UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Caracterización estructural de compuestos de coordinación de molibdeno por difracción de rayos X de muestras policristalinas

John Deiver Bonilla Jaimes

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias – Área Curricular Química
Maestría en Ciencias Química – Modalidad Investigación
Bogotá D. C., Colombia
2024

Caracterización estructural de compuestos de coordinación de molibdeno por difracción de rayos X de muestras policristalinas

John Deiver Bonilla Jaimes

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Director:

Químico, PhD. Nelson Jair Castellanos Márquez

Codirector:

Químico, PhD. Hernando Alberto Camargo García

Línea de Investigación:

Síntesis de nuevas estructuras con actividad catalítica y fotocatalítica en reacciones de oxidación

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias – Área Curricular Química

Maestría en Ciencias Química – Modalidad Investigación

Bogotá D. C., Colombia

2024

A mis padres, mi hermana y mis amigos que con su apoyo me impulsaron a levantarme, seguir adelante y enfrentar las caídas que se presentaron durante el desarrollo de este trabajo.

No todos los seres humanos buscan el bien propio, aún existen personas que además de luchar por ellos, están dispuestos a estar a tu lado para compartir sus experiencias y evitar que sufras o borres el sufrimiento que estás viviendo.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Agradecimientos

A Dios por su compañía incondicional, por ayudarme a levantar y a superar los obstáculos que se presentaron durante el desarrollo de este trabajo tanto emocional, experimental como económicamente.

Este trabajo fue apoyado financieramente por la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia mediante el código interno de Proyectos 57674 y desarrollado dentro del grupo de Investigación Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES) del Departamento de Química.

Un agradecimiento especial al laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia por las mediciones de las muestras estudiadas en el desarrollo de esta tesis de investigación.

Agradezco a mi Director, el profesor Nelson Jair Castellanos Márquez de la Universidad Nacional de Colombia y a mi Codirector, el Doctor Hernando Alberto Camargo García, por el apoyo en el desarrollo y revisión de este trabajo de tesis. Adicionalmente, doy gracias al profesor Thomas Cramer y a Dennis del laboratorio de mineralogía del Departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia por permitirme usar los paquetes informáticos TOPAS y EVA para la determinación de las estructuras. Finalmente, no siendo menos importante, agradezco a Elizabeth Ayala por su apoyo incondicional y al Doctor Robert Antonio Toro por compartir sus conocimientos en difracción de rayos X.

Resumen

Caracterización estructural de compuestos de coordinación de molibdeno por difracción de rayos X de muestras policristalinas

La difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP) es una técnica analítica no destructiva empleada para la identificación y cuantificación de diversos compuestos que se encuentren en estado sólido ya sean orgánicos, inorgánicos, metálicos u organometálicos. Esta técnica puede ser utilizada para la determinación estructural de compuestos que presenten un ordenamiento de sus átomos de forma repetitiva, sin recurrir a mediciones por difracción de rayos X de muestras monocristalinas. En esta tesis de maestría se realizó la determinación estructural por DRXP de los compuestos dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) y dicloridodióxido-[(4,4'-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) a temperatura ambiente (298 K). Para ello, se efectuó una caracterización cristalográfica de cada material, calculando los parámetros de red, el tipo de sistema cristalino y el grupo espacial. Con estos parámetros, y la ayuda de programas computacionales y modelos matemáticos que emplean el perfil de difracción se modelaron y refinaron las respectivas estructuras. Posteriormente, se realizaron estudios de las interacciones intermoleculares e interacciones π-π entre moléculas mediante la evaluación de la superficie química de Hirshfeld. Estos análisis demostraron que el compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial *C2/c* (N° 15) y parámetros de red ***a*** = 12.9495 (5) Å, ***b*** = 9.7752 (4) Å, ***c*** = 12.0069 (6) Å, ***β*** =101.707 (3) °, *V* = 1488.27 (11) Å^3 y un valor de Z'= 0.5 y Z = 4. Para el compuesto dicloridodióxido-[(4,4'-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) se identificó que este cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14) y parámetros de red ***a*** = 12.0180 (4) Å, ***b*** = 10.3811 (4) Å, ***c*** = 11.7808 (5) Å, ***β*** =103.172 (2) °, *V* = 1431.11 (9) *Å*^{3} y un valor de Z = 4.

Palabras clave: Compuestos de dióxido-molibdeno(VI); Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP); Refinamiento Rietveld; Caracterización estructural; Recocido simulado.

Abstract

Structural characterization of molybdenum coordination compounds by X-ray diffraction of polycrystalline samples

Polycrystalline X-ray diffraction (XRDP) is a non-destructive analytical technique used for the identification and quantification of various compounds that are in solid state, whether organic, inorganic, metallic or organometallic. This technique can be used for the structural determination of compounds that present a repetitive arrangement of their atoms, without resorting to X-ray diffraction measurements of single-crystal samples. In this master's thesis, the structural determination by XRDP of the compounds dichloridodioxido-[(4,7-dimethyl)-1,10-phenanthroline]molybdenum(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) and dichloridodioxido-[(4,4' -dimethyl)-2,2´-bipyridine]molybdenum(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) was carried out at room temperature (298 K). To achieve this, a crystallographic characterization of each material was carried out, calculating the network parameters, the type of crystalline system and the space group. With these parameters, and with the help of computer programs and mathematical models that use the diffraction profile, the respective structures were modeled and refined. Subsequently, studies of intermolecular interactions and π-π interections between molecules were carried out by evaluating the Hirshfeld chemical surface. These analyses demonstrated that the compound dichloridodioxido-[(4,7-dimethyl)-1,10-phenanthroline] molybdenum(VI) crystallizes in a monoclinic system with space group *C2/c* (No. 15) and lattice parameters ***a*** = 12.9495 (5) Å, ***b*** = 9.7752 (4) Å, ***c*** = 12.0069 (6) Å, ***β*** =101.707 (3) °, ***V*** = 1488.27 (11) Å^3 and a value of *Z*'= 0.5 and Z = 4 . For the compound dichloridodioxido-[(4,4' -dimethyl)-2,2´-bipyridine]molybdenum(VI) it was identified that this crystallizes in a monoclinic system with space group $P2_1/n$ (No. 14) and red parameters ***a*** = 12.0180 (4) Å, ***b*** = 10.3811 (4) Å, ***c*** = 11.7808 (5) Å, ***β*** =103.172 (2) °, ***V*** = 1431.11 (9) Å^3 and a value of Z = 4.

