo la resolución estructural se realizó el proceso de escogencia de cristales con forma y tamaño adecuados. Este proceso se realiza con ayuda de un estereoscopio Advanced optical ubicado en el laboratorio de rayos-X de la UIS.

La resolución de la estructura se realizó con ayuda del software CrystalClear versión 2.1. Este proceso consistió en determinar las constantes de celda unidad, el sistema cristalino, grupo espacial, posiciones atómicas, longitudes de enlace, ángulos de enlace e interacciones intra e intermoleculares. Para determinar la estructura se realizaron una serie de etapas mencionadas a continuación:

- Toma de datos: este proceso se llevó a cabo en un difractómetro de monocristal marca Rigaku, modelo XtaLab P200, equipado con dos fuentes de radiación (Cu y Mo) y un detector Pilatus, Dectris 200K ubicado en el laboratorio de Rayos-X PTG de la UIS.

- Análisis cristalográfico: Posterior a la toma de datos se realizó la identificación de las constantes de celda unidad y sistema cristalino del material en estudio. Este paso se desarrolló con ayuda del Software CrystalClear versión 2.1.

- Caracterización estructural: el estudio de las características estructurales (posiciones atómicas, longitudes de enlace, ángulos de enlace e interacciones intra e intermoleculares) se realizó mediante la técnica de difracción de Rayos-X de monocristales y soporados en el software CrystalClear 2.1 para el refinamiento de las constantes de celda unidad y asignación del grupo espacial y con el OLEX 2.0 para la solución y refinamiento de la estructura.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 OBTENCIÓN DE LIGANDOS TIPOS BASES DE SCHIFF CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA

La caracterización molecular de cada uno de los compuestos sintetizados se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja, Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas y Resonancia Magnética Nuclear.

4.1.1 Síntesis de los derivados de la N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina mediante métodos convencionales

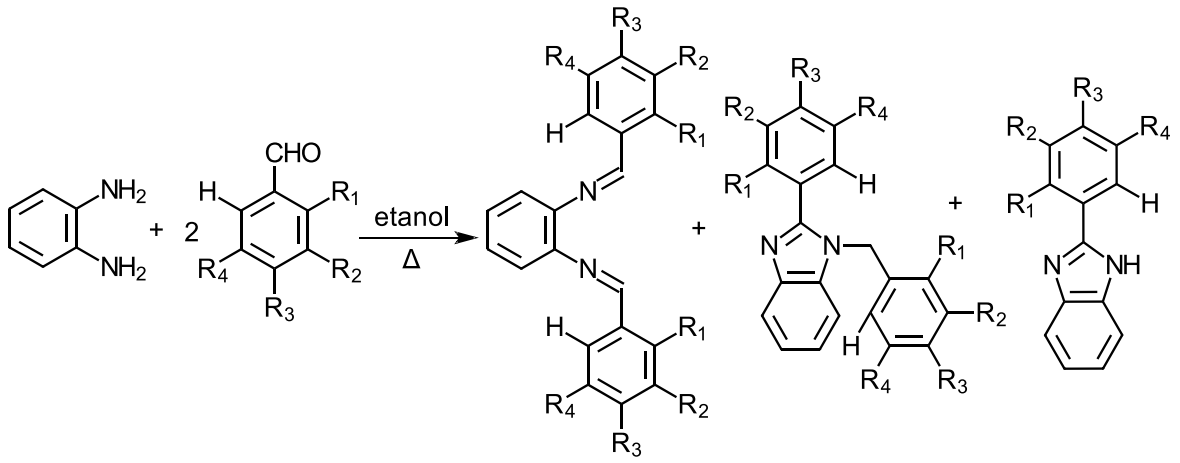
4.1.1.1 Obtención de *N,N*-bis[(*E*)-(2-metoxifenil)metiliden]benceno-1,2-diamina (3a).

Se obtuvieron 0,7987g (2,32 mmoles, 53,9%) de un sólido amarillo con hábitos cristalinos variados, observando cristales tanto de forma laminar como en bloque. El control de la reacción por capa fina mostró que los reactivos se habían consumido en su totalidad. Sin embargo, se observaron tres señales con factores de retención (RF) diferentes. Esto da a entender que la reacción no es selectiva para la formación de iminas y se formaron productos adicionales no contemplados inicialmente en la propuesta.

Los productos formados pueden relacionarse con el compuesto de interés 3a, y de acuerdo a la literatura, se deban a la formación de benzimidazoles, formados en relación 1:1 y 1:2 de amina y aldehído de partida respectivamente[35,36]. En la Figura 8 se muestra a nivel de esquema general los productos formados propuestos.

Como método alternativo se realizó la síntesis aplicando los principios de química verde (mecanosíntesis) producto de la cual se obtuvo la misma mezcla mencionada en la síntesis convencional y corroborada por CCF. Para esta reacción se conservó la relación molar propuesta, obteniendo un rendimiento de reacción del 75%.

Figura 8. Reacción general para la formación de diiminas derivadas de N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-di-imina y derivados del benzimidazol.



(1) (2a -d) (3a-d) (3a-d)1 (3a-d)2

(a) R1=OCH3 ; R2=R3=R4=H
(b) R3=OCH3 ; R1=R2=R4=H
(c) R1=OH ; R2=R3=R4=H
(d) R1=OH ; R4=Br ; R2=R3=H

En la caracterización molecular realizada se aprecian mezclas de productos. Según la espectroscopía infrarroja se observa la presencia de los grupos funcionales característicos de los productos mencionados (734, 761, 1244, 1286, 1357, 1492, 1581, 1602, 2839, 3007, 3030, 3062). La caracterización molecular por la técnica de RMN no se realizó debido a que no fue posible obtener un compuesto puro.

4.1.1.2 Obtención de *N,N*-bis[(E)-(4-metoxifenil)metiliden]benceno-1,2-diamina(3b).

Debido a la presencia de mezclas en el proceso de síntesis mencionado, se realizó un proceso en vacío y con reducción de solvente como método alternativo de la obtención selectiva de los compuestos de interés. Para el compuesto 3b se obtuvieron 1,417g de (4.11 mmoles, 64%) de un producto sólido amarillo de apariencia poco cristalina. Punto de fusión: 90°C; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 744, 1026, 1508, 1597, 2835, 2926, 3008. ; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO): δ 3.80(s,6H), 7.05-7.06(d,4H), 7.04-7.06(m,2H), 7.5-7.6(m,2H), 7.07-7.08(d,4H).

4.1.1.2.1 Obtención de derivados del benzimidazol (3b1 y 3b2)

Por el método de síntesis convencional, se obtuvieron 0,8847g de (2,57mmoles, 39,1%) de un producto sólido blanco de apariencia poco cristalina. IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 734, 738, 1244, 1286, 1357, 1494, 1581, 1602, 2839, 2958, 3008, 3062. Mediante el análisis de resonancia magnética nuclear se logró evidenciar que el producto está compuesto por una mezcla de derivados de benzimidazol tal como se muestra en la Figura 8, siendo el compuesto 1,2-bis(4-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3b1) el observado en mayor proporción, con señales representativas en: ^{1}H RMN (400Hz, $CDCl_3$): δ 2.94 (s, 6H; CH3), 5.94 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H; aromático), 6.00 (d, J = 7.2 Hz, 2H; aromáticos), 6.13 (d, J = 8.9 Hz, 2H; aromáticos), 6.22 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H; aromático), 6.38 (dd, J = 6.1, 1.2 Hz, 1H; aromático), 6.58 – 6.67 (m, 2H; aromático), 6.71 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 1H; aromático), 7.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H; aromático). Adicionalmente se observan señales correspondientes al compuesto 2-(4-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3b2) ^{1}H RMN (400Hz, $CDCl_3$): δ 2.76 (s, 3H; CH3) , 4.41 (s, 1H; NHR2), 6.00 (d, J = 7.2 Hz, 2H; aromáticos), 6.13 (d, J = 8.9 Hz, 2H; aromáticos), 6.38 (dd, J = 6.1, 1.2 Hz, 2H; aromáticos), 6.71 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 2H; aromáticos).Después de esta asignación se observan algunas señales adicionales que pueden atribuirse a reactivos de partida o la formación del compuesto 3b.

Se pudo evidenciar que con diversos procesos de síntesis se obtienen diferentes productos. La diferencia se aprecia desde el color de los productos (blanco en síntesis convencional y amarrillo en método alternativo). Según la caracterización molecular del compuesto se observó que en el primer caso se obtuvo principalmente el compuesto *N,N*-bis[(E)-(4-metoxifenil)metiliden]benceno-1,2-diamina y en el segundo método el prioritario fue el compuesto 1,2-bis(4-metoxifenil)-1H-benzimidazol .

4.1.1.3 Obtención de N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-di-imina (3c).

Se obtuvieron 1,795 g (5,67 mmoles, 81.6%) de un sólido cristalino anaranjado brillante con morfología acicular; punto de fusión: 167°C; densidad 1,234 g/mL; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 758, 1103, 1149, 1190, 1230, 1274, 1402, 1479, 1560, 1610, 2555, 3053; ^{1}H RMN (400Hz, $CDCl_3$) δ 13.02 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 7.44 – 7.32 (m, 3H), 7.26 – 7.21 (m, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.92 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H).

Por el proceso de mecanosíntesis se obtuvieron 1,903 g (6,01 mmoles, 90%) de un polvo fino anaranjado brillante; punto de fusión: 165°C; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 756, 1101, 1149, 1190, 1230, 1276, 1396, 1481, 1560, 1608, 2553, 3057.

Los resultados anteriores demuestran que se pudo obtener por medio de los dos procesos sintéticos el compuesto de interés, siendo la mecanosíntesis un proceso con mayor rendimiento de reacción.

4.1.1.4 Obtención de N^1,N^2-di(5-bromo)di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-di-imina (3d).

Se obtuvieron 2,2353 g (4,714 mmoles, 87.7%) un polvo fino solido anaranjado opaco; punto de fusión: 205°C; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 754, 1172, 1186,1230,1271, 1346, 1469, 1562, 1610, 2950, 3058; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 13.01 (s, 1H), 8.55 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.56 – 7.30 (m, 3H), 7.24 (dd, *J* = 5.9, 3.4 Hz, 1H), 6.94 (dd, *J* = 10.0, 7.0 Hz, 1H).

4.2 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LAS DIIMINAS OBTENIDAS

Mediante la toma de datos y estudios por difracción de Rayos-X de polvo se realizó la segunda actividad propuesta. Como resultados relevantes se determinó el sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda de los compuestos de interés que se obtuvieron en forma sólida y aislados de impurezas.

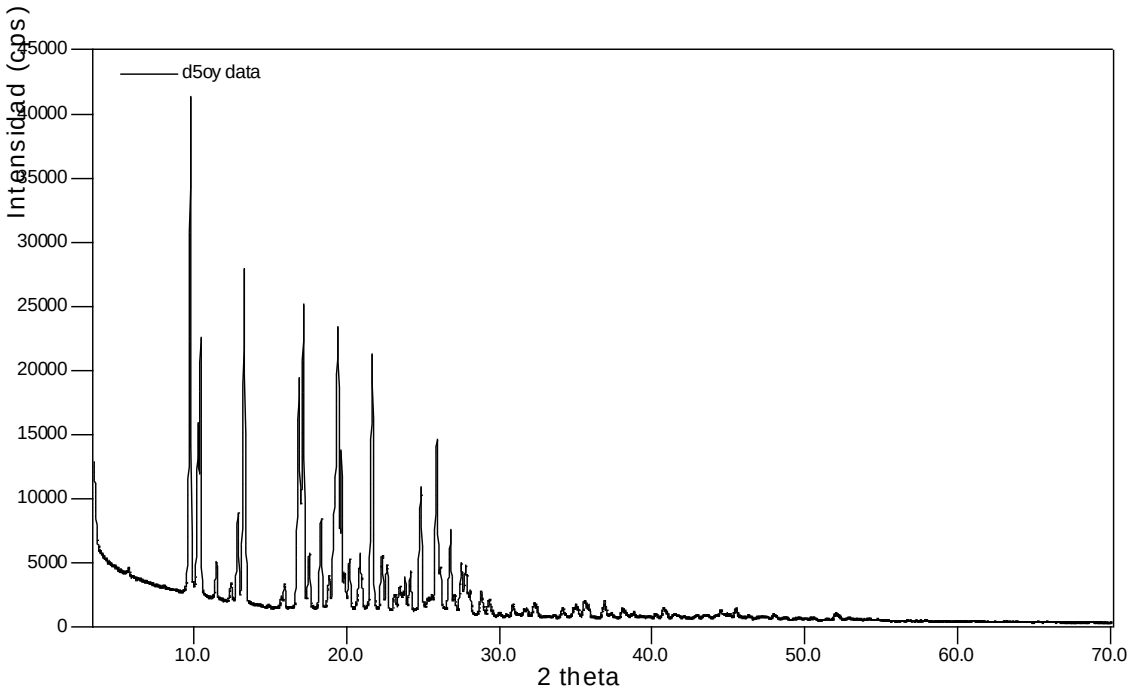
4.2.1 Caracterización cristalográfica de los derivados de la N^1,N^2-dibencildenbenceno-1,2-diimina.

El proceso de caracterización cristalográfica se realizó únicamente para los compuestos obtenidos de forma pura (3c y 3d) con el fin de obtener realizar un correcto indexado de los máximos de difracción y poder incluir los resultados en la base de datos de difracción de polvo (PDF-2)

4.2.1.1 Benzimidazoles derivados del compuesto 3a en relación 1:1 y 1:2.

En la Figura 9 se aprecia el perfil de difracción obtenido después del proceso de síntesis y caracterización estructural. El difractograma inicialmente no fue posible indexarlo, esto debido a que, de acuerdo con la caracterización molecular realizada, se presentaban mezclas de varios compuestos. (3a, 3a1 y 3a2). Una discusión más profunda, soportada en la resolución de la estructura por monocristal, sobre este perfil de difracción se muestra en la sección 4.3 referente a la caracterización estructural.

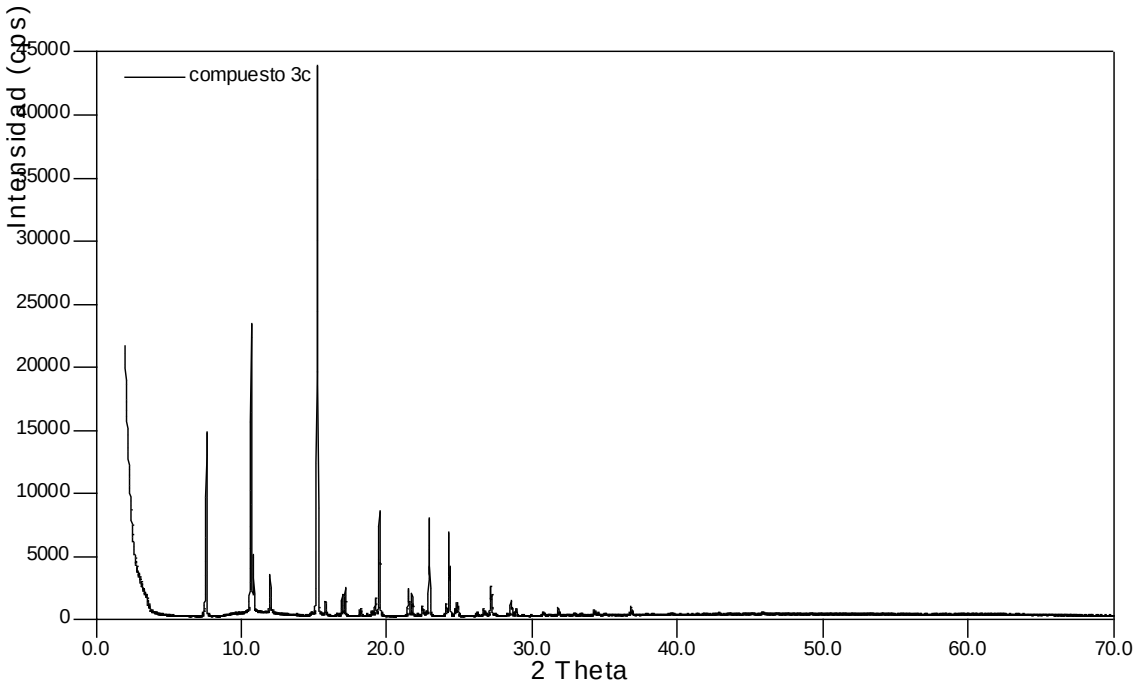
Figura 9.Perfil de difracción del proceso de síntesis del compuesto 3a.



4.2.1.2 N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-Di-imina (3c).

Producto de la caracterización cristalográfica se determinó que el compuesto cristaliza en el sistema monoclínico; grupo espacial $P2_1/a$ (No. 14B); constantes de celda *a*=16.348 (3) (Å), *b*=16.562 (3) (Å), *c*=5.969 (1) (Å), β =91.42 (2) (°), V = 1615.62 (2) ($Å^3$), Z=4; con figuras de mérito asociadas a los resultados de M_{20}= 19.2 y F_{30}= 48.5 (0.0111, 56). En la figura 10 se observa el perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3c y en el anexo A se observa en archivo obtenido como resultado del procesamiento del mismo.

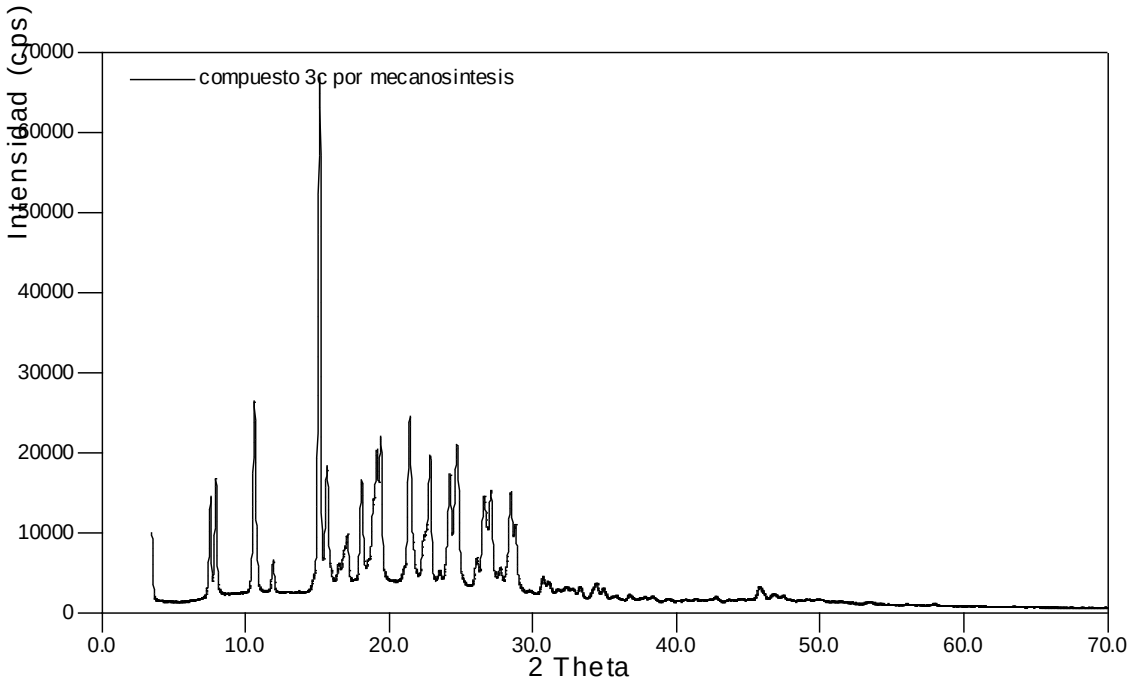
Figura 10. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3c.



4.2.1.3 N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c) obtenida por proceso alternativo de mecanosíntesis.

El compuesto N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c) se sintetizó por vía alternativa de mecanosíntesis como producto de la caracterización cristalográfica se determinó que el compuesto cristaliza en el sistema monoclínico; grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14); constantes de celda *a*=16.382 (1) (Å), *b*=16.584 (1) (Å), *c*=5.987 (1) (Å), β =91.4 (1) (°), V = 1626.24 (2) (Å^3), Z=4; en con figuras de mérito asociadas a los resultados de M_{20}= 17.4 y F_{30}= 23.6 (0.0107, 119). En la Figura 11 se observa el perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3c obtenido por mecanosíntesis y en el anexo B se observa en archivo obtenido como resultado del procesamiento del mismo.

Figura 11. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3c por mecanosíntesis.