Keywords: Dioxido-molybdenum(VI) compounds; X-ray diffraction of polycrystalline samples (XRDP); Rietveld refinement; Structural characterization, Simulated annealing.

Tabla de Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Abstract ..... **X**

Tabla de Contenido ..... **XI**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XVI**

Lista de símbolos y abreviaturas ..... **XVII**

Introducción **1**

1. Antecedentes y estado del arte **3**

1.1 Química de la unidad molibdeno-oxígeno 3
1.2 Principios generales en geometría de cristales 7
1.3 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRXP). 11
1.4 Indexado y determinación del grupo espacial 13
1.5 Refinamiento Rietveld. 15
1.6 Métodos de simulación estructural. 17

2. Sección experimental **20**

2.1 Síntesis de los compuestos de dióxido-Mo (VI) 20
2.1.1 Síntesis del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) 20
2.1.2 Síntesis del compuesto dicloridodióxido-(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)molibdeno(VI) 21
2.2 Toma de datos de difracción de polvo 21

3. Resultados y discusión **23**

3.1 Dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) 23
3.1.1 Caracterización cristalográfica y elucidación estructural 23
3.1.2 Enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares 28
3.1.3 Interacciones π-π 30
3.1.4 Análisis de la superficie de Hirshfeld 32

3.2 Dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) . 36
3.2.1 Caracterización cristalográfica y elucidación estructural 36
3.2.2 Enlaces de hidrógeno e interacciones π-π 43
3.2.3 Interacciones π-π 46
3.2.4 Análisis de la superficie de Hirshfeld 48

4. Conclusiones 53

5. Recomendaciones 54

6. Anexos 55

Anexo 1: Tabla de datos de difracción de polvo del complejo dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) 55

Anexo 2: Tabla de datos de difracción de polvo del complejo dicloridodióxido-(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina)-molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$). 59

Anexo 3: Publicación en revista "Powder Diffraction" 72

Anexo 4: Archivo *cif del complejo dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) 73

Anexo 5: Archivo *cif del complejo dicloridodióxido-(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina)-molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$). 74

7. Referencias 75

Lista de figuras

Figura 1-1. Centros activos de Mo presentes en las oxotransferasas. Adaptado de [22]. 3
Figura 1-2. Mecanismo de oxo-transferencia en fosfinas (formación del producto oxigenado). Adaptado de [37]. 4
Figura 1-3. Representación del proceso de transferencia de átomos de oxígeno catalizado por la especie metal-oxo en presencia de un donador de oxígeno. Adaptado de [31]. 4
Figura 1-4. Diferentes estructuras de complejos de dioxo-Mo (VI) con ligantes tipo bipiridinas, fenantrolinas y bipirazoles reportadas previamente por nuestro grupo. Tomado de [36, 43–47]. 5
Figura 1-5. Ejemplos de heterogenización de complejos de dioxo-Mo(VI) en matrices inorgánicas como TiO_2 y SiO_2. Tomado de [33, 36, 45]. 5
Figura 1-6. Formación selectiva de óxidos de α- y β-pineno mediante un proceso TAO heterogéneo empleando el catalizador MoO_2Cl_2@COMOC-4. Adaptado de [49]. 6
Figura 1-7. Representación de la interacción de los rayos X con un cristal para generar un patrón de difracción más conocido como difractograma. Tomado de [54]. 7
Figura 1-8. Ejemplo de una celda unidad y de una red tridimensional obtenida por la repetición infinita de una celda unidad en el espacio. Tomado de [51, 55]. 8
Figura 1-9. Elementos de simetría en cristales y sus relaciones para su respectiva clasificación. Adaptado de [57]. 8
Figura 1-10 Representación de los siete sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais. Tomado de [56]. 9
Figura 1-11. Ejemplos de índices de Miller para planos cristalográficos. Tomado de [57]. 10
Figura 1-12. Ejemplo de índices para direcciones en sistemas cúbicos. Tomado de [57]. 10
Figura 1-13. Ejemplo de la representación de un ordenamiento estructural de forma periódica y aperiódica. Tomado de [63, 64]. 11
Figura 1-14. Principio físico de la ley de Bragg. Adaptado de [51]. 12
Figura 1-15. Caminos para resolver estructuras por DRXP. Tomado de [76]. 18
Figura 2-1. Síntesis del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). 20
Figura 2-2. Síntesis del compuesto dicloridodióxido-(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)molibdeno(VI). 21
Figura 3-1. Descomposición completa del patrón de polvo (WPPD) del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil]-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil de difracción experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris. 24
Figura 3-2. Refinamiento mediante el método de Rietveld del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El

difractograma de color azul corresponde al perfil experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris. Las líneas sólidas de color azul corresponden a las reflexiones de impurezas identificadas en el difractograma y a una banda que permite modelar un pequeño halo de amorficidad presente en el material. 24
Figura 3-3. Estructura molecular del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) con el esquema de etiquetado de átomos y anillos. *Cg2* y *Cg3* hacen referencia a los centroides de los anillos aromáticos. 27
Figura 3-4. Coordinación octaédrica del metal de molibdeno coordinado con los átomos de oxígeno, cloro y nitrógeno. En la figura se observa una proyección a lo largo del eje *b* en la cual los poliedros están paralelos a lo largo de los ejes *a* y *c*. 27
Figura 3-5. Análisis de las interacciones intermoleculares. a) Interacciones intermoleculares de los enlaces C1-H1···Cl1 (a la izquierda de la figura se observa la proyección a lo largo del eje *b* y a la derecha, la proyección a lo largo del eje *c*, b) Interacciones intermoleculares entre los átomos C13-H5···O1 29
Figura 3-6. Interacciones intramoleculares presentes entre los átomos C5-H2···O1. 30
Figura 3-7. Interacciones π-π entre los centroides *Cg2*···*Cg2*. En la figura 3-7a, figura superior, se observan las interacciones entre los centroides *Cg2*···*Cg2* a lo largo del eje *c* y en la figura 3-7b, en la proyección a lo largo del eje *b, se observa* la organización de las moléculas que forman cadenas en diagonal a lo largo de los ejes *a* y *c*. 31
Figura 3-8. Interacciones π-π entre los centroides *Cg2* y el centroide *Cg3*. 32
Figura 3-9. Análisis de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). En el recuadro se observan los átomos de otra molécula con la que se genera la interacción. 33
Figura 3-10. Análisis de la superficie de Hirshfeld de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), a) índice de forma y b) curvatura. 34
Figura 3-11. Huellas digitales y sus contribuciones porcentuales para las interacciones más relevantes en la superficie de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). Los ejes *di* y *dε* corresponden a las distancias internas y externas de puntos dados más cercanos sobre la superficie de Hirshfeld [86]. 35
Figura 3-12. Perfiles de difracción del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) obtenidos a diferentes temperaturas. 36
Figura 3-13. Descomposición completa del patrón de polvo (WPPD) del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil de difracción experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris. 37
Figura 3-14. Refinamiento mediante el método de Rietveld del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris. 38
Figura 3-15. Estructura molecular del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) con el esquema de etiquetado de átomos y anillos de cinco y seis átomos. 41
Figura 3-16. Coordinación octaédrica entre el metal central de molibdeno con los átomos de oxígeno, cloro y nitrógeno. En la figura se observa una proyección a lo largo del eje *a*. 42
Figura 3-17. Geometría de coordinación octaédrica y su configuración *cis* y *trans*. 42