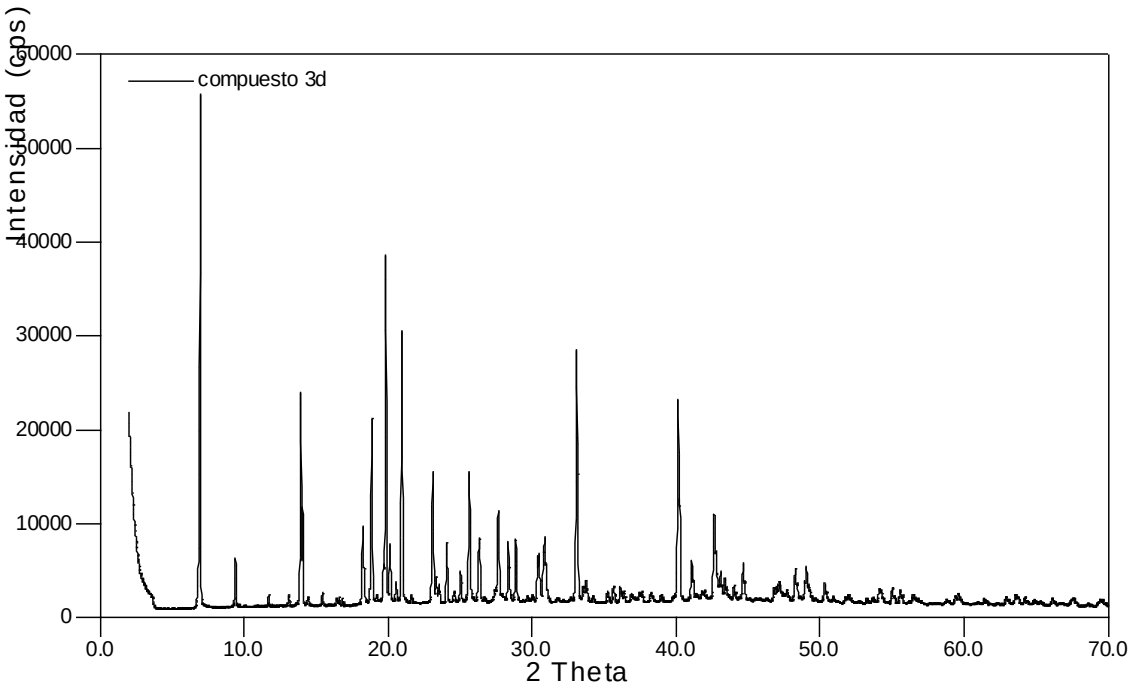


.

4.2.1.4 N^1,N^2-di(5-bromo)di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3d).

El compuesto N^1,N^2-di(5-bromo)di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3d) cristaliza en el sistema monoclínico; grupo espacial P2/m (No. 10); constantes de celda *a*=15.112 (1) (Å), *b*=12.7165 (1) (Å), *c*=6.0862 (1) (Å), *β*=90.886 (1) (°), V= 1169.45 (1) (Å^3), Z=2; con figuras de mérito asociadas a los resultados de M_{20}= 13.9 y F_{30}= 18.4 (0.0138, 118). En la figura 12 se observa el perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3d y en el anexo C se observa en archivo obtenido como resultado del procesamiento del mismo.

Figura 12. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 3d.



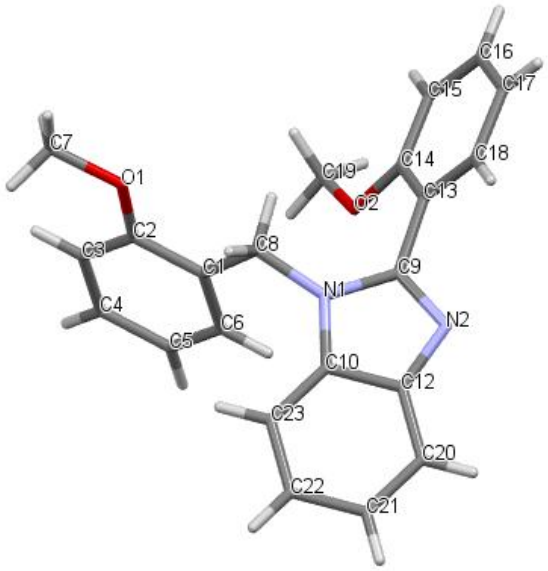
4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS DERIVADOS DE LA *N*[1], *N*[2] DIBENCILIDENBENCENO-1,2-DI-IMINA

El éxito de la caracterización estructural por DRX de monocristal se debe casi en su totalidad a la escogencia adecuada del cristal. Este proceso se realizó únicamente a aquellos materiales a los cuales se pudo obtener cristales de forma y tamaño adecuados.

4.3.1 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3a1)

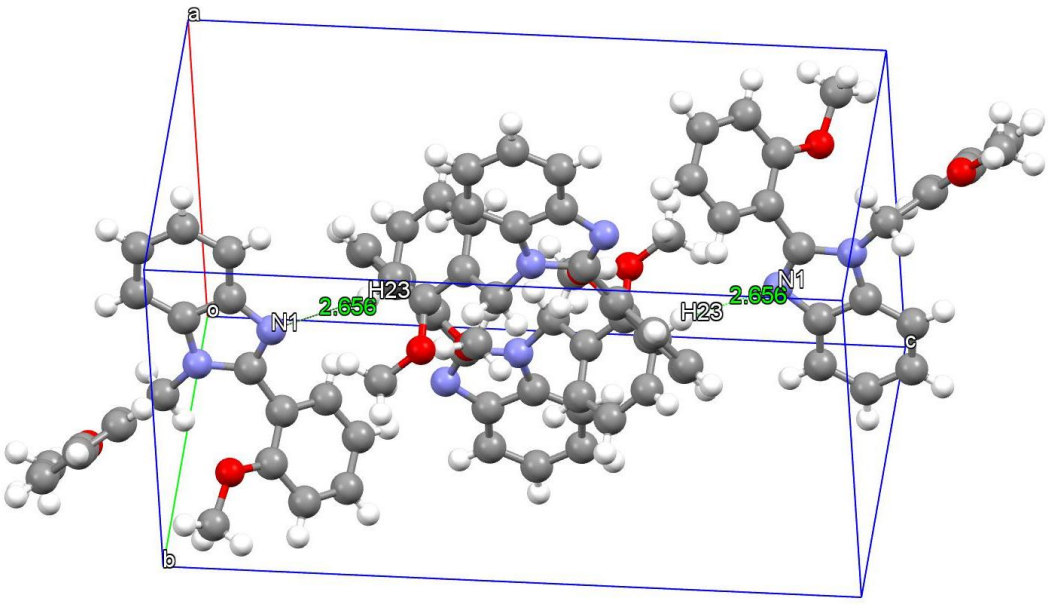
El proceso de caracterización estructural se centra en confirmar la formación del compuesto en estudio. Mediante este proceso se determinó que el compuesto 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol cristaliza en el sistema monoclínico, con grupo espacial $P2_1/n$ (No. 14) y constantes de celda unidad de a=9.656 (3) Å, b= 10.500 (4) Å, c=18.089 (4) Å, β=91.279 (8)°, V=1833.6 (1)$Å^3$ con Z=4. En la Figura 13 se observa la unidad asimétrica que conforma la estructura cristalina del compuesto 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-bezimidazol.

Figura 13. Unidad asimétrica del compuesto 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-bezimidazol.



Adicionalmente se obtuvo el empaquetamiento tridimensional del material 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-bezimidazol. La representación básica de este empaquetamiento se representa en la Figura 14 mediante la visualización de la celda unidad. A su vez, se presentan las interacciones intermoleculares presentes dentro de la misma y con las celdas cercanas.

Figura 14. Representación de la celda unidad del compuesto 3a1 en relación 1:2.



Mediante la técnica de Difracción de Rayos-X de monocristales se pudo determinar que se presentan interacciones puente de hidrógeno intermoleculares de fuerza moderada (C-H···N) a una distancia de 2.656Å. Adicionalmente se aprecia que hay por cuatro (4) moléculas de 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-bezimidazol por cada celda unidad. En el cuadro 2 se aprecia los indicadores del refinamiento de la estructura cristalina.

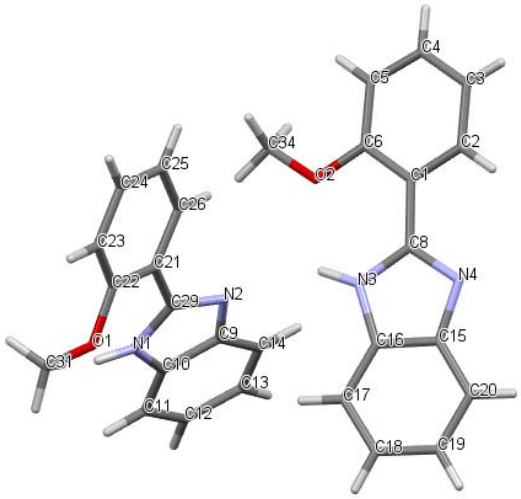
Cuadro 2. Indicadores del refinamiento del compuesto 1,2-bis(4-metoxifenil)-1H-benzimidazol

1,2-bis(4-metoxifenil)-1H-benzimidazol			
R1	8.41	Completeness	99.50
wR2	30.82	Rint	9.63
GooF	0.969	Reflexiones totales	20517

4.3.2 2-(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3a2)

Mediante la técnica de DRX de monocristal se logró escoger un cristal de hábito cristalino diferente y caracterizarlo adecuadamente. Se logró establecer que en el mismo proceso de síntesis se encontraban presentes como producto los dos derivados del benzimidazol. En la Figura 15 se observa la unidad asimétrica que conforma la estructura cristalina del compuesto 2-(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol (3a2) formado en relación 1:1.

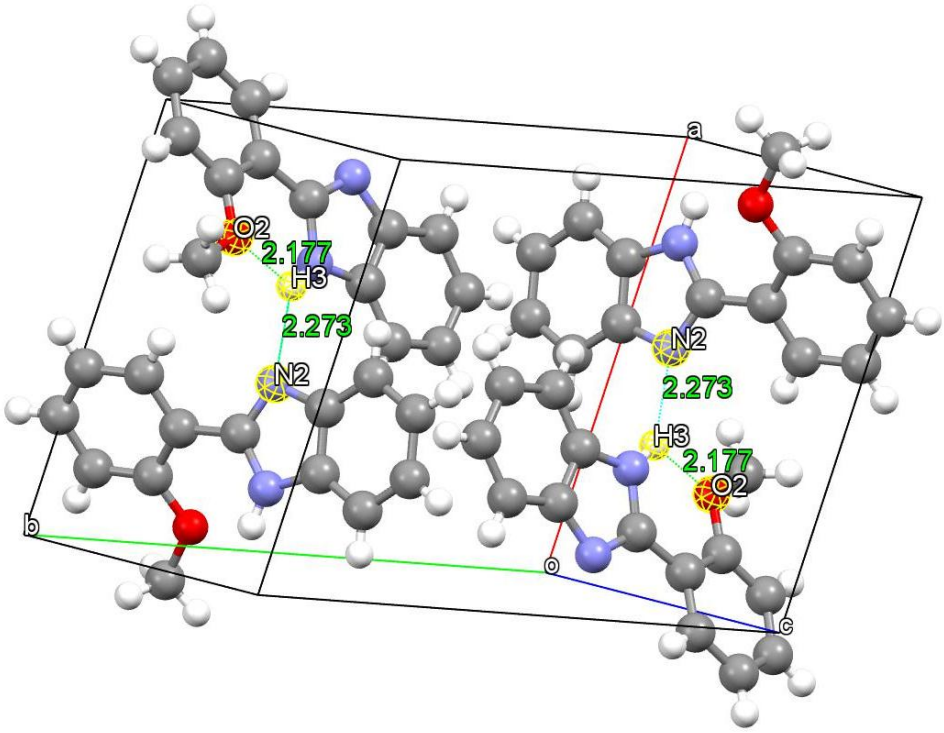
Figura 15. Unidad asimétrica del compuesto 2-(2-metoxyfenil)-1H-benzimidazol.



Se logró determinar que el compuesto 2-(2-metoxyfenil)-1H-benzimidazol cristaliza en el sistema triclínico, con grupo espacial P-1 (No. 2) y constantes de celda unidad de a=10.162 (3) Å, b= 11.440 (4) Å, c=11.089602 (4) Å, α=100.910 (4) °, β=104.131 (3)°, γ=107.417 (4) V=1196.8 (6) (1) $Å^3$ y Z=2.

Adicionalmente, se obtuvo el empaquetamiento tridimensional del 2-(2-metoxyfenil)-1H-benzimidazol. La representación de este empaquetamiento se representa en la Figura 16 mediante la visualización de la celda unidad. A su vez, se presentan las interacciones intramoleculares e intermoleculares presentes dentro de la misma.

Figura 16. Representación de la celda unidad del compuesto 3a2 en relación 1:1.



Mediante la técnica de Difracción de Rayos-X de monocristales se pudo determinar que la distancia de la interacción puente de hidrógeno intramolecular (N-H···N) está en 2.273 Å. Mientras que la interacción intramolecular (N-H···O) tiene un valor de 2.177 Å. Adicionalmente, se aprecia que cada celda unidad se conforma por cuatro (4) moléculas de 2-(2-metoxyfenil)-1H-benzimidazol (3a2) en relación 1:1. Los indicadores más representativos del refinamiento se observan en el cuadro 3.

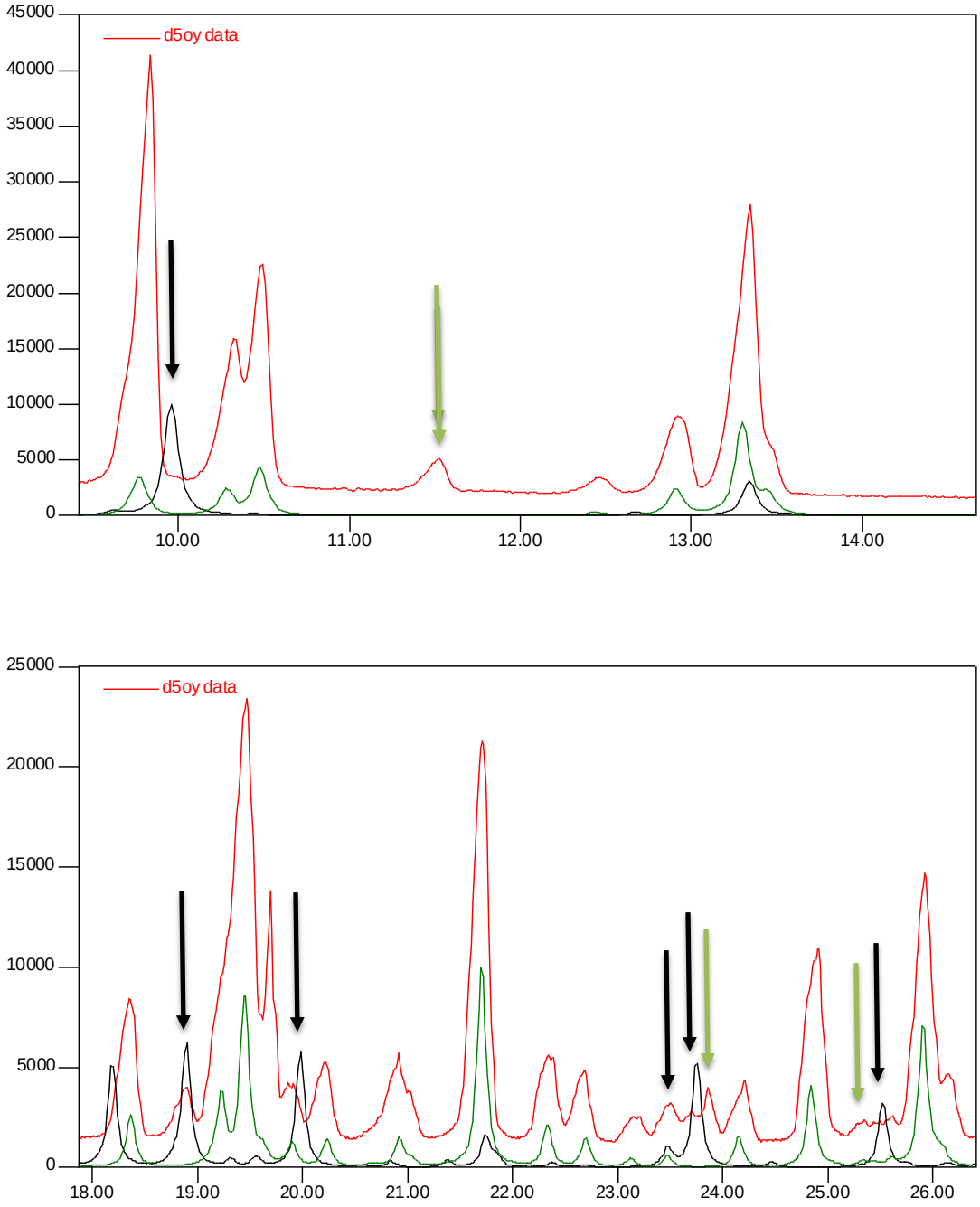
Cuadro 3. Indicadores del refinamiento del compuesto 2-(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol.

2-(2-metoxifenil)-1H-benzimidazol			
R1	7.25	Completeness	0.990
wR2	21.26	Rint	9.61

GooF	0.826	Reflexiones totales	21951

Una de las ventajas que ofrece la difracción de Rayos-X de monocristales es poder simular el perfil de difracción que se obtiene de datos de polvo. Con la simulación de los dos perfiles se realizó una superposición con el perfil de difracción obtenido experimentalmente y mostrado anteriormente en la Figura 8. En la Figura 17 se aprecia la superposición de los perfiles simulado del benzimidazol 1:1, en verde el simulado del benzimidazol 1:2 y el experimental mostrado en rojo.

Figura 17. Superposición de los perfiles, 18a (superior) rango 2theta de 0 a 14 y 18b (inferior) rango 2theta de 18 a 27.



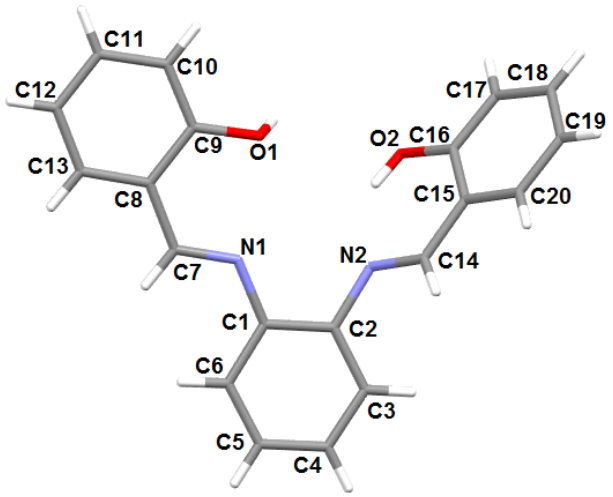
Tal como se muestra en la región de 9.5 a 14° de 2 theta en la figura anterior, se aprecia que las reflexiones predominantes corresponden al del perfil simulado del benzimidazol relación 1:2 (3a1). Esto está de acuerdo con lo esperado debido a que se mantiene la relación de reactivos inicial en el proceso de síntesis. Adicionalmente se observan reflexiones que coinciden con el perfil simulado del benzimidazol en relación 1:1(3a2) (mostradas con flechas negras en la Figura 17a y 17b) y algunas señales que no corresponden a ninguno de los dos perfiles, las cuales podrían corresponder a la diimina formada en muy baja proporción y observada inicialmente en el control de la reacción por cromatografía en capa fina (apreciadas con flechas verdes en las Figuras 17a y 17b).

Con este análisis se puede reafirmar la baja selectividad del proceso de síntesis y confirmar la formación de los tres productos mencionados en la Figura 8.

4.3.3 N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c).

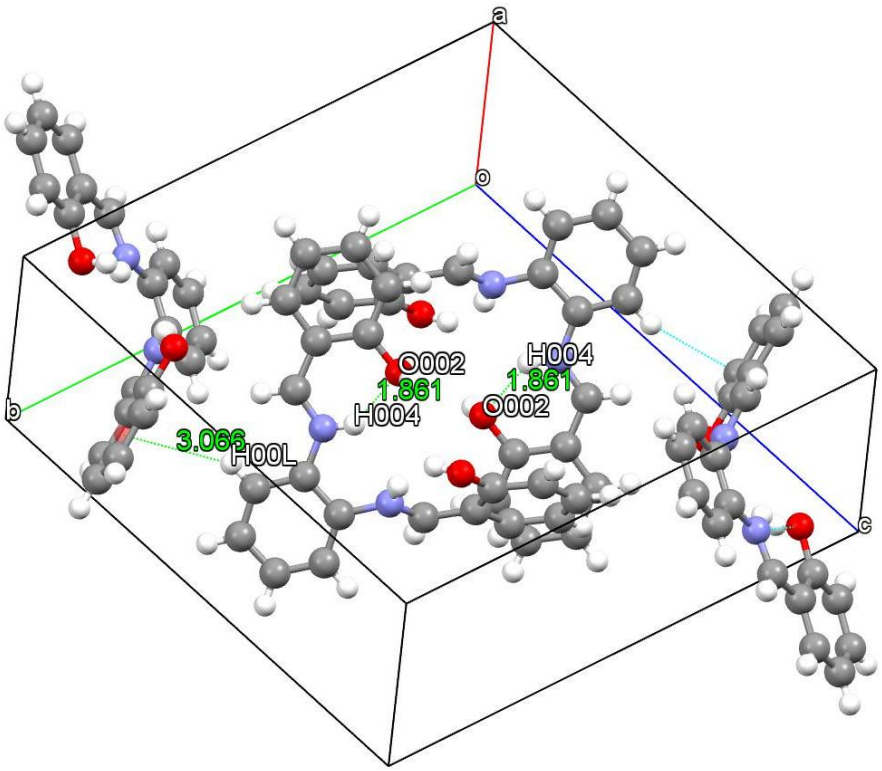
En el proceso de caracterización estructural se determinó que el compuesto N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina cristaliza en el sistema monoclínico, con grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14) y constantes de celda unidad de a=5.976 (2) (3) Å, b= 16.584 (5) Å, c=16.372 (5) Å, β=91.443 (7)°, V=1622.2 (9) $Å^3$ y un valor de Z=4.. En la Figura 18 se observa la unidad asimétrica que conforma la estructura cristalina del compuesto 3c.

Figura 18. Unidad asimétrica del compuesto N^1,N^2-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina



Adicionalmente se obtuvo el empaquetamiento tridimensional del material 3c. La representación básica de este empaquetamiento se representa en la Figura 19 mediante la visualización de la celda unidad. A su vez, se presentan las interacciones intramoleculares presentes dentro de la misma.

Figura 19. Representación de la celda unidad del compuesto *N*[1],*N*[2]-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c)



Mediante la técnica de Difracción de Rayos-X de monocristales se pudo determinar que la distancia de la interacción puente de hidrógeno intramolecular (N-H···O) es de 1.861 Å. Por otra parte, se aprecia una interacción intermolecular de 3.066 Å entre la nube de un anillo aromático y el H del grupo hidroxilo de otra molécula adyacente. Adicionalmente se aprecia que cada celda unidad se conforma por cuatro (4) moléculas de *N*[1],*N*[2]-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina (3c). En el cuadro 4 mostrado a continuación se puede observar los indicadores del refinamiento de la estructura cristalina.

Cuadro 4. Indicadores del refinamiento del compuesto N[1],N[2]-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina(3c).

***N*[1],*N*[2]-di(2-hidroxi)bencilidenbenceno-1,2-diimina**			
R1	16.76	Completeness	88.47

wR2	24.39	Rint	14.77
GooF	1.069	Reflexiones totales	11710

4.4 SÍNTESIS DE COMPUESTOS METÁLICOS UTILIZANDO LAS BASES DE SCHIFF COMO LIGANDOS

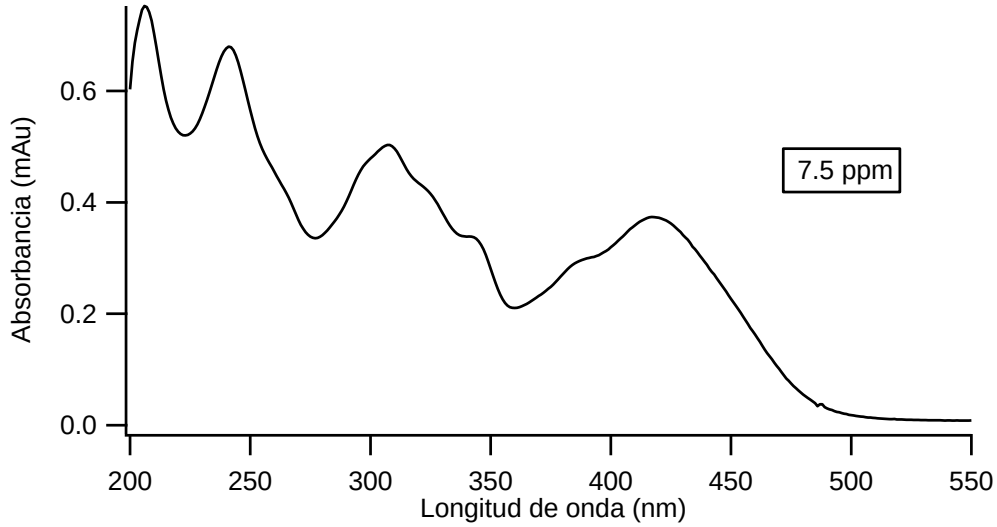
La formación de compuestos metálicos se realizó con ligandos que se obtuvieron de forma pura. Aunque el proceso de síntesis fue realizado para la totalidad de los productos orgánicos obtenidos, únicamente se obtuvieron cristales puros para los compuestos 4c, 4d, 5c y 5d, provenientes de los ligandos 3c y 3d.

4.4.1 Compuestos de coordinación con centro metálico Cu

4.4.1.1 [Cu(3c)] (4c)

Se obtuvieron 0,0586 g (0,154 mmoles, 42.4%) de un polvo fino amarillo-verdoso; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 536, 575, 744, 1143, 1186, 1244, 1274, 1450, 1458, 1479, 1575, 1604, 3010, 3070. Adicionalmente se realizó un análisis por espectrofotometría Ultravioleta Visible para así evidenciar algunas de las diferentes transiciones electrónicas que se aprecian en el espectro UV-Vis del compuesto 4c mostrado en la Figura 20.

Figura 20. Espectro UV-Vis compuesto 4c

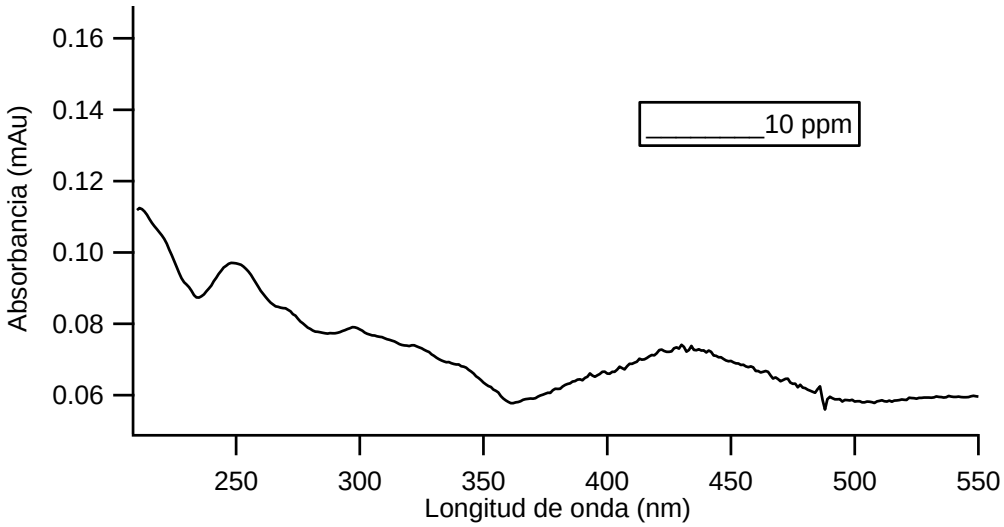


Tal como se observa en la Figura 20, las bandas más intensas se encuentra situadas a 417, 307, 241 y 206 nm. La banda con longitud de onda en 241 nm es asociada a transiciones η→σ*, mientras que las dos bandas ubicadas en 307 y 417 nm corresponden a transiciones η→π* y π→ π* de los electrones que conforman enlace Cu:nitrógeno, y el enlace C=N característico de las bases de Schiff. Finalmente la banda ubicada en 206nm corresponde a transición σ →σ*.

4.4.1.2 [Cu(3d)] (4d)

Se obtuvieron 0,0836 g (0,156 mmoles, 43.7%) de un polvo fino amarillo; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 529, 752, 821, 1231, 1247, 1373, 1442, 1506, 1575, 1602, 3003, 3053. El análisis por espectrofotometría Ultravioleta Visible evidenció algunas de las diferentes transiciones que presentan los electrones del compuesto 4d en el espectro UV-Vis mostrado en la Figura 21.

Figura 21. Espectro UV-Vis compuesto 4d



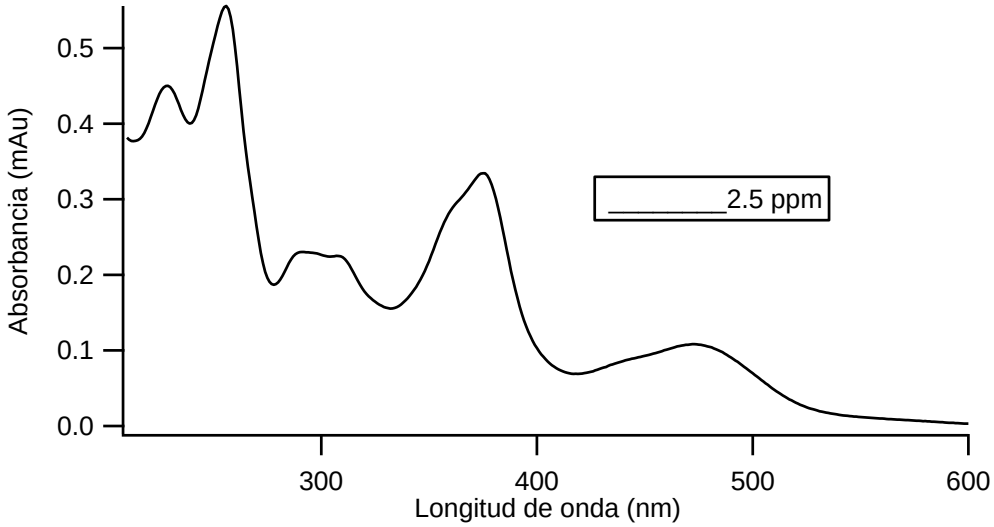
Tal como se observa en la figura anterior, las bandas de mayor intensidad se encuentran a 431 y 247 nm. La banda con longitud de onda 241 nm corresponde a las transiciones electrónicas η→σ*, mientras que la banda ubicada en 431 nm corresponde a transiciones η→π* y π→ π* de los electrones que conforman el enlace Cu:N y el enlace C=N característico de las bases de Schiff.

4.4.2 Compuestos de coordinación con centro metálico Ni

4.4.2.1 [Ni(3c)] (5c)

Se obtuvieron 0,04293 g (0,131 mmoles, 52.6%) de un polvo fino de color naranja oscuro; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 542, 740, 752, 798, 1234, 1338, 1369, 1456, 1575, 1600, 3010, 3064. Posteriormente, en el análisis por espectrofotometría Ultravioleta Visible (mostrado en la Figura 22) se aprecian las principales transiciones electrónicas del compuesto 5c.

Figura 22.Espectro UV-Vis compuesto 5c

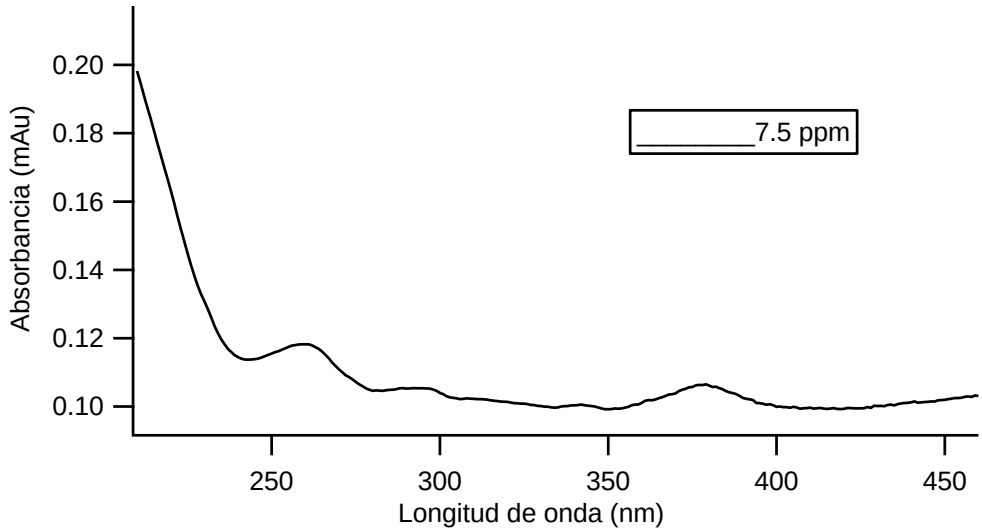


En la figura anterior se aprecia una banda con longitud de onda de 256 nm asociada a transiciones η→σ*, mientras que las transiciones electrónicas correspondientes a los enlace Ni:N y C=N (η→π* y π→ π*) se aprecian en la región de 293 y 375 nm respectivamente. En 375 nm se encuentra una banda atribuida a las transiciones electrónicas que conforman el enlace C=N característico de las bases de Schiff. Las transiciones electrónicas σ →σ* se aprecian en la región del espectro de 230nm.

4.4.2.2 [Ni(3d)] (5d)

Se obtuvieron 0,1218 g (0,230 mmoles, 91.9%) de un polvo fino de color amarillo-verdoso; IR-ATR en KBr ($\upsilon_{max,}cm^{-1}$): 569, 700, 754, 817, 1253, 1327, 1373, 1446, 1573, 1604, 3000,3100 El análisis de las transiciones electrónicas realizado por espectrofotometría Ultravioleta Visible para el compuesto 5d se observa en la Figura 23.

Figura 23. Espectro UV-Vis compuesto 5d



En el espectro mostrado en la Figura 23 se aprecian dos bandas principales. La primera de ellas ubicada en 258 nm es asociada a transiciones η→σ*, mientras que la banda encontrada en 376 nm corresponde a transiciones η→π* y π→ π* de los electrones que conforman enlace Ni:N y Ni:O y C=N característico de las bases de Schiff.

4.5 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN OBTENIDOS

Este proceso de caracterización cristalográfica se realizó exclusivamente para los materiales que se obtuvieron de forma cristalina y de contextura uniforme, indicand que se encontraban de forma pura.

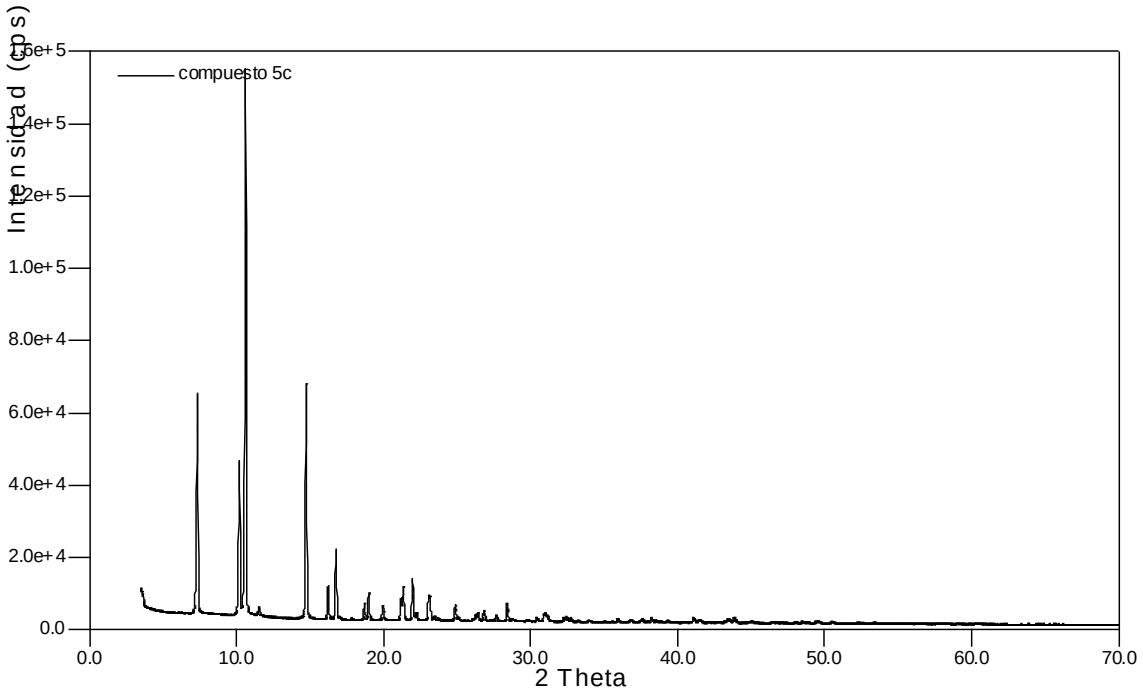
4.5.1 Caracterización cristalográfica de los compuestos de coordinación derivados de 3c, 3d y sal de nitrato de niquel hexahidratado

El proceso de obtención de las constantes cristalográficas se realizó únicamente para los compuestos obtenidos de forma pura, Para este caso en particular, se realizó para los compuestos 5c y 5d. Los datos de difracción óptimos se pretenden someter a un jurado evaluador para ser incluirlos en la base de datos de datos de difracción de polvo (PDF-2)

4.5.1.1 [Ni(3c)] (5c).

Producto de la caracterización cristalográfica se determinó que el compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico; grupo espacial Pna2_1 (No. 33); constantes de celda *a*=17.270 (1) (Å), *b*=16.613 (1) (Å), *c*=5.454 (1) (Å), V = 1564.76 (1) (Å^3), Z=4; con figuras de mérito asociadas a los resultados de M_{20}= 24.2 y F_{30}= 31.5 (0.0125, 76). . En la Figura 24 se observa el perfil de difracción de rayos-X de polvo para el compuesto 5c y en el anexo D se observa en archivo obtenido como resultado del procesamiento del mismo.

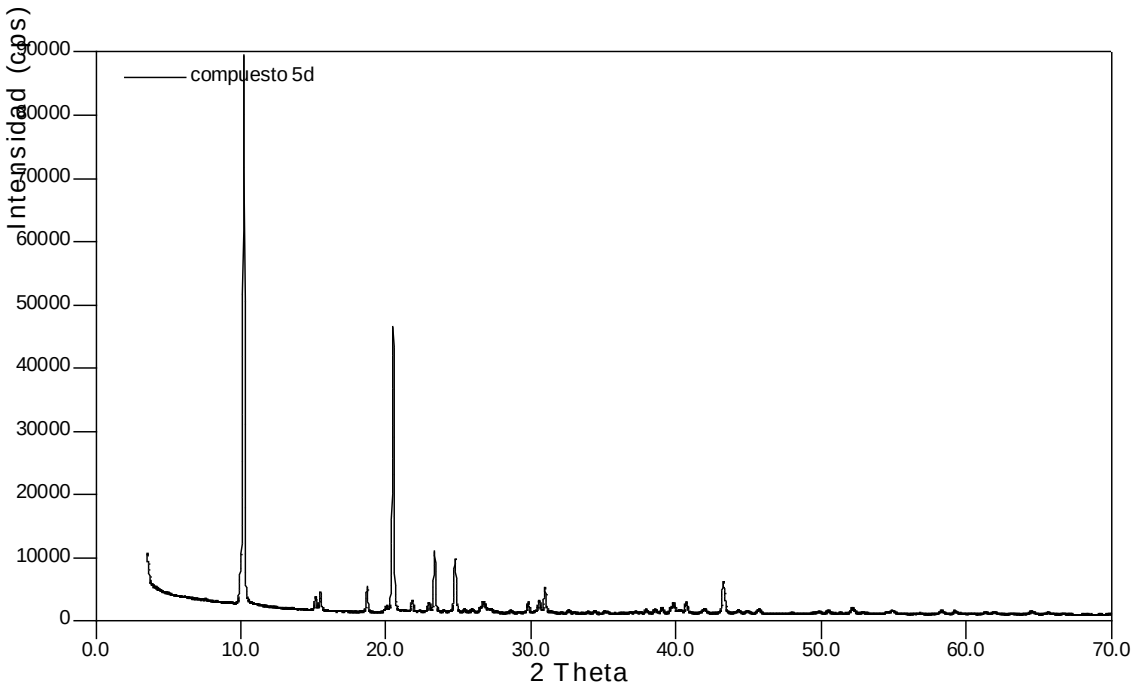
Figura 24. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 5c



4.5.1.2 [Ni(3d)] (5d)

El compuesto 5d cristaliza en el sistema monoclínico; grupo espacial P2_1/m (No. 11); constantes de celda *a*=18.55 (1) (Å), *b*=7.971 (4) (Å), *c*=12.24 (2) (Å), *β*=107.11 (5) (°), V= 1729.51 (1) (Å^3), Z=4; con figuras de mérito asociadas a los resultados de M_{20}= 10.3 y F_{30}= 23.7 (0.0094, 135). En la figura 25 se observa el perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 5d y en el anexo D se observa en archivo obtenido como resultado del procesamiento del mismo.