Figura 3-18. Análisis de las interacciones intermoleculares entre los átomos C4-H6···Cl2 del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 44
Figura 3-19. Análisis de las interacciones intermoleculares entre los átomos C4-H6···Cl2 (interacciones de color rojo) y C2-H2···O1 (interacciones de color azul) del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). a) Imagen proyectada a lo largo del eje a, b) imagen proyectada a lo largo del eje b. 45
Figura 3-20. Interacciones intramoleculares entre los átomos C1-H1···O2 y C11-H12···O1. 46
Figura 3-21. Interacciones entre los centroides *Cg1*···*Cg1* y *Cg1*···*Cg2*. 47
Figura 3-22. Interacciones entre los centroides *Cg1*···*Cg3*. Proyección a lo largo del eje b. 47
Figura 3-23. Interacciones entre los centroides *Cg2*···*Cg2* y *Cg2*···*Cg3*. 48
Figura 3-24. Análisis mediante el estudio de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de enlaces de hidrógeno potenciales entre los átomos C4-H6···Cl2 de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI)... 49
Figura 3-25. Análisis mediante el estudio de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de las interacciones intermoleculares entre los átomos O2···C4 y C2-H2···O1 de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 50
Figura 3-26. Análisis mediante el estudio de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de las interacciones intermoleculares entre los átomos C6-H4···H4-C6 de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). En el recuadro se observa el átomo de hidrógeno y carbono de otra molécula con la que se genera la interacción..... 50
Figura 3-27. Análisis de la superficie de Hirshfeld (índice de forma) de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 51
Figura 3-28. Análisis de la superficie de Hirshfeld (curvatura) de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 51
Figura 3-29. Huellas digitales y sus contribuciones porcentuales para las interacciones en la superficie de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). Los ejes *di* y *dε* corresponden a las distancias internas y externas de puntos dados más cercanos sobre la superficie de Hirshfeld [86]. 52

Lista de tablas

Tabla 1-1. Relaciones matemáticas de la distancia interplanar para los siete sistemas cristalinos. Adaptado de [51]. 12
Tabla 3-1. Posiciones atómicas del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). 25
Tabla 3-2. Datos cristalinos y parámetros obtenidos del refinamiento realizado mediante el método de Rietveld del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). 26
Tabla 3-3. Parámetros geométricos más relevantes del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). 28
Tabla 3-4. Posiciones atómicas del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 39
Tabla 3-5. Parámetros obtenidos del refinamiento realizado mediante el método de Rietveld a temperatura ambiente (298 K) y parámetros obtenidos por monocristal a bajas temperaturas (173.15 K) [87] del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 40
Tabla 3-6. Parámetros geométricos más relevantes del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). 43

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
a	Eje *a* de la celda unidad	N/A	N/A
b	Eje *b* de la celda unidad		
c	Eje *c* de la celda unidad		
d	Distancia interplanar	Å	Angstroms
^{13}C	Carbono 13	N/A	N/A
FoM	Figura de Mérito	N/A	N/A
GOF/X^2	Ajuste de bondad o *Chi* cuadrado	N/A	N/A
^{1}H	Hidrógeno 1	N/A	N/A
M=O	Metal-Oxo	N/A	N/A
π-π	Interacción aromática	N/A	N/A
Rwp	factor del patrón pesado	N/A	N/A
Rexp	Factor esperado	N/A	N/A
U	Variables de Cagliotti	N/A	N/A
V			
W			
Z	Número de moléculas en la celda unidad	N/A	N/A

*N/A = No aplica

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α	Ángulo formado entre los ejes *b* y *c* de celda unidad	°	Grados
β	Ángulo formado entre los ejes *a* y *c* de celda unidad	°	Grados
γ	Ángulo formado entre los ejes *a* y *b* de celda unidad	°	Grados
θ	Ángulo de Bragg	°	Ángulo
λ	longitud de onda	Å	Angstroms
$\Delta(2\theta_i)$	Diferencia angular	°	Grados

Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

Abreviaturas

Abreviatura	Término
CSD	Cambridge Structure Database por sus siglas en inglés
DRXM	Difracción de rayos X de muestras monocristalinas
DRXP	Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas
EVA	Evaluation por sus siglas en inglés
TBHP	Hidroperóxido de terc-butilo por sus siglas en inglés
ICDD	International Centre for Diffraction Data por sus siglas en inglés
Lab-DRES	Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas
PDF	Powder Diffraction Data por sus siglas en inglés
TAO	Transferencia de Átomos de oxígeno
TOPAS	Total Pattern Analysis Solution por sus siglas en inglés
UNAL	Universidad Nacional de Colombia
UV-Visible	Ultravioleta Visible
WPPD	Whole Powder Pattern Decomposition por sus siglas en inglés

Introducción

Actualmente, los procesos de oxidación y valorización de moléculas orgánicas empleando métodos de química verde representan un tema de gran atención en la comunidad científica en términos ambientales. El interés se centra en la búsqueda de nuevas metodologías, condiciones y catalizadores que favorezcan la minimización de los efectos negativos de procesos actuales, tales como gastos excesivos de energía, reducción de residuos, reutilización o reúso de precursores o catalizadores y especialmente la minimización de subproductos [1–4].

Se han propuesto diversos sistemas catalíticos homogéneos que van desde el uso de enzimas hasta la epoxidación en presencia de polioxometalatos o complejos de coordinación [5–12], observándose que catalizadores basados en centros de metales de transición activos como Ru, Co, Mo, Rh y Ti mostraron una alta reactividad utilizando agentes oxidantes más respetuosos con el medio ambiente como O_2, H_2O_2 y TBHP [13–17].