Figura 25. Perfil de difracción de rayos-X de polvo del compuesto 5d

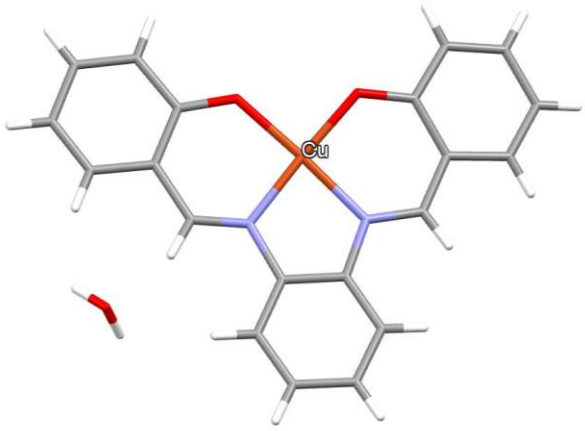


4.6 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN OBTENIDOS

4.6.1 Compuesto de coordinación derivado de 3c y nitrato de cobre trihidratado (4c)

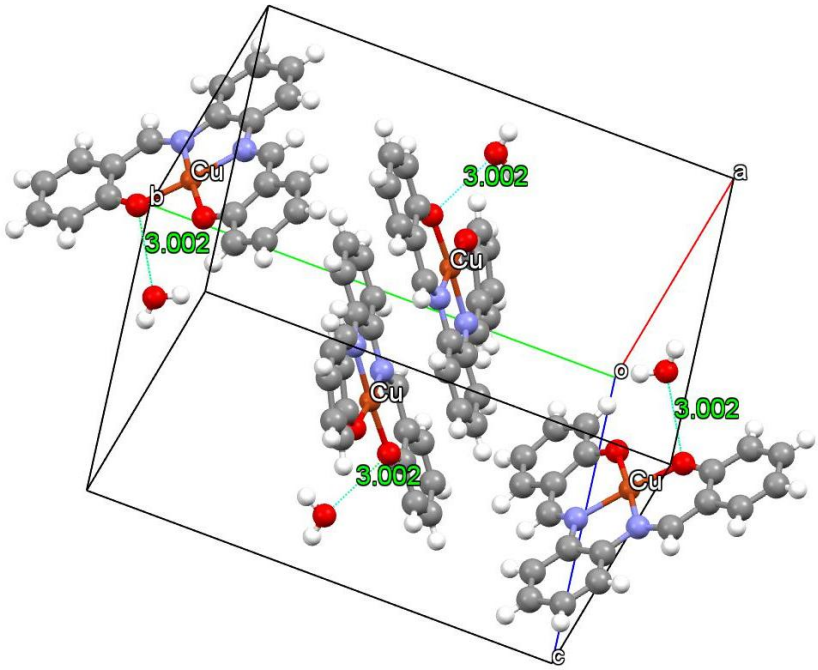
En el proceso de caracterización estructural se determinó que el compuesto cristaliza en el sistema triclínico, con grupo espacial P-1 (No. 2) y constantes de celda unidad de a=9.547 (3) Å, b= 11.924 (3) Å, c=16.493 (7) Å, α=83.652 (15) °, β=88.750 (19)°, γ=73.517 (15) °, V=1789.2 (9) $Å^3$ y un valor de Z=2. En la figura 26 se observa la unidad asimétrica que conforma la estructura cristalina del compuesto 4c.

Figura 26. Unidad asimétrica del compuesto 4c



Con el estudio estructural se pudo determinar que la formación de la celda unidad se construye por cuatro moléculas del compuesto 4c. Adicionalmente se determinó que la construcción tridimensional se realiza a través de interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno entre la molécula de agua y los átomos de oxigeno del compuesto 4c. En la Figura 27 se aprecia la representación de la celda unidad y las interacciones mencionadas.

Figura 27. Representación de la celda unidad del compuesto 4c.



Mediante la técnica de Difracción de Rayos-X de monocristal se pudo determinar que las interacciones que mantienen el empaquetamiento tridimensional corresponden especialmente a la distancia de la interacción entre el átomo centran de cobre y la nube aromática del ligando (3.607 Å), Así mismo, se aprecia una interacción intermolecular de 3.002 Å la cual hace referencia a la interacción de tipo puente de hidrogeno entre una molecula de agua y el hidrogeno del grupo OH del ligando que forma el complejo. La cuadro 5 resume los indicadores más relevantes del proceso de refinamiento de la estructura cristalina.

Cuadro 5. Indicadores del refinamiento del compuesto 4c.

4c			
R1	8.03	Completeness	99.32
wR2	24.96	Rint	9.51
GooF	1.125	Reflexiones totales	12185

5 CONCLUSIONES

Se determinó que el proceso de síntesis no fue selectivo debido a que condujo a la formación de mezclas de los compuestos (*N,N*-bis[(*E*)-(2-metoxifenil)metiliden]benceno-1,2-diamina (3a), 1,2-bis(2-metoxifenil)-1H-bezimidazol(3a1) y 2-(2-metoxyfenil)-1H-benzimidazol (3a2) lo cual se estimó con la cromatografía en capa fina y se confirmó con la caracterización estructural realizada por Difracción de Rayos-X de muestras policristalinas y de monocristal.

Se caracterizó estructuralmente el compuesto (benzimidazol 1:1 ó 3a2) encontrando que cristaliza en el sistema triclínico; grupo espacial P-1 (No. 2) con constantes de celda *a*=10.162 (3) (Å), *b*=11.440 (3) (Å), *c*=11.602 (7) (Å),α=10.910 (4) (°), *β* =104.131 (3) (°),ɣ=107.417 (4) (°), V = 1196.8 (6) (Å^3), Z=2.

Se identificó que el compuesto (benzimidazol 1:2 ó 3a1) cristaliza en el sistema monoclínico; grupo espacial $P2_1/n$ (No. 14) con constantes de celda *a*=9.656 (3) (Å), *b*=10.500 (4) (Å), *c*=18.089 (7) (Å), *β* =91.279 (8) (°), V = 1833.6 (11) (Å^3), Z=4.

Se determinó que el compuesto 3c cristalizó en el sistema monoclínico; grupo espacial $P2_1/a$ (No. 14B); constantes de celda *a*=16.348 (3) (Å), *b*=16.562 (3) (Å), *c*=5.969 (1) (Å), *β* =91.42 (2) (°), V = 1615.62 (2) (Å^3), Z=4.

Se obtuvieron diversos compuestos de coordinación, encontrando que el compuesto (4c) cristaliza en relación 1:1 con una molécula de agua en el sistema triclínico; grupo espacial P-1 (No. 2) con constantes de celda *a*=9.547 (3) (Å), *b*=11.924 (3) (Å), *c*=16.493 (5) (Å), α=83.652 (15) (°), *β* =88.750 (19) (°), ɣ=73.517 (15) (°), V = 1789.2 (9) (Å^3), Z=2.

Se determinó que el compuesto 5c cristaliza en el sistema ortorrómbico; grupo espacial PNA21 (No. 33A) con constantes de celda *a*=17.27 (1) (Å), *b*=16.613 (1) (Å), *c*=5.454 (1) (Å), V = 1564.76 (1) (Å^3), Z=4.

Se identificó que el compuesto 5d cristaliza en el sistema monoclínico; grupo espacial $P2_1/m$ (No. 11); constantes de celda *a*=18.55 (1) (Å), *b*=7.971 (1) (Å), *c*=12.24 (2) (Å), *β*=107.11 (5) (°), V= 1729.51 (1) (Å^3), Z=4.

6 RECOMENDACIONES

Buscar las condiciones de síntesis selectiva para conducir a un producto puro de interés farmacológico.

Realizar pruebas de actividad biológica tanto de los compuestos libres como para el compuesto de coordinación de 3c obtenido.

Evaluar nuevas condiciones de cristalización con el fin de obtener cristales aptos para el estudio estructural por DRX de monocristal.

Incentivar la obtención de productos de interés farmacológico por alternativas de química verde con rendimientos aceptables.

7 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los medios de divulgación implementados para esta investigación fueron:

- Tesis escrita para la Universidad Santo Tomas.
- Publicación del artículo “Synthesis and X-ray diffraction data of dichlorodioxido (4,4-dimethoxycarbonyl-2,2’-bipyridyl) molybdenum(VI)” en la revista Powder Diffraction. indexada en categoría A2 por Publindex – Colciencias.
- Presentación de resultados en la modalidad de poster en el XIV Seminario Latino Americano por Técnicas de Rayos-x 2014 (SARX2014), llevado a cabo en Carlos Paz-Argentina del 3 al 7 de noviembre del año 2014.
- Presentación de resultados en la modalidad de ponencia en el VIII Congreso Internacional de Materiales (CIM), llevado a cabo en Paipa-Colombia del 28 al 30 de octubre del año 2015.
- Se encuentra en evaluación el artículo “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL N^1,N^2-DI(2-HIDROXI)BENCILIDENBENCENO-1,2-DI-IMINA (L1) Y DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Cu(L1)2]” por parte de la revista CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro, indexada en categoría A1 por Publindex – Colciencias.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Abdel-Rahman, L. H.; El-Khatib, R. M.; Nassr, L. a E.; Abu-Dief, A. M.; Lashin, F. E.-D. Design, Characterization, Teratogenicity Testing, Antibacterial, Antifungal and DNA Interaction of Few High Spin Fe(II) Schiff Base Amino Acid Complexes. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *111*, 266–276.

(2) Khoo, T.-J.; Break, M. K. Bin; Crouse, K. a.; Tahir, M. I. M.; Ali, A. M.; Cowley, A. R.; Watkin, D. J.; Tarafder, M. T. H. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Two Schiff Base Ligands and Their nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) Complexes Derived from S-4-Picolyldithiocarbazate and X-Ray Crystal Structure of cadmium(II) Complex Derived from Pyr. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *413*, 68–76.

(3) Mounika, K.; Anupama, B.; Pragathi, J.; Gyanakumari, C. Synthesis, Characterization and Biological Activity of a Schiff Base Derived from 3-Ethoxy Salicylaldehyde and 2-Amino Benzoic Acid and Its Transition Metal Complexes. *J. Sci. Res.* **2010**, *2*, 513–524.

(4) Şenol, C.; Hayvali, Z.; Dal, H.; Hökelek, T. Syntheses, Characterizations and Structures of NO Donor Schiff Base Ligands and nickel(II) and copper(II) Complexes. *J. Mol. Struct.* **2011**, *997*, 53–59.

(5) Thakor, Y. J.; Patel, S. G.; Patel, K. N. Synthesis , Characterization and Biocidal Studies of Ni (II), Cu (II), Dentate and Neutral Bi Dentate Schiff Base. *Der Chem. Sin.* **2011**, *2*, 43–51.

(6) Pereira Franco, L.; Pereira De Góis, E.; Santoni Codonho, B.; Raymundo Pavan, A. L.; De Oliveira Pereira, I.; Marques, M. J.; Tonon De Almeida, E. Palladium(II) Imine Ligands Cyclometallated Complexes with a Potential Leishmanicidal Activity on Leishmania (L.) Amazonensis. *Med. Chem. Res.* **2013**, *22*, 1049–1056.

(7) R. A. Vázquez, O. Coreño, Ma. A. Veloz, V. E. Reyes, M. Martínez, F. Zamora, L. A. Sánchez, G. Aviles, J. H. Cadena, M. I. R. MECANOSÍNTESIS: SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS DE TIPO IMINA. *memorias del V encuentro Particip. la mujer en las ciencias* **2008**, *1*, 8–11.

(8) Kaitner, B.; Zbačnik, M. Solvent-Free Mechanosynthesis of Two Thermochromic Schiff Bases. *Acta Chim. Slov* **2012**, *59*, 670–679.

(9) Gungor, E.; Celen, S.; Azaz, D.; Kara, H. Two Tridentate Schiff Base Ligands and Their Mononuclear Cobalt (III) Complexes: Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antifungal Activities. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *94*, 216–221.

(10) Suresh, R.; Kamalakkannan, D.; Ranganathan, K.; Arulkumaran, R.; Sundararajan, R.; Sakthinathan, S. P.; Vijayakumar, S.; Sathiyamoorthi, K.; Mala, V.; Vanangamudi, G.; et al. Solvent-Free Synthesis, Spectral Correlations and Antimicrobial Activities of Some Aryl Imines. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *101*, 239–248.

(11) J. H. Cadena Franco, M. A.Veloz Rodríguez*, V. E. Reyes Cruz, R. A. V. G.; Alonso, O. C. Comparación Electroquímica de Compuestos Imínicos Quirales Sintetizados Por Dos Diferentes Vías. *memorias del XXV Congr. LA Soc. Mex. ELECTROQUÍMICA* **2010**, 374–387.

(12) Chohan, Z. H.; Sumrra, S. H.; Youssoufi, M. H.; Hadda, T. B. Metal Based Biologically Active Compounds: Design, Synthesis, and Antibacterial/antifungal/cytotoxic Properties of Triazole-Derived Schiff Bases and Their oxovanadium(IV) Complexes. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2739–2747.

(13) Nudelman, N. Química Verde O Sustentable. In *Química Verde o Sustentable*; Santa fé, Argentina, 2004; p 8.

(14) Espinel-Ingroff, A. Mecanismos de Resistencia a Los Antifúngicos: Levaduras Y Hongos Filamentosos. *Rev. Iberoam. Micol.* **2008**, *25*, 101–106.

(15) Cervera, C. [Candidemia and Invasive Candidiasis in the Adult: Clinical Forms and Treatment]. *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin.* **2012**, *30*, 483–491.

(16) Pontón, J.; Quindós, G. Mecanismos de Resistencia a La Terapéutica Antifúngica. *Med. Clin. (Barc).* **2006**, *126*, 56–60.

(17) Carrillo-Muñoz, A. J.; Tur-Tur, C.; Hernández-Molina, J. M.; Santos, P.; Cárdenes, D.; Giusiano, G. Antifungal Agents for Onychomycoses. *Rev. Iberoam. Micol.* **2010**, *27*, 49–56.

(18) Mellado, E.; Cuenca-Estrella, M.; Luis Rodríguez-Tudela, J. Importancia Clínica de Los Mecanismos de Resistencia de Los Hongos Filamentosos a Los Antifúngicos. *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin.* **2002**, *20*, 523–530.

(19) Babu, K.; Amutha, P. The New Cu (II) and Ni (II) Complexes of Schiff Bases : Synthesis , Characterization and Antibacterial Studies. *Der Pharma Chem.* **2014**, *6*, 432–435.

(20) RODRÍGUEZ, L. B. R. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE COMPLEJOS METÁLICOS CON BASES DE SCHIFF QUE CONTIENEN CEFRADINA, UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO DE SUCRE, 2009, p 62.

(21) Keypour, H.; Shayesteh, M.; Sharifi-Rad, A.; Salehzadeh, S.; Khavasi, H.; Valencia, L. Synthesis and Characterization of copper(II) and cobalt(II) Complexes with Two New Potentially Hexadentate Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure Determination of One copper(II) Complex. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3179–3187.

(22) Revenga Parra, M. Síntesis Y Caracterización de Ligandos Hidroxilados de Base de Schiff. Aplicación Al Desarrollo de Sensores Y Biosensores, Universidad Autónoma de Madrid, 2009, p 229.

(23) Guo, Z.; Xing, R.; Liu, S.; Zhong, Z.; Ji, X.; Wanga, L.; Li, P. Antifungal Properties of Schiff Bases of Chitosan, N-Substituted Chitosan and Quaternized Chitosan. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 1329–1332.

(24) FERNÁNDEZ, M. D. L. Á. V. SÍNTESIS, DIVERSIDAD ESTRUCTURAL, PROPIEDADES Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS DE MANGANESO CON DIFERENTES GRUPOS FUNCIONALES, UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA, 2012.

(25) BERMUDEZ-POLONIO, J. *Métodos de Difracción de Rayos-X. Principios Y Aplicaciones*; Ediciones Pirámide, S.A: Madrid, 1981; pp 31–33; 60–61.

(26) SKOOG, D.; WEST, D. *Análisis Instrumental. 6*, Mc Graw Hi.; Mc Graw Hill.: México, 1996; pp 221–267 ; 497–520.

(27) RUBINSON, K.; RUBINSON, J. *Análisis Instrumental*; Prentice Hall: Madrid, 2001; pp 282–330; 446–455; 484–494; 522–525.

(28) Saggiomo, V.; Lüning, U. On the Formation of Imines in Water—a Comparison. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4663–4665.

(29) Li, P.; Niu, M.; Hong, M.; Cheng, S.; Dou, J. Effect of Structure and Composition of nickel(II) Complexes with Salicylidene Schiff Base Ligands on Their DNA/protein Interaction and Cytotoxicity. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *137*, 101–108.

(30) Dong, X.; Li, Y.; Li, Z.; Cui, Y.; Zhu, H. Synthesis, Structures and Urease Inhibition Studies of copper(II) and nickel(II) Complexes with Bidentate N,O-Donor Schiff Base Ligands. In *Journal of Inorganic Biochemistry*; 2012; Vol. 108, pp 22–29.

(31) DONG, C. No Title. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *32*.

(32) LÖUER, D.; BOULTIF, A. No Title. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *24*, 987–993.

(33) Jean, L.; Bochu, B. CHEKCELL: LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray. Experiments, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères.

(34) MIGUELL, A. D.; HUBBARD, C. R.; STALICK, J. K. *NBS*AIDS83: A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation*; 1141; 1991.

(35) Latif, N.; Mishriky, N.; Assad, F. M. Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds XX. Reaction of Hydroxybenzaldehydes with O-Phenylenediamine; Newer Aspects in Benzimidazole Synthesis. **1983**, *1037*, 73–77.

(36) Ghosh, P.; Mandal, A.; Subba, R. Γ-Maghemite-Silica Nanocomposite: A Green Catalyst for Diverse Aromatic N-Heterocycles. *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 146–152.

ANEXOS

Anexo A. Perfil de difracción de rayos-X de polvo compuesto 3c por síntesis convencional

```
         JCPDS - ICDD   ** Edit Aids PC-90 **     Revision pc     90/02/28

     Numerical Analysis Run

 PARAMETERS as INPUT:
      IJOB   =    0           INCODN =    0           IBK    =    0
      IWHO   =    0           IOUT   =    2           IINPUT =    0
      IFRMT  =    0           ITHMX  =    0           ICOL   =    0
      IXCD   =    0           IXPD   =    0           IPHKL  =    0
      IDOLSQ =    0

.....................................................................

              ***  MONOCLINIC ***           ***         ;4/10/24     18:55:00

 0....:....1....:....2....:....3....:....4....:....5....:....6....:....7.
   16.3476  16.5625   5.9689          91.422                              CELL 1
                                                      4E A-               ESDS 2
 P21/a       14B         4                                    1615.62     SG-I 3
 P21/a       14B         4                                    1615.62     SG-F 4
  O                                                                        FLGS 5
 3c                                                                        NAME 6
 T-2     .00   .00  1.00 / 1.00   .00   .00 /  .00  1.00   .00            MATX
 1.00:  1.00   .00   .00 /  .00  1.00   .00 /  .00   .00  1.00            MATX C
   16.348  16.563   5.969  90.00  91.42  90.00  1615.62                   C-IN
    5.969  16.348  16.563  90.00  90.00  91.42  1615.62           34      C-RD D
   16.348  16.563   5.969  90.00  91.42  90.00    .9870   .3604          C-CD E
   35.628 267.244 274.316    .000    .000  -2.421                         DOTM
       1.5406                2                                          PDF1 F
                0.05                                                      PDF2 G
                       ;4/10/24  0  0 pc 90/02/28                        HIST K
 2-THETA(MAX)= 46.81    D(MIN)= 1.939118    LAMBDA =1.5406000
   2 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
```

H0L H = 2n

0K0 K = 2n

				<AUTHOR >			<PROGRAM>				OBS	CALC	DIFF	FINL
N	D calc	D obs	INT	H	K	L	H	K	L		2Theta	2Theta	2Theta	WT
1	11.6329	11.6597	0	-1	1	0C	-1	1	0		7.576	7.593	.017	1.0
2	8.2813	8.2924	0	0	2	0C	0	2	0		10.660	10.674	.014	1.0
3	8.1713	8.1769	0	2	0	0C	2	0	0		10.811	10.819	.008	1.0
4	7.3870	7.3963	0	-1	2	0C	-1	2	0		11.956	11.971	.015	1.0
5	7.3280	7.3237	0	2	1	0C	2	1	0		12.075	12.068	-.007	1.0
6	5.9671	5.9580	0	0	0	1C	0	0	1		14.857	14.834	-.023	1.0
7	5.8165	5.8224	0	-2	2	0C	-2	2	0		15.205	15.221	.016	1.0
8	5.6138						0	1	1			15.773		
9	5.3478	5.3447	0	-1	1	1C	-1	1	1		16.573	16.563	-.010	1.0
10	5.2716						1	1	1			16.804		
11	5.2304	5.2328	0	1	3	0C	1	3	0		16.930	16.938	.008	1.0
12	5.1748	5.1770	0	3	1	0C	3	1	0		17.114	17.121	.007	1.0
13	4.8769	4.8827	0	-2	0	1C	-2	0	1		18.154	18.176	.022	1.0
14	4.8412						0	2	1			18.311		
15	4.7630	4.7704	0	2	0	1C	2	0	1		18.585	18.614	.029	1.0
16	4.6783	4.6786	0	-2	1	1C	-2	1	1	M	18.953	18.954	.001	1.0
17	4.6675						-1	2	1			18.999		
18	4.6166						1	2	1			19.210		
19	4.5775						2	1	1			19.376		
20	4.5746						-2	3	0			19.388		
21	4.5511	4.5546	0	3	2	0C	3	2	0		19.474	19.489	.015	1.0
22	4.2024						-2	2	1			21.124		
23	4.1406						0	4	0			21.443		
24	4.1288	4.1330	0	2	2	1C	2	2	1	M	21.483	21.505	.022	1.0
25	4.0856	4.0871	0	4	0	0C	4	0	0		21.727	21.735	.008	1.0
26	4.0524						0	3	1			21.915		
27	4.0138	4.0134	0	1	4	0C	1	4	0		22.131	22.129	-.002	1.0
28	3.9667	3.9674	0	4	1	0C	4	1	0		22.391	22.395	.004	1.0
29	3.9559						-3	1	1			22.457		
30	3.9489						-1	3	1			22.498		
31	3.9179	3.9189	0	1	3	1C	1	3	1		22.672	22.678	.006	1.0
32	3.8776	3.8805	0	-3	3	0C	-3	3	0		22.899	22.916	.017	1.0
33	3.8646						3	1	1			22.994		
34	3.6935	3.6930	0	-2	4	0C	-2	4	0		24.079	24.075	-.004	1.0
35	3.6640	3.6645	0	4	2	0C	4	2	0		24.269	24.272	.003	1.0

36	3.6554						-3	2	1			24.330			
37	3.6551						-2	3	1			24.332			
38	3.6064	3.6067	0	2	3	1C	2	3	1		24.664	24.666	.002	1.0	
39	3.5831	3.5851	0	3	2	1C	3	2	1		24.815	24.829	.014	1.0	
40	3.4108						-4	0	1			26.104			
41	3.4018	3.4014	0	0	4	1C	0	4	1		26.178	26.175	-.003	1.0	
42	3.3407	3.3420	0	-4	1	1C	-4	1	1	M	26.652	26.662	.010	1.0	
43	3.3399						-1	4	1			26.669			
44	3.3328						4	0	1			26.727			
45	3.3211						1	4	1			26.823			
46	3.2965						3	4	0			27.027			
47	3.2841	3.2841	0	4	3	0C	4	3	0		27.131	27.130	-.001	1.0	
48	3.2780						-3	3	1			27.182			
49	3.2673						4	1	1			27.273			
50	3.2465						-1	5	0			27.451			
51	3.2255						3	3	1			27.633			
52	3.2067						5	1	0			27.799			
53	3.1564	3.1558	0	-2	4	1C	-2	4	1	M	28.256	28.250	-.006	1.0	
54	3.1538						-4	2	1			28.274			
55	3.1249	3.1271	0	2	4	1C	2	4	1		28.521	28.541	.020	1.0	
56	3.0918	3.0936	0	4	2	1C	4	2	1		28.836	28.853	.017	1.0	
57	3.0698						2	5	0			29.064			
58	3.0403	3.0417	0	-5	2	0C	-5	2	0		29.339	29.353	.014	1.0	
59	2.9835	2.9864	0	0	0	2C	0	0	2		29.895	29.925	.030	1.0	
60	2.9363						0	1	2			30.418			
61	2.9082	2.9078	0	-4	4	0C	-4	4	0	M	30.723	30.718	-.005	1.0	
62	2.9039						-3	4	1			30.765			
63	2.9024						-1	1	2			30.782			
64	2.9017						-4	3	1			30.789			
65	2.8962						0	5	1			30.849			
66	2.8778						1	1	2			31.051			
67	2.8673						3	4	1			31.168			
68	2.8577						-1	5	1			31.276			
69	2.8538						-5	1	1			31.320			
70	2.8532						4	3	1			31.326			
71	2.8459						1	5	1			31.409			
72	2.8303						-3	5	0			31.586			
73	2.8252						-2	0	2			31.644			
74	2.8126	2.8135	0	-5	3	0C	-5	3	0		31.779	31.790	.011	1.0	
75	2.8069						0	2	2			31.856			

76	2.7964						5	1	1			31.979		
77	2.7850						-2	1	2			32.113		
78	2.7804						2	0	2			32.168		
79	2.7773						-1	2	2			32.205		
80	2.7604	2.7594	0	0	6	0C	0	6	0	M	32.420	32.407	-.013	1.0
81	2.7557						1	2	2			32.464		
82	2.7421						2	1	2			32.630		
83	2.7402						-2	5	1			32.653		
84	2.7346						-5	2	1			32.722		
85	2.7238						6	0	0			32.856		
86	2.7219						1	6	0			32.879		
87	2.7195						2	5	1			32.909		
88	2.6877						-6	1	0			33.310		
89	2.6840	2.6842	0	5	2	1C	5	2	1	M	33.354	33.357	.003	1.0
90	2.6739						-2	2	2			33.486		
91	2.6358						2	2	2			33.985		
92	2.6326						-4	4	1			34.027		
93	2.6248						0	3	2			34.132		
94	2.6152	2.6167	0	2	6	0C	2	6	0		34.240	34.261	.021	1.0
95	2.6115						-3	1	2			34.311		
96	2.6005						-1	3	2			34.461		
97	2.5963	2.5965	0	4	4	1C	4	4	1		34.515	34.518	.003	1.0
98	2.5874						6	2	0			34.640		
99	2.5827						1	3	2			34.705		
100	2.5731						4	5	0			34.840		
101	2.5701						-3	5	1			34.881		
102	2.5655						-5	4	0			34.945		
103	2.5653						-5	3	1			34.948		
104	2.5587	2.5584	0	3	1	2C	3	1	2		35.046	35.041	-.005	1.0
105	2.5446						3	5	1			35.243		
106	2.5234						5	3	1			35.548		
107	2.5192						-3	2	2			35.609		
108	2.5150						-2	3	2			35.670		
109	2.5053						0	6	1			35.813		
110	2.5014						-6	0	1			35.871		
111	2.4833						2	3	2			36.142		
112	2.4803						-1	6	1			36.187		
113	2.4733						-6	1	1			36.292		
114	2.4725						1	6	1			36.304		
115	2.4718						3	2	2			36.316		

116	2.4623					3	6	0		36.460			
117	2.4549					6	0	1		36.574			
118	2.4427	2.4432	0	-6	3	0C	-6	3	0	36.756	36.764	.008	1.0
119	2.4385					-4	0	2		36.830			
120	2.4284					6	1	1		36.988			
121	2.4206					0	4	2		37.111			
122	2.4125					-4	1	2		37.241			
123	2.4023					-2	6	1		37.405			
124	2.4015					-1	4	2		37.418			
125	2.3945					-6	2	1		37.530			
126	2.3883					2	6	1		37.632			
127	2.3875					1	4	2		37.645			
128	2.3851					-3	3	2		37.685			
129	2.3815					4	0	2		37.744			
130	2.3763					-4	5	1		37.829			
131	2.3737					-5	4	1		37.872			
132	2.3572					4	1	2		38.147			
133	2.3537					6	2	1		38.207			
134	2.3494					4	5	1		38.279			
135	2.3447					3	3	2		38.359			
136	2.3417					1	7	0		38.411			
137	2.3404					5	4	1		38.432			
138	2.3392					-4	2	2		38.453			
139	2.3337					-2	4	2		38.546			
140	2.3266					5	5	0		38.669			
141	2.3118					7	1	0		38.927			
142	2.3083					2	4	2		38.988			
143	2.2887					4	2	2		39.335			
144	2.2873					-4	6	0		39.361			
145	2.2852					-3	6	1		39.398			
146	2.2784					-6	3	1		39.520			
147	2.2756					6	4	0		39.572			
148	2.2727					-2	7	0		39.624			
149	2.2672					3	6	1		39.724			
150	2.2471					7	2	0		40.095			
151	2.2431					6	3	1		40.168			
152	2.2306					-4	3	2		40.405			
153	2.2288					-3	4	2		40.439			
154	2.2169					0	5	2		40.665			
155	2.2113					-5	1	2		40.772			

156	2.2022					-1	5	2		40.949			
157	2.1995					0	7	1		41.002			
158	2.1957					3	4	2		41.075			
159	2.1914					1	5	2		41.160			
160	2.1867					4	3	2		41.252			
161	2.1825					-1	7	1		41.336			
162	2.1807					-5	5	1		41.370			
163	2.1772					1	7	1		41.440			
164	2.1737					-7	1	1		41.509			
165	2.1702					3	7	0		41.580			
166	2.1583					5	1	2		41.821			
167	2.1548					5	5	1		41.891			
168	2.1545					-5	2	2		41.898			
169	2.1503					7	3	0		41.983			
170	2.1496					-2	5	2		41.998			
171	2.1457					-4	6	1		42.076			
172	2.1410					-6	4	1		42.173			
173	2.1380					7	1	1		42.235			
174	2.1296					2	5	2		42.410			
175	2.1288					-2	7	1		42.428			
176	2.1259					4	6	1		42.488			
177	2.1197					-7	2	1		42.619			
178	2.1190					2	7	1		42.633			
179	2.1117	2.1117	0	6	4	1C	6	4	1	42.787	42.788	.001	1.0
180	2.1089					-5	6	0		42.847			
181	2.1053					5	2	2		42.924			
182	2.1039					-6	5	0		42.955			
183	2.1012					-4	4	2		43.013			
184	2.0865					7	2	1		43.330			
185	2.0703					0	8	0		43.687			
186	2.0687					-5	3	2		43.722			
187	2.0667					-3	5	2		43.767			
188	2.0644					4	4	2		43.818			
189	2.0539					1	8	0		44.054			
190	2.0475					4	7	0		44.199			
191	2.0460					-3	7	1		44.233			
192	2.0428					8	0	0		44.305			
193	2.0403					3	5	2		44.364			
194	2.0379					-7	3	1		44.419			
195	2.0369					-6	0	2		44.441			

196	2.0337					-7	4	0		44.516			
197	2.0331					3	7	1		44.530			
198	2.0275					8	1	0		44.659			
199	2.0262					0	6	2		44.688			
200	2.0251					5	3	2		44.714			
201	2.0217					-6	1	2		44.794			
202	2.0150					-1	6	2		44.951			
203	2.0084					7	3	1		45.107			
204	2.0069					2	8	0		45.142			
205	2.0067					1	6	2		45.147			
206	1.9985					-5	6	1		45.343			
207	1.9962					-6	5	1		45.398			
208	1.9890					0	0	3		45.570			
209	1.9872					6	0	2		45.615			
210	1.9834					8	2	0		45.707			
211	1.9785	1.9791	0	5	6	1C	5	6	1 M	45.812	45.827	.015	1.0
212	1.9779					-6	2	2		45.840			
213	1.9748					0	1	3		45.916			
214	1.9744					-2	6	2		45.926			
215	1.9730					6	1	2		45.961			
216	1.9723					6	5	1		45.978			
217	1.9663					-1	1	3		46.126			
218	1.9642					-5	4	2		46.178			
219	1.9638					-4	5	2		46.190			
220	1.9589					2	6	2		46.310			
221	1.9559					0	8	1		46.386			
222	1.9548					1	1	3		46.413			
223	1.9476					-8	0	1		46.597			
224	1.9441					-4	7	1		46.685			
225	1.9439					-1	8	1		46.689			
226	1.9437					-2	0	3		46.695			
227	1.9402					1	8	1		46.784			

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:

ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 227

THEORETICAL RESOLVABLE = 172

UNIQUE OBSERVED LINES = 42

```
    TOTAL LINES INPUT=    42
     NUMBER   INDEXED=    42
     NUMBER UNINDEXED=     0
     NUMBER FLAGGED  =     0

********  FOR  INDEXED  LINES  ********

    AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE =  .007
    # with DIFF > +0.05(2-Theta) =   0
    # with DIFF < -0.05(2-Theta) =   0

     C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) =   1.55

     M(20) =  19.2   (DLIMIT = 3.8639,    # POSSIBLE =  33)
     X(20) =  0

     F(30) =  48.5   (DELTA 2-Theta =    .0111,     # POSSIBLE =  56)
```

Anexo B. Perfil difracción de rayos-X de polvo compuesto 3c obtenido por proceso alternativo de mecanosíntesis

```
         JCPDS - ICDD   ** Edit Aids PC-90 **     Revision pc     90/02/28

     Numerical Analysis Run

 PARAMETERS as INPUT:
     IJOB   =    0          INCODN =    0          IBK    =    0
     IWHO   =    0          IOUT   =    2          IINPUT =    0
     IFRMT  =    0          ITHMX  =    0          ICOL   =    0
     IXCD   =    0          IXPD   =    0          IPHKL  =    0
     IDOLSQ =    1

.........................................................................

              ***  MONOCLINIC ***          ***         :2/ 1/01      4:20:53

 0....:....1....:....2....:....3....:....4....:....5....:....6....:....7.
   17.5777  16.5844   5.9874         111.296                            CELL 1
```

```
                                                    4E A-             ESDS 2
P21/c       14A         4                                  1626.24    SG-I 3
P21/c       14A         4                                  1626.24    SG-F 4
 O                                                                     FLGS 5
3cmecanosintesis                                                      NAME 6
T-2     .00   .00  1.00 / 1.00   .00  1.00 /  .00  1.00   .00           MATX
1.00:  1.00   .00  1.00 /  .00  1.00   .00 /  .00   .00  1.00           MATX C
INV    1.00   .00 -1.00 /  .00  1.00   .00 /  .00   .00  1.00           MATX
  17.578  16.584   5.987  90.00 111.30  90.00  1626.24                  C-IN
   5.987  16.382  16.584  90.00  90.00  91.39  1626.24          34      C-RD D
  16.382  16.584   5.987  90.00  91.39  90.00    .9878   .3610          C-CD E
  35.849 268.378 275.042    .000    .000  -2.374                       DOTM
      1.5406                2                                         PDF1 F
               0.05                                                     PDF2 G
                      :2/ 1/01  0  0 pc 90/02/28                        HIST K
     A          B          C        Alpha      Beta       Gamma      VOLume
RECIPROCAL CELL
 .61060E-01 .60298E-01 .17926E+00   89.99999   68.70399   89.99999 .614916E-03
DIRECT CELL
  17.577700  16.584400   5.987400   90.00000  111.29600   90.00000 .162624E+04
1-THETA ANGLES        THTMX =  20.0  NCYC = 2  TOLMN =  .0250  TOLMX =  .1000
 THEMX =  24.2  DMIN =  1.877390  LAMBDA =1.5406000
  2 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
 H0L      L = 2n
 0K0      K = 2n


     A          B          C        Alpha      Beta       Gamma      VOLUME
RECIPROCAL CELL
 .61060E-01 .60315E-01 .17915E+00    90.0000    68.5845    90.0000.614232E-03
R C STNDRD ERRS
 .14435E-04 .21007E-04 .64063E-04      .0000      .0315      .0000
R C CORRECTIONS
-.59582E-08-.13735E-09-.54790E-08      .0000      .0000      .0000**********
DIRECT CELL
  17.591820  16.579670   5.995859    90.0000   111.4155    90.00001628.051000
D C STNDRD ERRS
    .005450    .005774    .002287      .0000      .0315      .0000    .682202
D C CORRECTIONS
    .000002    .000000    .000000      .0000      .0000      .0000    .000122
```

DIRECT CELL VARIANCE-COVARIANCE MATRIX ROW

.297040E-04	-.367649E-05	.257291E-05	.000000E+00	.194147E-05	.000000E+00	1
-.367649E-05	.333438E-04	-.429199E-05	.000000E+00	.427472E-06	.000000E+00	2
.257291E-05	-.429199E-05	.523107E-05	.000000E+00	.490059E-06	.000000E+00	3
.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	4
.194147E-05	.427472E-06	.490059E-06	.000000E+00	.302129E-06	.000000E+00	5
.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	.000000E+00	6

DIRECT CELL CORRELATION MATRIX ROW

1.000000	-.116820	.206405	.000000	.648076	.000000	1
-.116820	1.000000	-.324980	.000000	.134680	.000000	2
.206405	-.324980	1.000000	.000000	.389814	.000000	3
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	4
.648076	.134680	.389814	.000000	1.000000	.000000	5
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	6

				<AUTHOR >			<PROGRAM>			OBS	CALC	DIFF	FINL
N	D calc	D obs	INT	H	K	L	H	K	L	2Theta	2Theta	2Theta	WT
1	16.3772						1	0	0		5.392		
2	11.6514	11.6260	0	-1	1	0C	-1	1	0	7.598	7.581	-.017	1.0
3	8.2898	8.2893	0	0	2	0C	0	2	0	10.664	10.663	-.001	1.0
4	8.1886						2	0	0		10.796		
5	7.3963	7.3982	0	-1	2	0C	-1	2	0	11.953	11.956	.003	1.0
6	7.3420						-2	1	0		12.045		
7	5.8257	5.8232	0	-2	2	0C	-2	2	0	15.203	15.196	-.007	1.0
8	5.6368	5.6385	0	-1	1	1C	-1	1	1	15.704	15.709	.005	1.0
9	5.4591						3	0	0		16.224		
10	5.3706	5.3585	0	-2	1	1C	-2	1	1	16.530	16.493	-.037	1.0
11	5.2901						0	1	1		16.745		
12	5.2364						1	3	0		16.918		
13	5.1852	5.1800	0	3	1	0C	3	1	0	17.104	17.087	-.017	1.0
14	4.8572						-1	2	1		18.250		
15	4.6972						-3	1	1		18.877		
16	4.6838						-2	2	1		18.932		
17	4.6301	4.6252	0	0	2	1C	0	2	1	19.174	19.153	-.021	1.0
18	4.5908						1	1	1		19.319		
19	4.5809						2	3	0		19.361		
20	4.5593	4.5620	0	-3	2	0C	-3	2	0	19.442	19.454	.012	1.0
21	4.2169						-3	2	1		21.051		

22	4.1449						0	4	0			21.420		
23	4.1393	4.1370	0	1	2	1C	1	2	1	M	21.462	21.450	-.012	1.0
24	4.0943						4	0	0			21.688		
25	4.0630						-1	3	1			21.857		
26	4.0182						1	4	0			22.104		
27	3.9749						4	1	0			22.348		
28	3.9705						-4	1	1			22.374		
29	3.9599						-2	3	1			22.434		
30	3.9273						0	3	1			22.623		
31	3.8838	3.8849	0	-3	3	0C	-3	3	0		22.873	22.879	.006	1.0
32	3.8743						2	1	1			22.937		
33	3.6981						-2	4	0			24.045		
34	3.6710						-4	2	0			24.225		
35	3.6675	3.6667	0	-4	2	1C	-4	2	1	M	24.254	24.249	-.005	1.0
36	3.6655						-3	3	1			24.262		
37	3.6143						1	3	1			24.611		
38	3.5913	3.5932	0	2	2	1C	2	2	1		24.758	24.772	.014	1.0
39	3.4092	3.4079	0	-1	4	1C	-1	4	1		26.127	26.118	-.009	1.0
40	3.3520						-5	1	1			26.571		
41	3.3475	3.3442	0	-2	4	1C	-2	4	1	M	26.634	26.607	-.027	1.0
42	3.3278						0	4	1			26.768		
43	3.3012						-3	4	0			26.988		
44	3.2899						-4	3	0			27.082		
45	3.2873	3.2878	0	-4	3	1C	-4	3	1	M	27.100	27.104	.004	1.0
46	3.2754						5	0	0			27.204		
47	3.2747						3	1	1			27.210		
48	3.2500						1	5	0			27.421		
49	3.2321						2	3	1			27.576		
50	3.2133	3.2132	0	5	1	0C	5	1	0		27.741	27.740	-.001	1.0
51	3.1640						-3	4	1			28.181		
52	3.1636						-5	2	1			28.185		
53	3.1308	3.1306	0	1	4	1C	1	4	1		28.488	28.486	-.002	1.0
54	3.0984	3.0980	0	3	2	1C	3	2	1		28.795	28.791	-.004	1.0
55	3.0735						2	5	0			29.029		
56	3.0463						5	2	0			29.294		
57	2.9969	2.9986	0	-2	0	2C	-2	0	2		29.771	29.788	.017	1.0
58	2.9617						-3	0	2			30.151		
59	2.9491						-2	1	2			30.282		
60	2.9344						-1	0	2			30.437		
61	2.9155						-3	1	2			30.640		

62	2.9128						-4	4	0			30.669			
63	2.9111						-4	4	1			30.687			
64	2.9098	2.9089	0	-5	3	1C	-5	3	1	M	30.711	30.701	-.010	1.0	
65	2.9015						-1	5	1			30.791			
66	2.8895						-1	1	2			30.922			
67	2.8725	2.8738	0	2	4	1C	2	4	1		31.096	31.110	.014	1.0	
68	2.8632						-2	5	1			31.213			
69	2.8627						-6	1	1			31.219			
70	2.8588						3	3	1			31.263			
71	2.8508						0	5	1			31.352			
72	2.8383						-4	0	2			31.494			
73	2.8341						-3	5	0			31.543			
74	2.8184						-2	2	2			31.723			
75	2.8177	2.8156	0	-5	3	0C	-5	3	0	M	31.755	31.730	-.025	1.0	
76	2.8023						4	1	1			31.910			
77	2.7976						-4	1	2			31.964			
78	2.7909						0	0	2			32.043			
79	2.7890						-3	2	2			32.066			
80	2.7662						-1	2	2			32.337			
81	2.7633	2.7636	0	0	6	0C	0	6	0	M	32.369	32.373	.004	1.0	
82	2.7522						0	1	2			32.506			
83	2.7458						-3	5	1			32.584			
84	2.7427						-6	2	1			32.623			
85	2.7295	2.7293	0	6	0	0C	6	0	0		32.787	32.784	-.003	1.0	
86	2.7248						1	6	0			32.843			
87	2.7241						1	5	1			32.852			
88	2.6933						6	1	0			33.238			
89	2.6894	2.6904	0	4	2	1C	4	2	1	M	33.275	33.287	.012	1.0	
90	2.6853						-4	2	2			33.340			
91	2.6565						-5	0	2			33.712			
92	2.6451						0	2	2			33.862			
93	2.6392						-5	4	1			33.940			
94	2.6345						-2	3	2			34.002			
95	2.6230						-5	1	2			34.156			
96	2.6182						2	6	0			34.220			
97	2.6105						-3	3	2			34.325			
98	2.6009	2.6022	0	3	4	1C	3	4	1	M	34.437	34.454	.017	1.0	
99	2.5986						1	0	2			34.486			
100	2.5926						6	2	0			34.569			
101	2.5917						-1	3	2			34.581			