En el caso específico del molibdeno, este representa una de las estructuras más estudiadas como centro activo presente en diferentes sistemas enzimáticos, que participan en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno bajo condiciones ambientales en la naturaleza y cuyo comportamiento puede ser emulado, aplicado y aprovechado en procesos de oxidación selectiva a nivel sintético e industrial [18–24].

En este sentido, centros activos de dióxido-molibdeno (MoO_2) se han sintetizado y estabilizado empleando diversos ligantes conectados al metal a través de átomos como el oxígeno, azufre y nitrógeno obteniéndose diversas estructuras y geometrías donde la mayoría de sus estructuras cristalinas han sido reportadas empleando Difracción de Rayos X de Muestras Monocristalinas (DRXM). Sin embargo, es importante mencionar que existen diversos factores que impactan la calidad, tamaño, estructura y pureza del cristal como el tiempo y técnica de crecimiento, y condiciones ambientales que dificultan la formación de monocristales con tamaños óptimos y libres de defectos que permitan a su vez, obtener una buena calidad de datos lo cual conlleva a que estos sean difícilmente publicados y/o reportados para su uso.

En estos casos, la ausencia de una caracterización estructural e información técnica acerca de la organización de los átomos en el espacio tridimensional, tipos de enlace, ángulos de torsión, ángulos de enlace, e interacciones intermoleculares o intramoleculares, representa información relevante que no permite en muchos casos poder explicar la relación estructura-actividad en sus aplicaciones catalíticas, la cual puede ser obtenida por un análisis instrumental de DRXP y el usos de diversos paquetes computacionales avanzados.

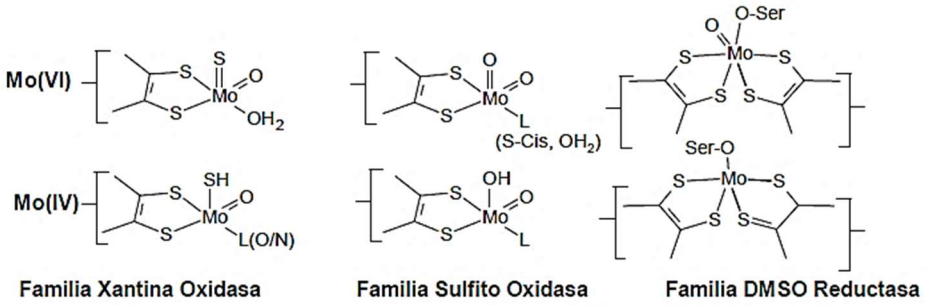
En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos del análisis por DRXP de los compuestos dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) y dicloridodióxido-[(4,4'-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$) medidos a temperatura ambiente (298 K), y se reportan los datos cristalográficos luego del proceso de elucidación estructural y el refinamiento del perfil empleando el método de Rietveld. Adicionalmente, se discuten los parámetros geométricos más relevantes de cada uno de los compuestos junto con los análisis de las interacciones químicas (análisis de superficie de Hirshfeld) que genera el empaquetamiento cristalino característico para cada uno de ellos.

1. Antecedentes y estado del arte

1.1 Química de la unidad molibdeno-oxígeno

El molibdeno ha recibido considerable interés como elemento traza debido a su presencia en diferentes sistemas biológicos esenciales en todas las formas de vida [18, 20, 25, 26]. El Mo se puede encontrar en la naturaleza en diferentes estados de oxidación que van desde cero hasta VI según el proceso biológico redox en el que esté involucrado. Los sitios activos del molibdeno fueron identificados inicialmente en varios sistemas biológicos conocidos como oxotransferasas, donde se encuentra especialmente formando especies metal-oxo (M=O), la cual se coordina con átomos de nitrógeno, azufre u oxígeno presentes en la estructura proteica (**Figura 1-1**) [27–30].

Figura 1-1. Centros activos de Mo presentes en las oxotransferasas. Adaptado de [22].



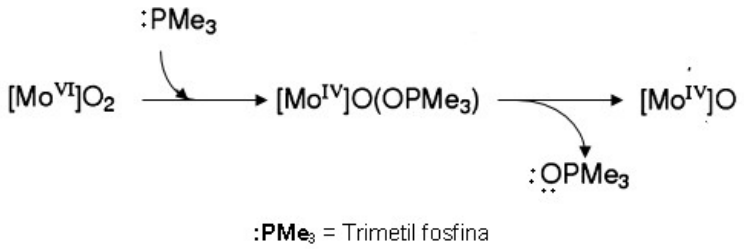
Estas enzimas participan en la funcionalización directa de compuestos orgánicos a sus productos oxigenados en una amplia gama de reacciones biológicas que son conocidas como procesos de transferencia de átomos de oxígeno (TAO), los cuales han generado un creciente interés para el desarrollo de sistemas catalíticos sintéticos que repliquen la actividad de las enzimas, conserven la estabilidad y selectividad en diversos medios de reacción y logren activar el oxígeno molecular de la misma forma que lo hace la naturaleza en las enzimas [31–33].

Este proceso mediado por la unidad metal-oxo puede ser químicamente explicado como un proceso netamente estequiométrico, o como un ciclo catalítico donde debe estar presente un donador de oxígeno que regenere el centro activo [34–36]. El proceso TAO estequiométrico de la unidad (M^n=O) se describe simplemente como una reacción redox,

donde el metal dona un átomo de oxígeno al sustrato y consecuentemente se reduce el centro metálico a la especie (M^{n-2}), como se presenta a continuación: M^n=O + Sustrato→ M^{n-2} + Sustrato=O.

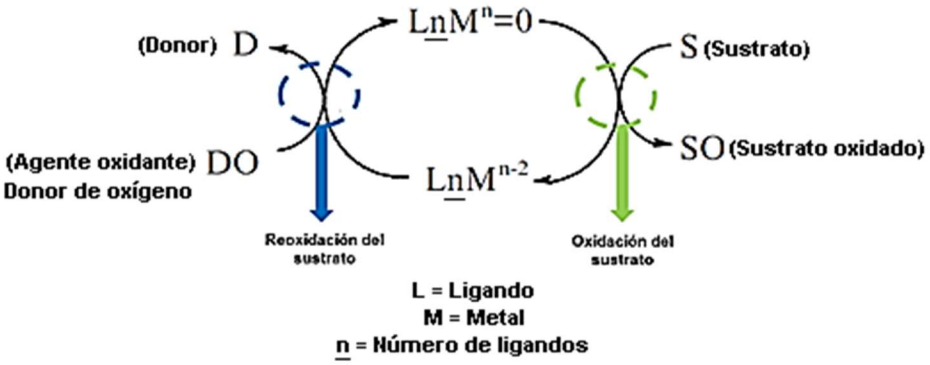
Como ejemplo, en la **Figura 1-2**, se observa de manera simplificada, el proceso de reacción entre el grupo metal-oxo y la trimetilfosfina. El centro activo MoO_2 en un estado de oxidación (VI) reacciona con el par de electrones disponibles de la fosfina (ataque nucleofílico de la fosfina al orbital no enlazante del metal), generando un enlace sigma entre el fosforo y el oxígeno, originando la reducción del molibdeno a un estado de oxidación (IV) y la respectiva formación del óxido de trimetilfosfina [37].