102	2.5768						-4	5	0			34.787			
103	2.5756						-4	5	1			34.804			
104	2.5723						-6	3	1			34.850			
105	2.5699	2.5706	0	-5	4	0C	-5	4	0	M	34.874	34.884	.010	1.0	
106	2.5673						1	1	2			34.921			
107	2.5488						2	5	1			35.182			
108	2.5298						-5	2	2			35.456			
109	2.5283						4	3	1			35.477			
110	2.5248						-4	3	2			35.527			
111	2.5094	2.5097	0	-1	6	1C	-1	6	1		35.749	35.752	.003	1.0	
112	2.4913						0	3	2			36.022			
113	2.4846						-2	6	1			36.123			
114	2.4807						-7	1	1			36.181			
115	2.4797						1	2	2			36.197			
116	2.4764						0	6	1			36.245			
117	2.4654						-3	6	0			36.413			
118	2.4489						-6	0	2			36.667			
119	2.4473	2.4474	0	-6	3	0C	-6	3	0	M	36.690	36.692	.002	1.0	
120	2.4334						5	1	1			36.910			
121	2.4286						-2	4	2			36.985			
122	2.4227						-6	1	2			37.079			
123	2.4097						-3	4	2			37.285			
124	2.4067						-3	6	1			37.334			
125	2.4013						-7	2	1			37.420			
126	2.3950						-1	4	2			37.523			
127	2.3942						-5	3	2			37.535			
128	2.3920						1	6	1			37.572			
129	2.3888						2	0	2			37.624			
130	2.3816	2.3817	0	-5	5	1C	-5	5	1	M	37.740	37.743	.003	1.0	
131	2.3797						-6	4	1			37.774			
132	2.3644						2	1	2			38.028			
133	2.3584						5	2	1			38.128			
134	2.3534						3	5	1			38.212			
135	2.3516						1	3	2			38.241			
136	2.3486	2.3492	0	-6	2	2C	-6	2	2	M	38.282	38.293	.011	1.0	
137	2.3446						4	4	1			38.360			
138	2.3441						1	7	0			38.369			
139	2.3419						-4	4	2			38.407			
140	2.3396						7	0	0			38.446			
141	2.3303						5	5	0			38.606			

142	2.3167						7	1	0			38.842			
143	2.3150						0	4	2			38.870			
144	2.2954						2	2	2			39.217			
145	2.2904						4	6	0			39.305			
146	2.2896						-4	6	1			39.320			
147	2.2845	2.2853	0	-7	3	1C	-7	3	1		39.397	39.411	.014	1.0	
148	2.2796						-6	4	0			39.498			
149	2.2753						2	7	0			39.578			
150	2.2707						2	6	1			39.661			
151	2.2516						7	2	0			40.010			
152	2.2474						5	3	1			40.089			
153	2.2404						-7	0	2			40.221			
154	2.2390						-6	3	2			40.247			
155	2.2366						-5	4	2			40.292			
156	2.2234						-2	5	2			40.541			
157	2.2202						-7	1	2			40.602			
158	2.2089						-3	5	2			40.819			
159	2.2028						-1	7	1			40.937			
160	2.2017						1	4	2			40.958			
161	2.1975						-1	5	2			41.040			
162	2.1927						2	3	2			41.134			
163	2.1859						-2	7	1			41.268			
164	2.1857						-6	5	1			41.273			
165	2.1829	2.1833	0	3	0	2C	3	0	2	M	41.320	41.327	.007	1.0	
166	2.1804						0	7	1			41.377			
167	2.1799						-8	1	1			41.387			
168	2.1728						3	7	0			41.527			
169	2.1642						3	1	2			41.701			
170	2.1628						-7	2	2			41.730			
171	2.1584						4	5	1			41.818			
172	2.1563						-4	5	2			41.861			
173	2.1545						7	3	0			41.897			
174	2.1500						-5	6	1			41.988			
175	2.1463						-7	4	1			42.064			
176	2.1423						6	1	1			42.146			
177	2.1353						0	5	2			42.292			
178	2.1323						-3	7	1			42.355			
179	2.1292						3	6	1			42.419			
180	2.1255						-8	2	1			42.497			
181	2.1221						1	7	1			42.569			

182	2.1155	2.1151	0	5	4	1C	5	4	1		42.716	42.708	-.008	1.0
183	2.1121						-5	6	0			42.780		
184	2.1109						3	2	2			42.804		
185	2.1084						-6	4	2			42.857		
186	2.1074						-6	5	0			42.879		
187	2.0906						6	2	1			43.241		
188	2.0762						-7	3	2			43.555		
189	2.0732						-5	5	2			43.622		
190	2.0725	2.0716	0	0	8	0C	0	8	0	M	43.657	43.639	-.018	1.0
191	2.0697						2	4	2			43.701		
192	2.0561						1	8	0			44.005		
193	2.0502						4	7	0			44.138		
194	2.0496						-4	7	1			44.152		
195	2.0472						8	0	0			44.207		
196	2.0454						1	5	2			44.247		
197	2.0447						-8	0	2			44.262		
198	2.0432						-8	3	1			44.297		
199	2.0374						-7	4	0			44.429		
200	2.0360						2	7	1			44.462		
201	2.0317						8	1	0			44.560		
202	2.0315						-2	6	2			44.565		
203	2.0302						3	3	2			44.595		
204	2.0294						-8	1	2			44.615		
205	2.0204						-3	6	2			44.823		
206	2.0122						6	3	1			45.017		
207	2.0117						-1	6	2			45.028		
208	2.0091						2	8	0			45.089		
209	2.0026						-6	6	1			45.244		
210	2.0007						-7	5	1			45.288		
211	1.9923						4	0	2			45.491		
212	1.9875						8	2	0			45.608		
213	1.9852						-8	2	2			45.662		
214	1.9836						-3	1	3			45.702		
215	1.9816	1.9808	0	4	6	1C	4	6	1	M	45.769	45.751	-.018	1.0
216	1.9799						-4	6	2			45.791		
217	1.9781						4	1	2			45.837		
218	1.9757						5	5	1			45.895		
219	1.9753						-4	1	3			45.904		
220	1.9709						-7	4	2			46.013		
221	1.9699						-6	5	2			46.037		

222	1.9636					0	6	2		46.193			
223	1.9631					-2	1	3		46.206			
224	1.9587					-1	8	1		46.317			
225	1.9477					-5	7	1		46.594			
226	1.9468					-2	8	1		46.617			
227	1.9429					0	8	1		46.716			
228	1.9425					-8	4	1		46.725			
229	1.9423					-3	2	3		46.730			
230	1.9419					-6	6	0		46.741			
231	1.9395					-9	1	1		46.802			
232	1.9394	1.9394	0	-5	1	3C -5	1	3	M	46.804	46.806	.002	1.0
233	1.9382					2	5	2		46.835			
234	1.9375					-3	8	0		46.852			
235	1.9371					4	2	2		46.863			
236	1.9346					-4	2	3		46.929			
237	1.9321					3	7	1		46.991			
238	1.9314					3	4	2		47.010			
239	1.9231					-2	2	3		47.225			
240	1.9197					-8	3	0		47.314			
241	1.9193					-5	7	0		47.324			
242	1.9177					-8	3	2		47.367			
243	1.9165					-1	1	3		47.398			
244	1.9158					6	4	1		47.416			
245	1.9151	1.9146	0	-5	6	2C -5	6	2	M	47.448	47.436	-.012	1.0
246	1.9117					-7	5	0		47.525			
247	1.9092					7	1	1		47.590			
248	1.9086					-3	8	1		47.605			
249	1.9013					1	8	1		47.801			
250	1.9009					-9	2	1		47.811			
251	1.9007					-5	2	3		47.815			
252	1.8930					1	6	2		48.022			
253	1.8792					-1	2	3		48.398			

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:

ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 253

THEORETICAL RESOLVABLE = 165

UNIQUE OBSERVED LINES = 39

```
    TOTAL LINES INPUT=    39
     NUMBER   INDEXED=    39
     NUMBER UNINDEXED=     0
     NUMBER FLAGGED  =     0

********  FOR  INDEXED  LINES  ********

    AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = -.002
    # with DIFF > +0.05(2-Theta) =   0
    # with DIFF < -0.05(2-Theta) =   0

     C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) =    .15
     M(20) =  17.4   (DLIMIT = 2.9888,    # POSSIBLE =  57)
     X(20) =  0
     F(30) =  23.6   (DELTA 2-Theta =    .0107,     # POSSIBLE = 119)
```

Anexo C. Perfil difracción de rayos-X de polvo compuesto 3d obtenido por síntesis convencional

```
         JCPDS - ICDD   ** Edit Aids PC-90 **     Revision pc     90/02/28

     Numerical Analysis Run

PARAMETERS as INPUT:
     IJOB   =    0          INCODN =    0          IBK    =    0
     IWHO   =    0          IOUT   =    2          IINPUT =    0
     IFRMT  =    0          ITHMX  =    0          ICOL   =    0
     IXCD   =    0          IXPD   =    0          IPHKL  =    0
     IDOLSQ =    1

.....................................................................

             ***  MONOCLINIC ***           ***         :2/ 1/01      0:57:51

0....:....1....:....2....:....3....:....4....:....5....:....6....:....7.
  15.1119  12.7165   6.0862          90.886                              CELL 1
                                                  5E A-                  ESDS 2
P2/m        10       2.39                                  1169.45     SG-I 3
P2/m        10       2.39                                  1169.45     SG-F 4
```

```
 O                                                                    FLGS 5
3d                                                                    NAME 6
T-2     .00   .00  1.00 /  .00 -1.00   .00 / 1.00   .00   .00        MATX
1.00:  1.00   .00   .00 /  .00  1.00   .00 /  .00   .00  1.00        MATX C
  15.112  12.717   6.086  90.00  90.89  90.00  1169.45                C-IN
   6.086  12.717  15.112  90.00  90.89  90.00  1169.45          33    C-RD D
  15.112  12.717   6.086  90.00  90.89  90.00   1.1884   .4786       C-CD E
  37.042 161.709 228.370    .000  -1.422    .000                     DOTM
      1.5406                2                                       PDF1 F
               0.05                                                 PDF2 G
                      :2/ 1/01  0  0 pc 90/02/28                     HIST K
     A          B          C        Alpha      Beta       Gamma      VOLume
RECIPROCAL CELL
 .66181E-01 .78638E-01 .16433E+00   89.99999   89.11399   89.99999 .855104E-03
DIRECT CELL
  15.111900  12.716500   6.086200   90.00000   90.88600   90.00000 .116945E+04
1-THETA ANGLES        THTMX =  20.0  NCYC = 2  TOLMN =  .0250  TOLMX =  .1000
 THEMX =  26.5  DMIN =  1.727308  LAMBDA =1.5406000
  0 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested

     A          B          C        Alpha      Beta       Gamma      VOLUME
RECIPROCAL CELL
 .66268E-01 .78694E-01 .16440E+00    90.0000    89.1839    90.0000.857232E-03
R C STNDRD ERRS
 .18213E-04 .22333E-04 .43329E-04      .0000      .0234      .0000
R C CORRECTIONS
 .83993E-10-.42719E-09 .58445E-08      .0000      .0000      .0000.000000E+00
DIRECT CELL
  15.091680  12.707520   6.083417    90.0000    90.8161    90.00001166.546000
D C STNDRD ERRS
    .004168    .003606    .001615      .0000      .0234      .0000    .399579
D C CORRECTIONS
    .000000    .000000    .000000      .0000      .0000      .0000    .000000

DIRECT CELL VARIANCE-COVARIANCE MATRIX                                ROW
 .173756E-04-.211591E-05-.158683E-05 .000000E+00 .418498E-06 .000000E+00     1
-.211591E-05 .130053E-04-.201544E-05 .000000E+00-.268823E-06 .000000E+00     2
-.158683E-05-.201544E-05 .260942E-05 .000000E+00 .230374E-06 .000000E+00     3
 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00     4
 .418498E-06-.268823E-06 .230374E-06 .000000E+00 .166885E-06 .000000E+00     5
```

.000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 6

DIRECT CELL CORRELATION MATRIX ROW

1.000000	-.140756	-.235661	.000000	.245762	.000000	1
-.140756	1.000000	-.345970	.000000	-.182473	.000000	2
-.235661	-.345970	1.000000	.000000	.349102	.000000	3
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	4
.245762	-.182473	.349102	.000000	1.000000	.000000	5
.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	.000000	6

				<AUTHOR >			<PROGRAM>				OBS	CALC	DIFF	FINL
N	D calc	D obs	INT	H	K	L	H	K	L		2Theta	2Theta	2Theta	WT
1	15.0901						1	0	0			5.852		
2	12.7075	12.7012	0	0	1	0C	0	1	0		6.954	6.951	-.003	1.0
3	9.7201						1	1	0			9.091		
4	7.5451	7.5569	0	2	0	0C	2	0	0		11.701	11.719	.018	1.0
5	6.4877						2	1	0			13.638		
6	6.3538	6.3487	0	0	2	0C	0	2	0		13.938	13.927	-.011	1.0
7	6.0828						0	0	1			14.550		
8	5.8558						1	2	0			15.118		
9	5.6698						-1	0	1			15.617		
10	5.6140						1	0	1			15.773		
11	5.4866						0	1	1			16.142		
12	5.1778						-1	1	1			17.111		
13	5.1352						1	1	1			17.254		
14	5.0300						3	0	0			17.618		
15	4.8601	4.8588	0	2	2	0C	2	2	0		18.244	18.239	-.005	1.0
16	4.7688						-2	0	1			18.591		
17	4.7029	4.7007	0	2	0	1C	2	0	1		18.863	18.854	-.009	1.0
18	4.6770						-3	1	0			18.960		
19	4.4648	4.4701	0	-2	1	1C	-2	1	1		19.846	19.870	.024	1.0
20	4.4106	4.4074	0	2	1	1C	2	1	1		20.131	20.117	-.014	1.0
21	4.3939						0	2	1			20.194		
22	4.2358	4.2351	0	0	3	0C	0	3	0	M	20.959	20.955	-.004	1.0
23	4.2304						-1	2	1			20.983		
24	4.2071						1	2	1			21.100		
25	4.0782						1	3	0			21.775		
26	3.9438						-3	2	0			22.527		
27	3.9038						-3	0	1			22.761		
28	3.8495	3.8477	0	3	0	1C	3	0	1		23.097	23.086	-.011	1.0

29	3.8141						-2	2	1			23.304		
30	3.7801	3.7793	0	2	2	1C	2	2	1	M	23.521	23.516	-.005	1.0
31	3.7725						4	0	0			23.564		
32	3.7317						-3	1	1			23.826		
33	3.6936	3.6946	0	-2	3	0C	-2	3	0		24.068	24.075	.007	1.0
34	3.6842						3	1	1			24.137		
35	3.6165	3.6206	0	-4	1	0C	-4	1	0		24.568	24.596	.028	1.0
36	3.4761	3.4721	0	0	3	1C	0	3	1		25.636	25.606	-.030	1.0
37	3.3934						-1	3	1			26.241		
38	3.3813	3.3826	0	1	3	1C	1	3	1		26.326	26.336	.010	1.0
39	3.3261						-3	2	1			26.781		
40	3.2924						3	2	1			27.061		
41	3.2438						4	2	0			27.474		
42	3.2400						3	3	0			27.507		
43	3.2267	3.2242	0	-4	0	1C	-4	0	1		27.645	27.623	-.022	1.0
44	3.1857						4	0	1			27.985		
45	3.1769						0	4	0			28.065		
46	3.1669						-2	3	1			28.155		
47	3.1474	3.1463	0	2	3	1C	2	3	1		28.343	28.333	-.010	1.0
48	3.1274						-4	1	1			28.518		
49	3.1087						1	4	0			28.693		
50	3.0901	3.0907	0	4	1	1C	4	1	1		28.864	28.870	.006	1.0
51	3.0414						0	0	2			29.342		
52	3.0180						5	0	0			29.575		
53	2.9897						-1	0	2			29.861		
54	2.9733	2.9750	0	1	0	2C	1	0	2		30.013	30.031	.018	1.0
55	2.9579						0	1	2			30.191		
56	2.9364	2.9364	0	-5	1	0C	-5	1	0		30.416	30.417	.001	1.0
57	2.9279						2	4	0			30.507		
58	2.9102						-1	1	2			30.697		
59	2.8951	2.8967	0	1	1	2C	1	1	2		30.844	30.861	.017	1.0
60	2.8769						-4	2	1			31.061		
61	2.8706						-3	3	1			31.131		
62	2.8488						3	3	1			31.375		
63	2.8478						4	2	1			31.386		
64	2.8349						-2	0	2			31.534		
65	2.8172	2.8173	0	4	3	0C	4	3	0	M	31.735	31.737	.002	1.0
66	2.8160						0	4	1			31.751		
67	2.8070						2	0	2			31.855		
68	2.7715						-1	4	1			32.275		

69	2.7669						-2	1	2		32.330			
70	2.7649						1	4	1		32.353			
71	2.7433						0	2	2		32.615			
72	2.7409	2.7385	0	2	1	2C	2	1	2	M	32.674	32.644	-.030	1.0
73	2.7261						-5	2	0			32.826		
74	2.7190						-5	0	1			32.915		
75	2.7052	2.7048	0	-1	2	2C	-1	2	2		33.093	33.088	-.005	1.0
76	2.6930						1	2	2			33.242		
77	2.6883						5	0	1			33.301		
78	2.6860						3	4	0			33.331		
79	2.6588						-5	1	1			33.682		
80	2.6439						-2	4	1			33.877		
81	2.6325						2	4	1			34.028		
82	2.6301						5	1	1			34.060		
83	2.6192	2.6199	0	-3	0	2C	-3	0	2		34.198	34.207	.009	1.0
84	2.5889						-2	2	2			34.620		
85	2.5864						3	0	2			34.655		
86	2.5676						2	2	2			34.916		
87	2.5668						-4	3	1			34.928		
88	2.5653						-3	1	2			34.949		
89	2.5460	2.5465	0	4	3	1C	4	3	1		35.215	35.222	.007	1.0
90	2.5415						0	5	0			35.286		
91	2.5344						3	1	2			35.388		
92	2.5150	2.5175	0	6	0	0C	6	0	0		35.634	35.670	.036	1.0
93	2.5062						1	5	0			35.800		
94	2.4997						-5	2	1			35.896		
95	2.4758						5	2	1			36.254		
96	2.4705						0	3	2			36.335		
97	2.4672	2.4688	0	6	1	0C	6	1	0	M	36.361	36.386	.025	1.0
98	2.4641						-3	4	1			36.434		
99	2.4579						-5	3	0			36.527		
100	2.4502						3	4	1			36.646		
101	2.4426						-1	3	2			36.766		
102	2.4336	2.4353	0	1	3	2C	1	3	2		36.880	36.906	.026	1.0
103	2.4300						4	4	0			36.962		
104	2.4215						-3	2	2			37.097		
105	2.4085						2	5	0			37.304		
106	2.3955						3	2	2			37.515		
107	2.3844						-4	0	2			37.696		
108	2.3559						-2	3	2			38.169		

109	2.3515	2.3513	0	4	0	2C	4	0	2		38.247	38.244	-.003	1.0
110	2.3450						0	5	1			38.353		
111	2.3435						-4	1	2			38.379		
112	2.3399						2	3	2			38.441		
113	2.3385						-6	2	0			38.465		
114	2.3360						-6	0	1			38.508		
115	2.3192						-1	5	1			38.798		
116	2.3153						1	5	1			38.865		
117	2.3126						6	0	1			38.913		
118	2.3122	2.3112	0	4	1	2C	4	1	2	M	38.938	38.920	-.018	1.0
119	2.2975						-6	1	1			39.179		
120	2.2882						-5	3	1			39.345		
121	2.2752						6	1	1			39.578		
122	2.2698						5	3	1			39.677		
123	2.2684						-3	5	0			39.703		
124	2.2638						-4	4	1			39.787		
125	2.2495						4	4	1			40.050		
126	2.2429	2.2443	0	-2	5	1C	-2	5	1		40.147	40.174	.027	1.0
127	2.2359						2	5	1			40.304		
128	2.2324						-4	2	2			40.370		
129	2.2277						-3	3	2			40.459		
130	2.2074						3	3	2			40.848		
131	2.2053						4	2	2			40.889		
132	2.1969	2.1951	0	0	4	2C	0	4	2		41.087	41.051	-.036	1.0
133	2.1925						-6	2	1			41.138		
134	2.1881						5	4	0			41.225		
135	2.1772	2.1785	0	-1	4	2C	-1	4	2		41.414	41.440	.026	1.0
136	2.1731						6	2	1			41.522		
137	2.1708						1	4	2			41.567		
138	2.1626	2.1606	0	6	3	0C	6	3	0		41.774	41.734	-.040	1.0
139	2.1577						-5	0	2			41.832		
140	2.1557						7	0	0			41.872		
141	2.1299						-3	5	1			42.404		
142	2.1273						-5	1	2			42.460		
143	2.1272						5	0	2			42.461		
144	2.1254						7	1	0			42.499		
145	2.1210						3	5	1			42.592		
146	2.1179	2.1185	0	0	6	0C	0	6	0		42.643	42.656	.013	1.0
147	2.1152						-2	4	2			42.714		
148	2.1078						-4	5	0			42.871		