Figura 1-2. Mecanismo de oxo-transferencia en fosfinas (formación del producto oxigenado). Adaptado de [37]**.**



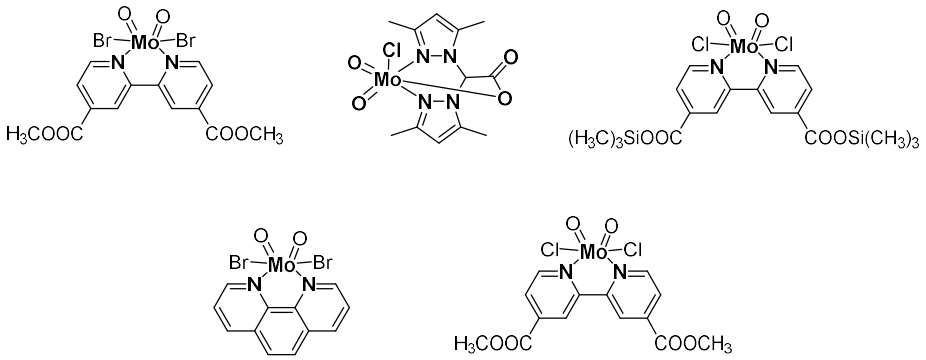
En el caso del proceso TAO catalítico (**Figura 1-3**), la unidad central metal-oxo cambia de estado de oxidación de Mo(VI) a Mo (IV) al donar un átomo de oxígeno hacia el respectivo sustrato y regresan a su estado de oxidación inicial por medio de un agente oxidante o donador de oxígeno [38–42].

Figura 1-3. Representación del proceso de transferencia de átomos de oxígeno catalizado por la especie metal-oxo en presencia de un donador de oxígeno. Adaptado de [31].



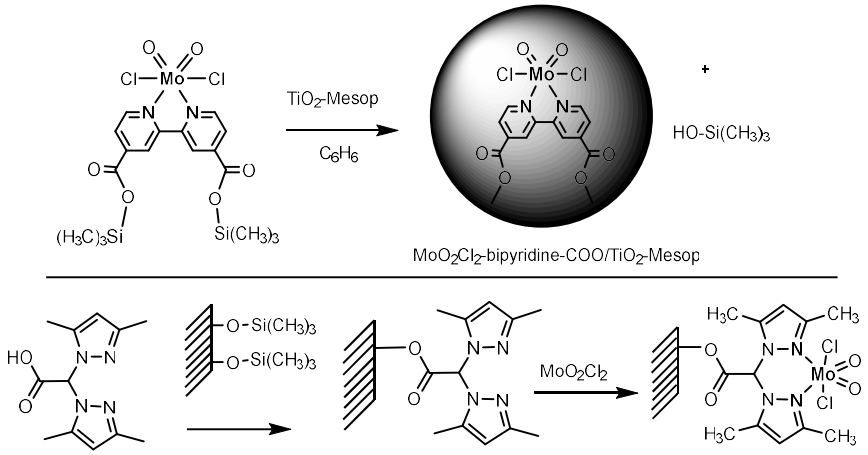
En este contexto, se han sintetizado y caracterizado en el Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES) del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia diferentes estructuras de complejos de dioxo-Mo(VI) con una variedad de ligantes, los cuales han sido evaluados en procesos de transferencia de átomos de oxígeno (TAO), especialmente para sustratos como alcanos y fosfinas (**Figura 1-4**) [36, 43–47].

Figura 1-4. Diferentes estructuras de complejos de dioxo-Mo (VI) con ligantes tipo bipiridinas, fenantrolinas y bipirazoles reportadas previamente por nuestro grupo. Tomado de [36, 43–47].



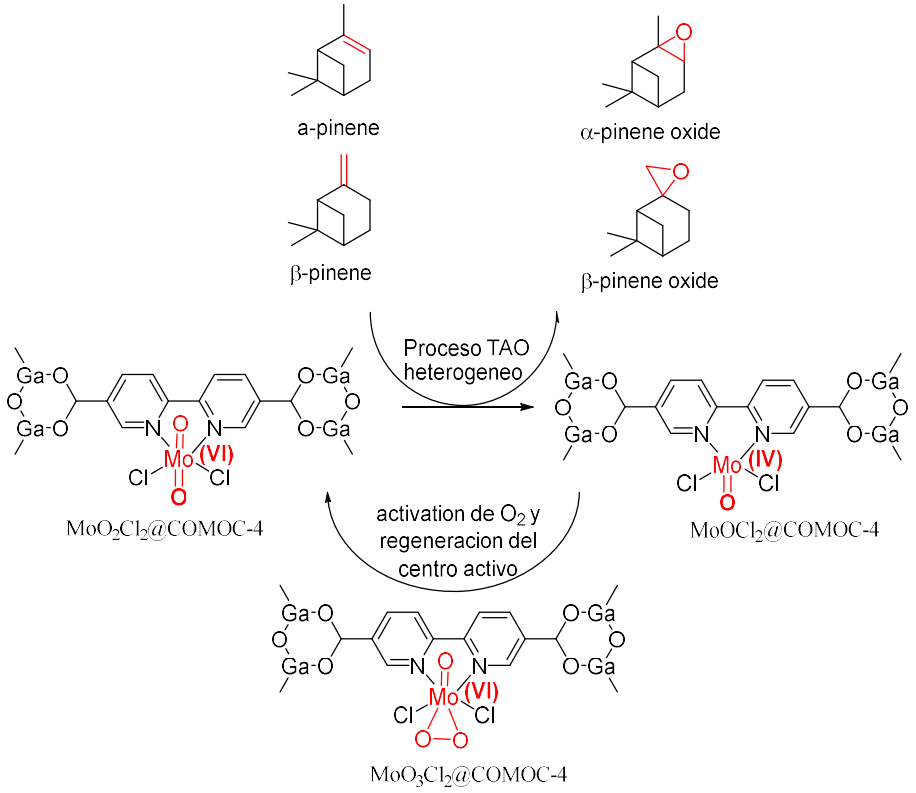
De la misma forma el laboratorio Lab-DRES ha reportado la heterogenización de complejos de dioxo-Mo(VI) en matrices inorgánicas como TiO_2 y SiO_2 y, él estudió de su reactividad en la foto-oxidación de arilalcanos, usando O_2 molecular como agente oxidante (**Figura 1-5**) [36, 41, 45, 48].

Figura 1-5. Ejemplos de heterogenización de complejos de dioxo-Mo(VI) en matrices inorgánicas como TiO_2 y SiO_2. Tomado de [33, 36, 45].



Recientemente, se evaluó la actividad fotocatalítica de un complejo de dioxo-molibdeno soportado en una estructura metal-orgánica (MOF) en la epoxidación selectiva de estructuras terpénicas como α- y β-pineno, usando O_2 molecular como agente oxidante primario. Estos resultados mostraron que la inmovilización del complejo dioxo-molibdeno demostró su actividad fotocatalítica en procesos de transferencia de átomos de oxígeno, su capacidad específica para ser reoxidado por la interacción con O_2 y una alta estabilidad de las unidades activas de MoO_2 en varios ciclos de reacción (**Figura 1-6**) [49].

Figura 1-6. Formación selectiva de óxidos de α- y β-pineno mediante un proceso TAO heterogéneo empleando el catalizador MoO_2Cl_2@COMOC-4. Adaptado de [49].



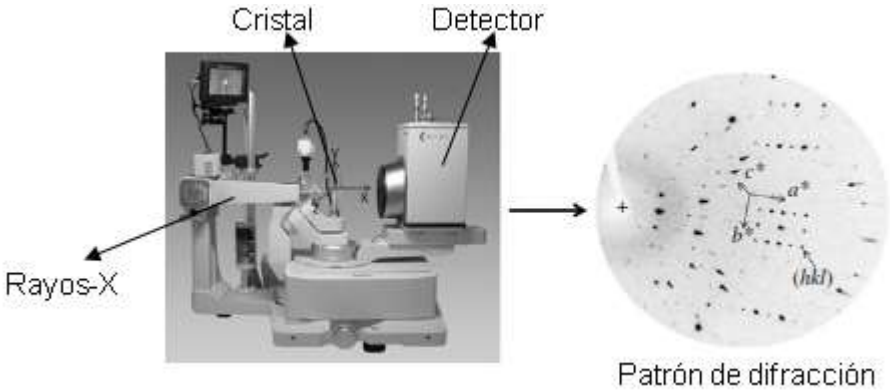
Finalmente, con el objetivo de avanzar en el estudio de sistemas catalíticos de oxidación y epoxidación de moléculas de interés industrial y tecnológico, en esta tesis de investigación se presenta una contribución, en la identificación y caracterización de dos complejos de dioxo-Mo empleando la técnica de caracterización de Difracción de rayos X en polvo (DRXP) como herramienta útil para la determinación estructural de este tipo de catalizadores biomiméticos.

1.2 Principios generales en geometría de cristales

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica poderosa y no destructiva que permite caracterizar materiales cristalinos por la interacción de la materia con radiación electromagnética de longitudes de onda (λ) corta que en el campo de la cristalografía, toma valores de λ en el orden de magnitud en el que se encuentran las distancias interatómicas de compuestos orgánicos y complejos de coordinación [50, 51].

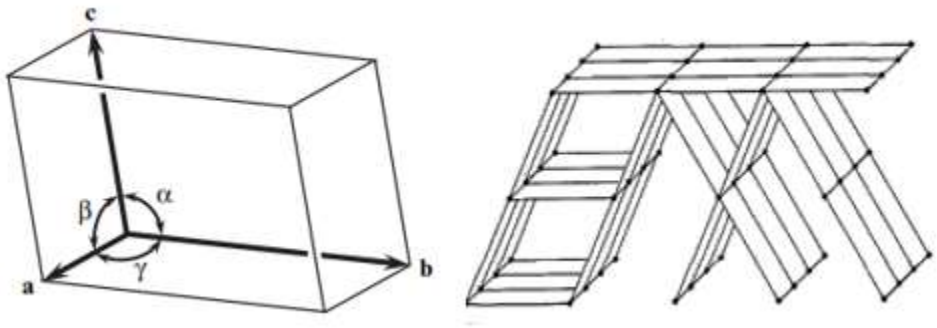
La DRX proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones preferenciales de los cristales (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño del cristalito, la cristalinidad y el estrés residual. Los picos de difracción de rayos X se producen por interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersado en ángulos específicos desde cada conjunto de planos de la red en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de átomos dentro de la red y en consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de las disposiciones atómicas periódicas en un material determinado (**Figura 1-7**) [52, 53].

Figura 1-7. Representación de la interacción de los rayos X con un cristal para generar un patrón de difracción más conocido como difractograma. Tomado de [54].



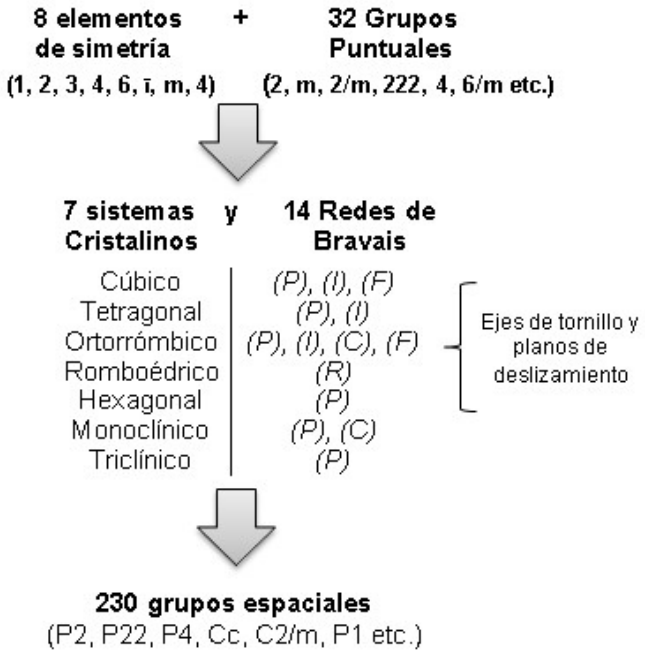
Describir una estructura cristalina implica la consideración general de cómo se pueden construir cristales a partir de unidades pequeñas. Esto corresponde a la repetición infinita en el espacio de unidades estructurales idénticas con frecuencia denominadas celdas unitarias las cuales están descritas por las distancias *a*, *b*, *c* (ejes de la celda unidad) y los ángulos *α, β y γ* que se forman entre los ejes. Estas distancias y ángulos son específicamente denominados constantes o parámetros de celda unidad (**Figura 1-8**) [51, 55].