149	2.1035						2	4	2			42.962		
150	2.0980	2.0982	0	5	1	2C	5	1	2	M	43.077	43.081	.004	1.0
151	2.0974						1	6	0			43.095		
152	2.0778						-4	3	2			43.520		
153	2.0657						-5	4	1			43.789		
154	2.0559	2.0558	0	4	3	2C	4	3	2		44.012	44.009	-.003	1.0
155	2.0522						5	4	1			44.093		
156	2.0455						-6	3	1			44.243		
157	2.0431						-5	2	2			44.299		
158	2.0414						7	2	0			44.337		
159	2.0411						-7	0	1			44.345		
160	2.0391						2	6	0			44.390		
161	2.0298						6	3	1			44.605		
162	2.0276	2.0281	0	0	0	3C	0	0	3	M	44.645	44.656	.011	1.0
163	2.0229						7	0	1			44.766		
164	2.0209						-3	4	2			44.812		
165	2.0171						5	2	2			44.900		
166	2.0153						-7	1	1			44.944		
167	2.0133						-1	0	3			44.990		
168	2.0058						1	0	3			45.168		
169	2.0057						3	4	2			45.170		
170	2.0023						0	1	3			45.252		
171	2.0001						0	6	1			45.303		
172	1.9977						7	1	1			45.361		
173	1.9965						-4	5	1			45.389		
174	1.9885						-1	1	3			45.582		
175	1.9867						4	5	1			45.626		
176	1.9840						-1	6	1			45.692		
177	1.9816						1	6	1			45.751		
178	1.9812	1.9808	0	1	1	3C	1	1	3	M	45.770	45.759	-.011	1.0
179	1.9719						-6	4	0			45.989		
180	1.9652						-2	0	3			46.155		
181	1.9519						3	6	0			46.486		
182	1.9519						-6	0	2			46.488		
183	1.9512						2	0	3			46.505		
184	1.9502						0	5	2			46.529		
185	1.9440						-5	5	0			46.687		
186	1.9433						-7	2	1			46.706		
187	1.9421						-2	1	3			46.736		
188	1.9364						-1	5	2			46.882		

189	1.9356						-2	6	1			46.902			
190	1.9319						1	5	2			46.997			
191	1.9316						0	2	3			47.004			
192	1.9311	1.9306	0	2	6	1C	2	6	1	M	47.031	47.017	-.014	1.0	
193	1.9293						-6	1	2			47.065			
194	1.9286						2	1	3			47.083			
195	1.9275						7	2	1			47.110			
196	1.9248	1.9246	0	6	0	2C	6	0	2		47.187	47.182	-.005	1.0	
197	1.9226						-5	3	2			47.237			
198	1.9212						-7	3	0			47.274			
199	1.9193						-1	2	3			47.325			
200	1.9127						1	2	3			47.497			
201	1.9070	1.9057	0	-4	4	2C	-4	4	2		47.683	47.648	-.035	1.0	
202	1.9031						6	1	2			47.753			
203	1.9009						5	3	2			47.810			
204	1.8924						-2	5	2			48.040			
205	1.8900						4	4	2			48.103			
206	1.8899						-3	0	3			48.106			
207	1.8863						8	0	0			48.205			
208	1.8840	1.8837	0	2	5	2C	2	5	2	M	48.276	48.267	-.009	1.0	
209	1.8820						-6	4	1			48.322			
210	1.8774						-2	2	3			48.447			
211	1.8713						3	0	3			48.614			
212	1.8697	1.8703	0	6	4	1C	6	4	1	M	48.642	48.661	.019	1.0	
213	1.8694						-3	1	3			48.669			
214	1.8658						-6	2	2			48.767			
215	1.8658						8	1	0			48.768			
216	1.8652						2	2	3			48.785			
217	1.8616						-3	6	1			48.886			
218	1.8567	1.8566	0	-5	5	1C	-5	5	1	M	49.027	49.023	-.004	1.0	
219	1.8556						3	6	1			49.053			
220	1.8514						3	1	3			49.173			
221	1.8468	1.8470	0	5	5	1C	5	5	1	M	49.298	49.302	.004	1.0	
222	1.8468						-4	6	0			49.304			
223	1.8421						6	2	2			49.437			
224	1.8387						-7	3	1			49.534			
225	1.8289						0	3	3			49.819			
226	1.8254						7	3	1			49.921			
227	1.8240						-3	5	2			49.963			
228	1.8184						-1	3	3			50.127			

229	1.8154						0	7	0			50.216		
230	1.8128						1	3	3			50.291		
231	1.8128	1.8123	0	3	5	2C	3	5	2	M	50.305	50.292	-.013	1.0
232	1.8115						-3	2	3			50.331		
233	1.8089						-8	0	1			50.406		
234	1.8083						-8	2	0			50.426		
235	1.8024						1	7	0			50.603		
236	1.7967						-4	0	3			50.774		
237	1.7951						3	2	3			50.822		
238	1.7944	1.7932	0	8	0	1C	8	0	1	M	50.880	50.843	-.037	1.0
239	1.7909						-8	1	1			50.951		
240	1.7877						-6	5	0			51.049		
241	1.7849						-5	4	2			51.133		
242	1.7838						-7	4	0			51.167		
243	1.7827	1.7831	0	-2	3	3C	-2	3	3	M	51.189	51.203	.014	1.0
244	1.7790						-4	1	3			51.316		
245	1.7768						8	1	1			51.384		
246	1.7755						4	0	3			51.425		
247	1.7727						-6	3	2			51.510		
248	1.7722						2	3	3			51.527		
249	1.7707						-7	0	2			51.574		
250	1.7706						-4	6	1			51.578		
251	1.7675						5	4	2			51.673		
252	1.7650						2	7	0			51.753		
253	1.7637						4	6	1			51.793		
254	1.7584	1.7582	0	4	1	3C	4	1	3		51.969	51.962	-.007	1.0
255	1.7537						-7	1	2			52.110		
256	1.7523						6	3	2			52.155		
257	1.7470						7	0	2			52.325		
258	1.7398						-8	2	1			52.559		
259	1.7395						0	7	1			52.568		
260	1.7389						-4	5	2			52.588		
261	1.7380						0	6	2			52.617		
262	1.7336						-5	6	0			52.760		
263	1.7308						7	1	2			52.855		
264	1.7289						-1	7	1			52.916		
265	1.7289						-4	2	3			52.916		
266	1.7282						-1	6	2			52.939		
267	1.7273						1	7	1			52.969		
268	1.7269						8	2	1			52.983		

```
269  1.7259                          -3   3   3           53.015

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:
 ESTIMATED RESOLUTION =   .050 deg 2-Theta

    THEORETICAL # of LINES = 269
    THEORETICAL RESOLVABLE = 193
     UNIQUE OBSERVED LINES =  50

    TOTAL LINES INPUT=    50
     NUMBER   INDEXED=    50
     NUMBER UNINDEXED=     0
     NUMBER FLAGGED  =     0

********  FOR  INDEXED  LINES  ********

    AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = -.001
    # with DIFF > +0.05(2-Theta) =   0
    # with DIFF < -0.05(2-Theta) =   0

     C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) =  -1.78
     M(20) =  13.9   (DLIMIT = 2.8875,    # POSSIBLE =  59)
     X(20) =  0
     F(30) =  18.4   (DELTA 2-Theta =    .0138,     # POSSIBLE = 118)
```

Anexo D. Perfil difracción de rayos-X de polvo compuesto 5c

```
         JCPDS - ICDD   ** Edit Aids PC-90 **     Revision pc     90/02/28

     Numerical Analysis Run

PARAMETERS as INPUT:
     IJOB   =    0          INCODN =    0          IBK    =    0
     IWHO   =    0          IOUT   =    2          IINPUT =    0
     IFRMT  =    0          ITHMX  =    0          ICOL   =    0
     IXCD   =    0          IXPD   =    0          IPHKL  =    0
     IDOLSQ =    0
```

.....

```
            *** ORTHORHOMBIC***          ***         :2/ 1/01      5:17:38


** ERROR  >==>
 CRYSTAL DATA SPACE GROUP Pan21    NOT IN TABLE
0....:....1....:....2....:....3....:....4....:....5....:....6....:....7.
 17.26886 16.61263  5.45437                                            CELL 1
                                                      0E A              ESDS 2
Pna21       33A         4                                   1564.76    SG-I 3
Pan21        0          4                                   1564.76    SG-F 4
 O                                                                      FLGS 5
5c                                                                      NAME 6
T-2     .00   .00  1.00 /  .00  1.00   .00 /-1.00   .00   .00           MATX
1.00:   .00  1.00   .00 /-1.00   .00   .00 /  .00   .00  1.00           MATX C
INV     .00 -1.00   .00 / 1.00   .00   .00 /  .00   .00  1.00           MATX
  17.269  16.613   5.454  90.00  90.00  90.00  1564.76                  C-IN
   5.454  16.613  17.269  90.00  90.00  90.00  1564.76          32      C-RD D
  16.613  17.269   5.454  90.00  90.00  90.00    .9620   .3159          C-CD E
  29.750 275.979 298.214    .000    .000    .000                        DOTM
      1.5406                2                                         PDF1 F
               0.05                                                     PDF2 G
                      :2/ 1/01  0  1 pc 90/02/28                        HIST K
2-THETA(MAX)= 51.53    D(MIN)= 1.772206    LAMBDA =1.5406000
  5 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
 0KL    K+L = 2n
 H0L      H = 2n
 H00      H = 2n
 0K0      K = 2n
 00L      L = 2n

                          <AUTHOR >    <PROGRAM>     OBS     CALC   DIFF  FINL
  N  D calc  D obs   INT   H   K   L    H   K   L    2Theta  2Theta 2Theta  WT
  1 11.9722 11.9673   0    1   1   0C   1   1   0     7.381   7.378  -.003  1.0
  2  8.6344  8.6400   0    2   0   0C   2   0   0    10.230  10.237   .007  1.0
  3  8.3063  8.2994   0    0   2   0C   0   2   0    10.651  10.642  -.009  1.0
  4  7.6614  7.6607   0    2   1   0C   2   1   0    11.542  11.541  -.001  1.0
  5  7.4854                            1   2   0            11.813
  6  5.9861  5.9892   0    2   2   0C   2   2   0    14.779  14.787   .008  1.0
  7  5.4390  5.4459   0    3   1   0C   3   1   0    16.263  16.284   .021  1.0
```

8	5.2731	5.2733	0	1	3	0C	1	3	0	16.799	16.800	.001	1.0
9	5.1822	5.1893	0	0	1	1C	0	1	1	17.073	17.097	.024	1.0
10	4.9635	4.9508	0	1	1	1C	1	1	1	17.902	17.856	-.046	1.0
11	4.7312	4.7363	0	3	2	0C	3	2	0	18.720	18.740	.020	1.0
12	4.6613	4.6632	0	2	3	0C	2	3	0	19.016	19.024	.008	1.0
13	4.6114						2	0	1		19.232		
14	4.4433	4.4413	0	2	1	1C	2	1	1	19.976	19.966	-.010	1.0
15	4.4082						1	2	1		20.127		
16	4.3172						4	0	0		20.556		
17	4.1784						4	1	0		21.247		
18	4.1532	4.1532	0	0	4	0C	0	4	0	21.377	21.377	.000	1.0
19	4.0380	4.0361	0	1	4	0C	1	4	0 M	22.005	21.994	-.011	1.0
20	4.0317						2	2	1		22.029		
21	3.9907	3.9871	0	3	3	0C	3	3	0	22.279	22.258	-.021	1.0
22	3.8859						0	3	1		22.867		
23	3.8514	3.8484	0	3	1	1C	3	1	1	23.093	23.075	-.018	1.0
24	3.8307						4	2	0		23.201		
25	3.7911	3.7893	0	1	3	1C	1	3	1	23.458	23.447	-.011	1.0
26	3.7427	3.7441	0	2	4	0C	2	4	0	23.745	23.754	.009	1.0
27	3.5740	3.5743	0	3	2	1C	3	2	1	24.891	24.893	.002	1.0
28	3.5436	3.5411	0	2	3	1C	2	3	1	25.128	25.110	-.018	1.0
29	3.4048						4	3	0		26.152		
30	3.3851						4	0	1		26.306		
31	3.3815						5	1	0		26.335		
32	3.3680	3.3704	0	3	4	0C	3	4	0	26.423	26.442	.019	1.0
33	3.3170	3.3190	0	4	1	1C	4	1	1	26.840	26.857	.017	1.0
34	3.2627						1	5	0		27.312		
35	3.2454						1	4	1		27.460		
36	3.2207						3	3	1		27.675		
37	3.1891						5	2	0		27.955		
38	3.1348	3.1368	0	4	2	1C	4	2	1	28.431	28.449	.018	1.0
39	3.1009						2	5	0		28.767		
40	3.0860						2	4	1		28.909		
41	2.9930						4	4	0		29.827		
42	2.9305	2.9304	0	5	3	0C	5	3	0	30.480	30.479	-.001	1.0
43	2.8882	2.8889	0	4	3	1C	4	3	1	30.929	30.936	.007	1.0
44	2.8781						6	0	0		31.048		
45	2.8776						3	5	0		31.054		
46	2.8740						5	1	1		31.094		
47	2.8657	2.8655	0	3	4	1C	3	4	1	31.188	31.186	-.002	1.0

48	2.8375						0	5	1		31.503			
49	2.8359						6	1	0		31.522			
50	2.8000						1	5	1		31.937			
51	2.7688	2.7649	0	0	6	0C	0	6	0	32.353	32.307	-.046	1.0	
52	2.7530	2.7524	0	5	2	1C	5	2	1	32.504	32.497	-.007	1.0	
53	2.7339						1	6	0		32.731			
54	2.7272	2.7276	0	0	0	2C	0	0	2	32.808	32.813	.005	1.0	
55	2.7195						6	2	0		32.908			
56	2.6957						2	5	1		33.208			
57	2.6591						1	1	2		33.679			
58	2.6555						5	4	0		33.725			
59	2.6365						2	6	0		33.975			
60	2.6330						4	5	0		34.021			
61	2.6239						4	4	1		34.143			
62	2.6006						2	0	2		34.460			
63	2.5911						0	2	2		34.589			
64	2.5815						5	3	1		34.722			
65	2.5693						2	1	2		34.893			
66	2.5624						1	2	2		34.989			
67	2.5538						6	3	0		35.111			
68	2.5455						6	0	1		35.229			
69	2.5451						3	5	1		35.235			
70	2.5161						6	1	1		35.654			
71	2.4951						3	6	0		35.964			
72	2.4818						2	2	2		36.165			
73	2.4440						1	6	1		36.743			
74	2.4402						7	1	0		36.802			
75	2.4379						3	1	2		36.839			
76	2.4338	2.4334	0	6	2	1C	6	2	1	36.909	36.903	-.006	1.0	
77	2.4224						1	3	2		37.083			
78	2.3944						5	5	0		37.532			
79	2.3876	2.3892	0	5	4	1C	5	4	1	37.617	37.644	.027	1.0	
80	2.3738						2	6	1		37.871			
81	2.3712						4	5	1		37.914			
82	2.3656						6	4	0		38.007			
83	2.3649						7	2	0		38.019			
84	2.3628						3	2	2		38.054			
85	2.3539						2	3	2		38.203			
86	2.3511	2.3496	0	1	7	0C	1	7	0	M 38.275	38.250	-.025	1.0	
87	2.3306						4	6	0		38.599			

88	2.3128						6	3	1			38.909		
89	2.3057						4	0	2			39.034		
90	2.2884	2.2877	0	2	7	0C	2	7	0		39.353	39.342	-.011	1.0
91	2.2838						4	1	2			39.424		
92	2.2796						0	4	2			39.499		
93	2.2690						3	6	1			39.692		
94	2.2600						1	4	2			39.856		
95	2.2535						7	3	0			39.977		
96	2.2516						3	3	2			40.011		
97	2.2275						7	1	1			40.464		
98	2.2217						4	2	2			40.574		
99	2.2041						2	4	2			40.911		
100	2.1941						3	7	0			41.107		
101	2.1925	2.1913	0	5	5	1C	5	5	1	M	41.161	41.138	-.023	1.0
102	2.1762	2.1760	0	0	7	1C	0	7	1	M	41.465	41.461	-.004	1.0
103	2.1754						6	5	0			41.476		
104	2.1703						6	4	1			41.578		
105	2.1697						7	2	1			41.590		
106	2.1603						5	6	0			41.780		
107	2.1591						1	7	1			41.804		
108	2.1586						8	0	0			41.814		
109	2.1432						4	6	1			42.129		
110	2.1406						8	1	0			42.182		
111	2.1285						4	3	2			42.433		
112	2.1228						5	1	2			42.553		
113	2.1210						7	4	0			42.591		
114	2.1195						3	4	2			42.623		
115	2.1102						2	7	1			42.820		
116	2.0925						1	5	2			43.201		
117	2.0892						8	2	0			43.271		
118	2.0827	2.0824	0	7	3	1C	7	3	1		43.420	43.413	-.007	1.0
119	2.0797						4	7	0			43.479		
120	2.0766						0	8	0			43.548		
121	2.0727						5	2	2			43.635		
122	2.0617	2.0621	0	1	8	0C	1	8	0		43.870	43.878	.008	1.0
123	2.0479						2	5	2			44.191		
124	2.0356						3	7	1			44.472		
125	2.0206						6	5	1			44.818		
126	2.0190						2	8	0			44.856		
127	2.0159						4	4	2			44.930		

128	2.0112	2.0106	0	8	3	0C	8	3	0	M	45.055	45.040	-.015	1.0
129	2.0085						5	6	1			45.104		
130	2.0071						8	0	1			45.136		
131	1.9964						5	3	2			45.392		
132	1.9954						6	6	0			45.417		
133	1.9926						8	1	1			45.483		
134	1.9807						7	5	0			45.773		
135	1.9796						6	0	2			45.799		
136	1.9794						3	5	2			45.803		
137	1.9768						7	4	1			45.868		
138	1.9657						6	1	2			46.141		
139	1.9560						5	7	0			46.385		
140	1.9534						3	8	0			46.450		
141	1.9510						8	2	1			46.510		
142	1.9432						4	7	1			46.706		
143	1.9429						0	6	2			46.714		
144	1.9308						1	6	2			47.026		
145	1.9285						1	8	1			47.084		
146	1.9257						6	2	2			47.158		
147	1.9153						8	4	0			47.428		
148	1.9061						9	1	0			47.673		
149	1.9026						5	4	2			47.766		
150	1.8955						2	6	2			47.954		
151	1.8943						4	5	2			47.989		
152	1.8935						2	8	1			48.011		
153	1.8870						8	3	1			48.185		
154	1.8739	1.8772	0	6	6	1C	6	6	1	R	48.454	48.544	.090	1.0
155	1.8714						4	8	0			48.614		
156	1.8695						9	2	0			48.665		
157	1.8641						6	3	2			48.816		
158	1.8617						7	5	1			48.882		
159	1.8419	1.8421	0	7	6	0C	7	6	0	M	49.438	49.443	.005	1.0
160	1.8412						5	7	1			49.464		
161	1.8409						3	6	2			49.472		
162	1.8390						3	8	1			49.527		
163	1.8354						1	9	0			49.630		
164	1.8310	1.8318	0	6	7	0C	6	7	0		49.734	49.756	.022	1.0
165	1.8185						7	1	2			50.122		
166	1.8130						9	3	0			50.285		
167	1.8101						8	5	0			50.371		

168	1.8073						0	1	3		50.454		
169	1.8072						8	4	1		50.459		
170	1.8051	1.8049	0	2	9	0C	2	9	0	50.527	50.522	-.005	1.0
171	1.7994						9	1	1		50.693		
172	1.7993						5	5	2		50.695		
173	1.7975						1	1	3		50.749		
174	1.7870						6	4	2		51.069		
175	1.7867						7	2	2		51.079		
176	1.7807						1	7	2		51.262		
177	1.7797						5	8	0		51.295		
178	1.7791						2	0	3		51.312		

Summary of INDEXED REFLECTIONS EXCEEDING TOLERANCE = .05 and UNINDEXED LINES

d CALC	d OBS	INT	H	K	L	2-ThOBS	2-ThCLC	DIFF	WT
1.8739	1.8772	0	6	6	1C	48.454	48.544	.090	1.00

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:
ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 178
THEORETICAL RESOLVABLE = 142
UNIQUE OBSERVED LINES = 42