Figura 1-8. Ejemplo de una celda unidad y de una red tridimensional obtenida por la repetición infinita de una celda unidad en el espacio. Tomado de [51, 55].



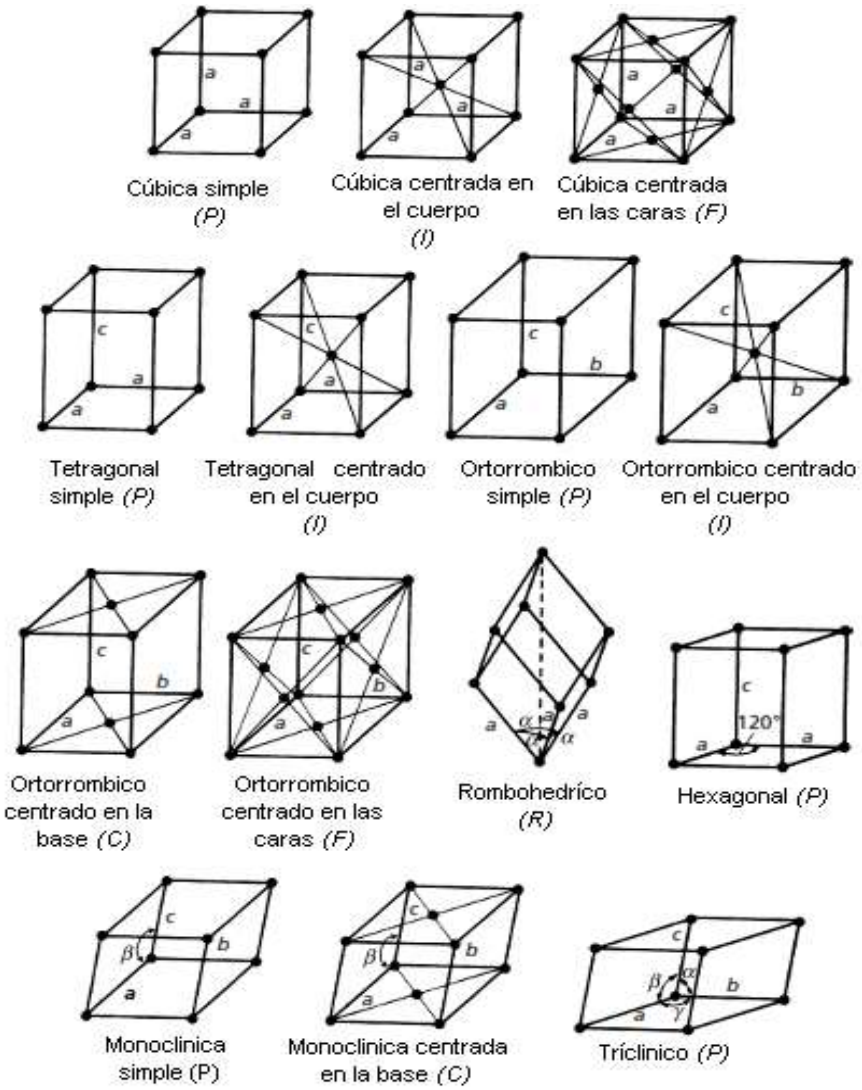
Una estructura cristalina se puede clasificar en uno de los 7 sistemas cristalinos, una de las 14 redes de Bravais y uno de los 230 grupos espaciales. De una forma sencilla se podría decir que todos los cristales pertenecen a uno de los 230 grupos espaciales pero para una mayor claridad de la relación entre elementos de simetría, grupos puntuales sistemas cristalinos, redes de Bravais y grupos espaciales, una representación es ilustrada en la **Figura 1-9** [56].

Figura 1-9. Elementos de simetría en cristales y sus relaciones para su respectiva clasificación. Adaptado de [57].



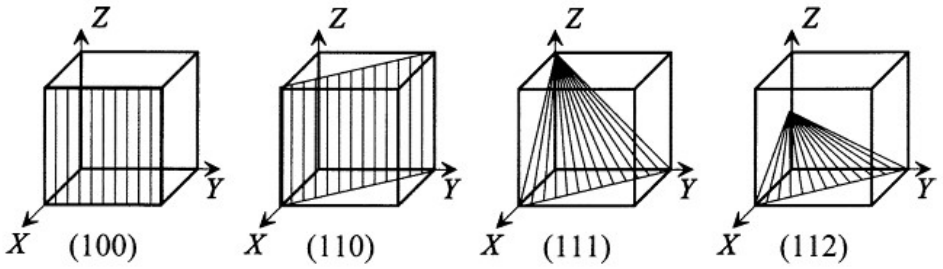
Un resumen de las características que describen cada uno de los siete sistemas cristalinos junto con las respectivas operaciones de simetría, su nomenclatura y las catorce redes de Bravais es representado en la **Figura 1-10** [56]. Dichos sistemas cristalinos son el cúbico (con cuatro ejes triples de simetría), tetragonal (con un eje cuádruple de simetría), hexagonal (con un eje séxtuple de simetría), ortorrómbico, trigonal o romboédrico (se podría considerar como una subdivisión de la unidad hexagonal), monoclínico (con un eje doble de simetría) y triclínico (no presenta ejes de simetría), siendo el de mayor simetría el sistema cúbico y el de menor simetría el sistema triclínico [51, 55, 56, 58].

Figura 1-10 Representación de los siete sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais. Tomado de [56].