TOTAL LINES INPUT= 42
NUMBER INDEXED= 42
NUMBER UNINDEXED= 0
NUMBER FLAGGED = 0

******** FOR INDEXED LINES ********

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = .000
with DIFF > +0.05(2-Theta) = 1
with DIFF < -0.05(2-Theta) = 0

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = -.90

M(20) = 24.2 (DLIMIT = 3.5273, # POSSIBLE = 28)
X(20) = 0

```
     F(30) =  31.5   (DELTA 2-Theta =    .0125,     # POSSIBLE =  76)
```

Anexo E. Perfil difracción de rayos-X de polvo compuesto 5d

```
         JCPDS - ICDD   ** Edit Aids PC-90 **     Revision pc     90/02/28

     Numerical Analysis Run

 PARAMETERS as INPUT:
     IJOB   =    0          INCODN =    0          IBK    =    0
     IWHO   =    0          IOUT   =    2          IINPUT =    0
     IFRMT  =    0          ITHMX  =    0          ICOL   =    0
     IXCD   =    0          IXPD   =    0          IPHKL  =    0
     IDOLSQ =    1

.....................................................................

              ***  MONOCLINIC ***           ***         :2/ 1/01      2:48:40

 0....:....1....:....2....:....3....:....4....:....5....:....6....:....7.
   18.5499   7.9706  12.2388         107.105                              CELL 1
                                                      4E A-               ESDS 2
 P21/m       11          4                                    1729.51    SG-I 3
 P21/m       11          4                                    1729.51    SG-F 4
  O                                                                       FLGS 5
 5d                                                                       NAME 6
 T-2     .00  1.00   .00 /  .00   .00  1.00 / 1.00   .00   .00            MATX
 1.00:  1.00   .00   .00 /  .00  1.00   .00 /  .00   .00  1.00            MATX C
   18.550   7.971  12.239  90.00 107.11  90.00  1729.51                   C-IN
    7.971  12.239  18.550 107.11  90.00  90.00  1729.51           35      C-RD D
   18.550   7.971  12.239  90.00 107.11  90.00   2.3273  1.5355           C-CD E
   63.530 149.788 344.099 -66.774    .000    .000                         DOTM
       1.5406                2                                          PDF1 F
                 0.05                                                     PDF2 G
                        :2/ 1/01  0  0 pc 90/02/28                        HIST K
      A          B          C        Alpha      Beta       Gamma      VOLume
 RECIPROCAL CELL
  .56404E-01 .12546E+00 .85489E-01   89.99999   72.89499   89.99999 .578198E-03
```

```
DIRECT CELL
  18.549900   7.970600  12.238800   90.00000  107.10500   90.00000 .172951E+04
1-THETA ANGLES        THTMX =  20.0  NCYC = 2  TOLMN =  .0250  TOLMX =  .1000
 THEMX =  23.0  DMIN =  1.975420  LAMBDA =1.5406000
  1 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
 0K0      K = 2n

     A          B          C        Alpha      Beta       Gamma      VOLUME
RECIPROCAL CELL
 .56370E-01 .12547E+00 .85449E-01    90.0000    72.8977    90.0000.577641E-03
R C STNDRD ERRS
 .16066E-04 .71602E-04 .25597E-04      .0000      .0249      .0000
R C CORRECTIONS
-.38219E-09 .20790E-07 .15479E-08      .0000      .0000      .0000.582077E-10
DIRECT CELL
  18.560630   7.969980  12.244290    90.0000   107.1023    90.00001731.180000
D C STNDRD ERRS
    .005592    .004548    .004550      .0000      .0249      .0000    .783248
D C CORRECTIONS
    .000000    .000000    .000000      .0000      .0000      .0000   -.000244

DIRECT CELL VARIANCE-COVARIANCE MATRIX                                    ROW
 .312709E-04-.362966E-05 .426637E-06 .000000E+00 .827392E-06 .000000E+00     1
-.362966E-05 .206861E-04-.143803E-04 .000000E+00-.854784E-06 .000000E+00     2
 .426637E-06-.143803E-04 .206981E-04 .000000E+00 .131746E-05 .000000E+00     3
 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00     4
 .827392E-06-.854784E-06 .131746E-05 .000000E+00 .188974E-06 .000000E+00     5
 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00     6

DIRECT CELL    CORRELATION      MATRIX                                    ROW
    1.000000    -.142711     .016770     .000000     .340361     .000000     1
    -.142711    1.000000    -.694966     .000000    -.432330     .000000     2
     .016770    -.694966    1.000000     .000000     .666146     .000000     3
     .000000     .000000     .000000     .000000     .000000     .000000     4
     .340361    -.432330     .666146     .000000    1.000000     .000000     5
     .000000     .000000     .000000     .000000     .000000     .000000     6

                          <AUTHOR >    <PROGRAM>     OBS     CALC   DIFF  FINL
  N  D calc  D obs   INT   H   K   L    H   K   L    2Theta  2Theta 2Theta  WT
  1 17.7399                             1   0   0            4.977
```

2	11.7029						0	0	1			7.548			
3	11.4361						-1	0	1			7.724			
4	8.8700						2	0	0			9.964			
5	8.6671	8.6713	0	1	0	1C	1	0	1		10.193	10.198	.005	1.0	
6	8.3490						-2	0	1			10.588			
7	7.2700						-1	1	0			12.165			
8	6.5874						0	1	1			13.430			
9	6.5387						-1	1	1			13.531			
10	6.2405						2	0	1			14.181			
11	6.1179						-1	0	2			14.467			
12	6.0411						-3	0	1			14.651			
13	5.9284						-2	1	0			14.932			
14	5.9133						3	0	0			14.970			
15	5.8666						1	1	1			15.090			
16	5.8514	5.8549	0	0	0	2C	0	0	2	M	15.120	15.129	.009	1.0	
17	5.7650						-2	1	1			15.357			
18	5.7181	5.7273	0	-2	0	2C	-2	0	2		15.459	15.484	.025	1.0	
19	5.1265						1	0	2			17.284			
20	4.9504						-3	0	2			17.904			
21	4.9135						2	1	1			18.039			
22	4.8530						-1	1	2			18.266			
23	4.8144						-3	1	1			18.414			
24	4.7489						-3	1	0			18.670			
25	4.7458	4.7474	0	3	0	1C	3	0	1	M	18.676	18.682	.006	1.0	
26	4.7167						0	1	2			18.798			
27	4.6460						-2	1	2			19.087			
28	4.6220						-4	0	1			19.187			
29	4.4350	4.4351	0	4	0	0C	4	0	0		20.004	20.005	.001	1.0	
30	4.3336	4.3331	0	2	0	2C	2	0	2		20.480	20.478	-.002	1.0	
31	4.3116						1	1	2			20.583			
32	4.2052	4.2052	0	-3	1	2C	-3	1	2		21.110	21.110	.000	1.0	
33	4.1745						-4	0	2			21.267			
34	4.0777	4.0791	0	3	1	1C	3	1	1	M	21.770	21.778	.008	1.0	
35	4.0692						-1	0	3			21.824			
36	4.0348						-2	0	3			22.012			
37	3.9983						-4	1	1			22.216			
38	3.9850						0	2	0			22.291			
39	3.9010						0	0	3			22.777			
40	3.8881						-1	2	0			22.854			
41	3.8754	3.8772	0	4	1	0C	4	1	0		22.919	22.930	.011	1.0	

42	3.8120						-3	0	3			23.316		
43	3.8072	3.8088	0	2	1	2C	2	1	2	M	23.336	23.346	.010	1.0
44	3.7939						4	0	1			23.429		
45	3.7723						0	2	1			23.565		
46	3.7631						-1	2	1			23.624		
47	3.7120	3.7139	0	-5	0	1C	-5	0	1		23.941	23.954	.013	1.0
48	3.6980						-4	1	2			24.046		
49	3.6563						3	0	2			24.324		
50	3.6350						-2	2	0			24.469		
51	3.6242						-1	1	3			24.543		
52	3.6206						1	2	1			24.568		
53	3.5998						-2	1	3			24.712		
54	3.5963						-2	2	1			24.736		
55	3.5946	3.5952	0	1	0	3C	1	0	3	M	24.744	24.748	.004	1.0
56	3.5480						5	0	0			25.079		
57	3.5286						-5	0	2			25.219		
58	3.5038	3.5058	0	0	1	3C	0	1	3		25.385	25.400	.015	1.0
59	3.4803						-4	0	3			25.574		
60	3.4389	3.4385	0	-3	1	3C	-3	1	3		25.891	25.888	-.003	1.0
61	3.4256						4	1	1			25.990		
62	3.3649						-5	1	1			26.467		
63	3.3586						2	2	1			26.518		
64	3.3391	3.3393	0	-1	2	2C	-1	2	2		26.674	26.676	.002	1.0
65	3.3265						-3	2	1			26.779		
66	3.3233						3	1	2			26.805		
67	3.3046						-3	2	0			26.959		
68	3.2937						0	2	2			27.050		
69	3.2768	3.2765	0	1	1	3C	1	1	3		27.195	27.193	-.002	1.0
70	3.2694						-2	2	2			27.255		
71	3.2413						5	1	0			27.496		
72	3.2372						2	0	3			27.531		
73	3.2265						-5	1	2			27.625		
74	3.1895						-4	1	3			27.952		
75	3.1480						5	0	1			28.327		
76	3.1462						1	2	2			28.344		
77	3.1211						-5	0	3			28.577		
78	3.1203	3.1148	0	4	0	2C	4	0	2	R	28.636	28.585	-.051	1.0
79	3.1042						-3	2	2			28.736		
80	3.0905						-6	0	1			28.866		
81	3.0589						-2	0	4			29.170		

82	3.0518	3.0540	0	3	2	1C	3	2	1	M	29.219	29.240	.021	1.0
83	3.0335						-1	0	4			29.420		
84	3.0206						-6	0	2			29.549		
85	3.0181						-4	2	1			29.574		
86	2.9993	3.0003	0	2	1	3C	2	1	3	M	29.754	29.764	.010	1.0
87	2.9957						-3	0	4			29.800		
88	2.9642						-4	2	0			30.125		
89	2.9567						6	0	0			30.203		
90	2.9333						2	2	2			30.449		
91	2.9279	2.9273	0	5	1	1C	5	1	1	M	30.513	30.507	-.006	1.0
92	2.9257						0	0	4			30.530		
93	2.9062						-5	1	3			30.741		
94	2.9055						4	1	2			30.748		
95	2.8890	2.8889	0	3	0	3C	3	0	3		30.929	30.927	-.002	1.0
96	2.8825						-4	2	2			31.000		
97	2.8815						-6	1	1			31.011		
98	2.8590						-4	0	4			31.260		
99	2.8558						-2	1	4			31.296		
100	2.8471	2.8478	0	-1	2	3C	-1	2	3		31.387	31.395	.008	1.0
101	2.8353						-2	2	3			31.529		
102	2.8351						-1	1	4			31.531		
103	2.8245	2.8240	0	-6	1	2C	-6	1	2		31.658	31.652	-.006	1.0
104	2.8042						-3	1	4			31.888		
105	2.7876	2.7892	0	0	2	3C	0	2	3		32.064	32.082	.018	1.0
106	2.7830						-6	0	3			32.137		
107	2.7721						-6	1	0			32.268		
108	2.7594						1	0	4			32.420		
109	2.7546						-3	2	3			32.477		
110	2.7478	2.7482	0	4	2	1C	4	2	1	M	32.555	32.561	.006	1.0
111	2.7465						0	1	4			32.576		
112	2.7161	2.7165	0	-5	2	1C	-5	2	1	M	32.946	32.950	.004	1.0
113	2.7161						3	1	3			32.951		
114	2.7020						5	0	2			33.128		
115	2.6941						3	2	2			33.228		
116	2.6911						-4	1	4			33.266		
117	2.6852						6	0	1			33.341		
118	2.6764						-5	0	4			33.454		
119	2.6692						1	2	3			33.547		
120	2.6499						5	2	0			33.799		
121	2.6428						-7	0	1			33.892		

122	2.6418	2.6422	0	-5	2	2C	-5	2	2	M	33.900	33.906	.006	1.0
123	2.6274						-6	1	3			34.096		
124	2.6274						1	3	0			34.097		
125	2.6239						-7	0	2			34.144		
126	2.6213						-4	2	3			34.178		
127	2.6075	2.6073	0	1	1	4C	1	1	4		34.368	34.365	-.003	1.0
128	2.5907						0	3	1			34.594		
129	2.5878						-1	3	1			34.636		
130	2.5773						4	0	3			34.781		
131	2.5633						2	0	4			34.977		
132	2.5589	2.5577	0	5	1	2C	5	1	2		35.056	35.039	-.017	1.0
133	2.5450						2	3	0			35.237		
134	2.5446	2.5442	0	6	1	1C	6	1	1	M	35.248	35.241	-.007	1.0
135	2.5400						1	3	1			35.308		
136	2.5372						-5	1	4			35.349		
137	2.5343						7	0	0			35.390		
138	2.5316						-2	3	1			35.429		
139	2.5126						2	2	3			35.705		
140	2.5085						-7	1	1			35.766		
141	2.4923						-7	1	2			36.006		
142	2.4851						-7	0	3			36.114		
143	2.4752	2.4788	0	-6	0	4C	-6	0	4	R	36.209	36.264	.055	1.0
144	2.4702						5	2	1			36.339		
145	2.4571						-5	2	3			36.540		
146	2.4567						4	2	2			36.546		
147	2.4522						4	1	3			36.616		
148	2.4476						-2	0	5			36.687		
149	2.4444						2	3	1			36.737		
150	2.4422						-6	2	1			36.772		
151	2.4402						2	1	4			36.803		
152	2.4368	2.4378	0	-1	3	2C	-1	3	2	M	36.840	36.855	.015	1.0
153	2.4351						-3	0	5			36.882		
154	2.4319						-3	3	1			36.933		
155	2.4265						-2	2	4			37.018		
156	2.4233						-3	3	0			37.068		
157	2.4190						0	3	2			37.137		
158	2.4151						-7	1	0			37.199		
159	2.4144	2.4142	0	-1	0	5C	-1	0	5	M	37.213	37.211	-.002	1.0
160	2.4137						-1	2	4			37.221		
161	2.4093						-2	3	2			37.292		

162	2.4072						-6	2	2			37.326		
163	2.3946	2.3925	0	-3	2	4C	-3	2	4		37.563	37.530	-.033	1.0
164	2.3788						-4	0	5			37.788		
165	2.3745						-6	2	0			37.860		
166	2.3729						6	0	2			37.885		
167	2.3725	2.3725	0	-7	1	3C	-7	1	3	M	37.893	37.893	.000	1.0
168	2.3638						-6	1	4			38.037		
169	2.3608						3	0	4			38.087		
170	2.3588						1	3	2			38.122		
171	2.3584						0	2	4			38.128		
172	2.3409						-3	3	2			38.424		
173	2.3406						0	0	5			38.429		
174	2.3398						-2	1	5			38.443		
175	2.3390						3	2	3			38.456		
176	2.3387	2.3379	0	7	0	1C	7	0	1	M	38.475	38.462	-.013	1.0
177	2.3288						-3	1	5			38.631		
178	2.3230						-4	2	4			38.731		
179	2.3182						3	3	1			38.816		
180	2.3110						-8	0	2			38.941		
181	2.3107						-1	1	5			38.946		
182	2.3085	2.3088	0	5	0	3C	5	0	3	M	38.980	38.985	.005	1.0
183	2.3063						-8	0	1			39.023		
184	2.3033						-4	3	1			39.076		
185	2.2872						-5	0	5			39.362		
186	2.2817						-6	2	3			39.462		
187	2.2794						-4	1	5			39.502		
188	2.2790						-4	3	0			39.509		
189	2.2751						-7	0	4			39.581		
190	2.2743						6	1	2			39.596		
191	2.2686						1	2	4			39.699		
192	2.2649	2.2648	0	2	3	2C	2	3	2	M	39.768	39.766	-.002	1.0
193	2.2636						3	1	4			39.790		
194	2.2457						0	1	5			40.120		
195	2.2441						7	1	1			40.151		
196	2.2413						-4	3	2			40.203		
197	2.2367						1	0	5			40.289		
198	2.2364						5	2	2			40.296		
199	2.2300						-8	0	3			40.415		
200	2.2268						6	2	1			40.476		
201	2.2245						-1	3	3			40.519		

202	2.2218						-5	2	4			40.571		
203	2.2196						-8	1	2			40.614		
204	2.2189						-2	3	3			40.627		
205	2.2175	2.2176	0	8	0	0C	8	0	0	M	40.652	40.654	.002	1.0
206	2.2173						5	1	3			40.656		
207	2.2154						-8	1	1			40.693		
208	2.2025						-7	2	1			40.943		
209	2.1985						-5	1	5			41.021		
210	2.1958						0	3	3			41.073		
211	2.1915						-7	2	2			41.157		
212	2.1877						-7	1	4			41.233		
213	2.1796						-3	3	3			41.393		
214	2.1762						4	3	1			41.461		
215	2.1722						-6	0	5			41.541		
216	2.1668						4	0	4			41.649		
217	2.1641						4	2	3			41.703		
218	2.1604						-5	3	1			41.778		
219	2.1558						2	2	4			41.871		
220	2.1535	2.1545	0	1	1	5C	1	1	5	M	41.898	41.917	.019	1.0
221	2.1492						3	3	2			42.005		
222	2.1475						-8	1	3			42.040		
223	2.1385						7	2	0			42.226		
224	2.1365						1	3	3			42.267		
225	2.1363						-8	1	0			42.270		
226	2.1266						-5	3	0			42.474		
227	2.1224						-5	3	2			42.562		
228	2.1149						2	0	5			42.720		
229	2.1117						-4	3	3			42.787		
230	2.1102						7	0	2			42.820		
231	2.1087						-7	2	3			42.852		
232	2.1026						-6	2	4			42.982		
233	2.0957						-6	1	5			43.130		
234	2.0909	2.0911	0	4	1	4C	4	1	4		43.231	43.235	.004	1.0
235	2.0873						-8	0	4			43.314		
236	2.0856						-2	2	5			43.349		
237	2.0802						6	0	3			43.469		
238	2.0779						-3	2	5			43.520		
239	2.0702						8	0	1			43.689		
240	2.0649						-1	2	5			43.806		
241	2.0602						-9	0	2			43.911		

242	2.0536						2	3	3			44.060		
243	2.0451	2.0450	0	-7	0	5C	-7	0	5	M	44.255	44.252	-.003	1.0
244	2.0447						-9	0	1			44.263		
245	2.0441						2	1	5			44.276		
246	2.0426						-4	2	5			44.312		
247	2.0399						7	1	2			44.372		
248	2.0393						-3	0	6			44.386		
249	2.0388						6	2	2			44.397		
250	2.0346						-2	0	6			44.494		
251	2.0311						3	2	4			44.574		
252	2.0303						5	3	1			44.593		
253	2.0230						-5	3	3			44.763		
254	2.0228						4	3	2			44.768		
255	2.0192						-8	1	4			44.853		
256	2.0182						0	2	5			44.875		
257	2.0174						-4	0	6			44.894		
258	2.0170	2.0171	0	7	2	1C	7	2	1	M	44.902	44.904	.002	1.0
259	2.0146						-6	3	1			44.959		
260	2.0137						-9	0	3			44.981		
261	2.0127						6	1	3			45.003		
262	2.0058						-2	3	4			45.168		
263	2.0039						-1	0	6			45.214		
264	2.0037						8	1	1			45.217		
265	1.9991						-8	2	2			45.327		
266	1.9986						-1	3	4			45.340		
267	1.9975						5	2	3			45.365		
268	1.9961						-8	2	1			45.399		
269	1.9949						-6	3	2			45.429		
270	1.9947						-9	1	2			45.434		
271	1.9925						0	4	0			45.486		
272	1.9884						5	0	4			45.585		
273	1.9877						-3	3	4			45.603		
274	1.9856						3	0	5			45.653		
275	1.9837						-5	2	5			45.699		
276	1.9810						-7	1	5			45.766		
277	1.9806						-9	1	1			45.776		
278	1.9800						1	4	0			45.789		
279	1.9761						-6	3	0			45.885		

Summary of INDEXED REFLECTIONS EXCEEDING TOLERANCE = .05 and UNINDEXED LINES

d CALC	d OBS	INT	H	K	L	2-ThOBS	2-ThCLC	DIFF	WT
3.1203	3.1148	0	4	0	2C	28.636	28.585	-.051	1.00
2.4752	2.4788	0	-6	0	4C	36.209	36.264	.055	1.00

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:

ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 279

THEORETICAL RESOLVABLE = 185

UNIQUE OBSERVED LINES = 43

TOTAL LINES INPUT= 43

NUMBER INDEXED= 43

NUMBER UNINDEXED= 0

NUMBER FLAGGED = 0

******** FOR INDEXED LINES ********

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = .003

with DIFF > +0.05(2-Theta) = 1

with DIFF < -0.05(2-Theta) = 1

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = .10

M(20) = 10.3 (DLIMIT = 2.9180, # POSSIBLE = 92)

X(20) = 0

F(30) = 23.7 (DELTA 2-Theta = .0094, # POSSIBLE = 135)