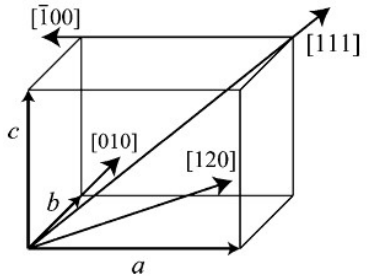
Dos conceptos adicionales que se deben manejar para poder identificar el tipo de sistemas cristalinos son los referentes a los planos y direcciones de los cristales en una red. Para el caso de un plano de la red, se suelen emplear los *índices de Miller*, los cuales se definen como los recíprocos de las intersecciones fraccionarias que el plano hace con los ejes cristalográficos. Por ejemplo, si un plano se describe mediante los índices de Miller de (h k l), el plano hace intersecciones fraccionarias de 1/h, 1/k y 1/l con los ejes a, b y c, respectivamente. Este simbolismo recíproco nos permite dar los índices de Miller como cero, cuando un plano es paralelo a un eje. Ejemplos de la representación de un plano usando esta notación son presentados en la **Figura 1-11**. Otros detalles importantes sobre reglas para la descripción de un plano usando los índices de Miller se escapan del alcance de este trabajo pero pueden ser consulados en la literatura [57, 59].

Figura 1-11. Ejemplos de índices de Miller para planos cristalográficos. Tomado de [57].



Finalmente, la dirección de la red cristalina está dada por cualquier coordenada *u v w* de una línea que pasa por el origen, pero encerrados en corchetes [u v w] y los índices negativos se escriben con una barra sobre el número. La dirección se describe utilizando el método basado en los índices de Miller, pero se debe considerar que la dirección de un cristal es el conjunto de los enteros más pequeños que tiene la razón de los componentes de un vector en la dirección deseada, referida a los ejes. Ejemplos de direcciones de red son presentados en la **Figura 1-12** [57].

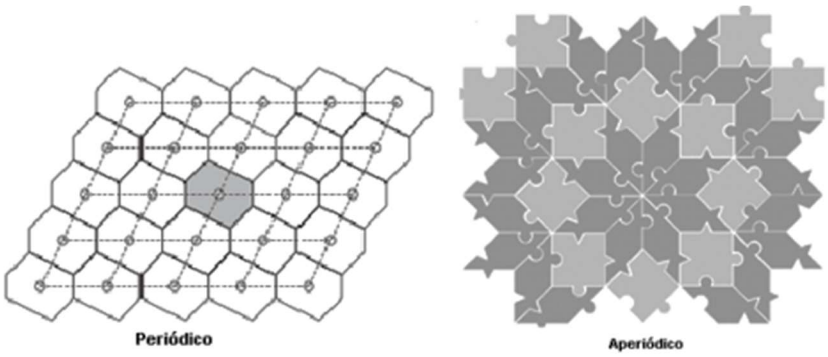
Figura 1-12. Ejemplo de índices para direcciones en sistemas cúbicos. Tomado de [57].



1.3 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRXP).

La difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRXP) fue puesta de manifiesto en sus inicios en Alemania por P. Debye y P. Scherrer (1916) y casi simultáneamente por A. W. Hull en los Estados Unidos [60, 61]. Esta técnica permite como principal ventaja para el proceso de elucidación estructural realizar estudios cristalográficos a compuestos cristalinos en polvo que no se han obtenido experimentalmente en forma de monocristales, lo que significa que permite caracterizar diferentes tipos de materiales policristalinos en estado sólido. Muestras de diferente naturaleza como minerales, muestras orgánicas e inorgánicas, así como metálicas y/o aleaciones pueden ser analizadas mediante esta técnica siempre y cuando sus átomos, iones o moléculas presenten un ordenamiento estructural de forma periódica o aperiódica (**Figura 1-13**) [62, 63].

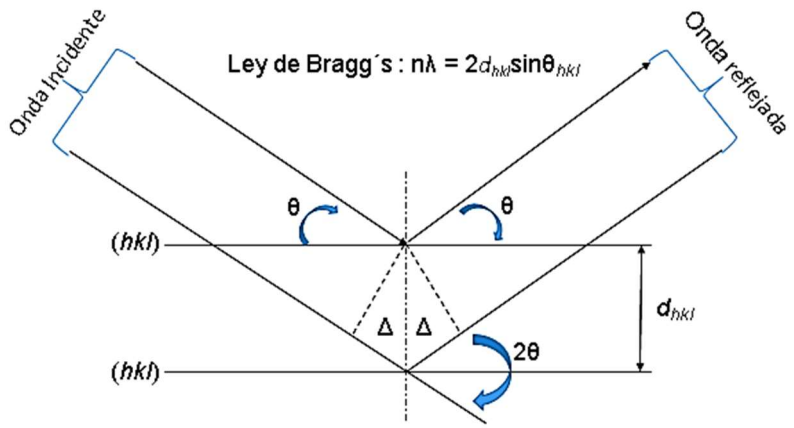
Figura 1-13. Ejemplo de la representación de un ordenamiento estructural de forma periódica y aperiódica. Tomado de [63, 64].



La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico de difracción de rayos X en polvo consiste en irradiar con Rayos X una muestra formada por n cristalitos colocados al azar en todas las direcciones posibles (ideal). Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta$ (**Figura 1-14**), donde "*d*" es la distancia entre los planos interatómicos,

λ corresponde a la longitud de onda del tubo de rayos X utilizado, θ al ángulo de Bragg y n el orden de la reflexión [51], [53].

Figura 1-14. Principio físico de la ley de Bragg. Adaptado de [51].



El ángulo de difracción 2theta de cualquier conjunto de planos (h k l) se puede calcular teóricamente combinando la ley de Bragg con las ecuaciones de las distancias interplanares de los siete sistemas cristalinos (**Tabla 1-1**), ecuaciones que relacionan la distancia entre los índices de Miller y los parámetros de red para cada sistema.

Tabla 1-1. Relaciones matemáticas de la distancia interplanar para los siete sistemas cristalinos. Adaptado de [51].

Distancias interplanares en sistemas cristalinos	
Cúbico: $\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2}$	Tetragonal: $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
Monoclinico: $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{2hl\cos\beta}{acsin^2\beta}+\frac{l^2}{c^2sin^2\beta}$	
Hexagonal: $\frac{1}{d^2}=\frac{4h^2+hk+k^2}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2}$	Ortorrómbico: $\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
Trigonal: $\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(cos^2\alpha-cos\alpha)}{a^2(1-3cos^2\alpha+2cos^3\alpha)}$	
Triclínico: $\frac{1}{d^2}=\frac{\left[\frac{h^2}{a^2sin^2\alpha}+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\frac{k^2}{b^2sin^2\beta}\frac{2hl}{ac}(\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta)+\frac{l^2}{c^2sin^2\gamma}+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)\right]}{(1-cos^2\alpha-cos^2\beta-cos^2\gamma+2cos\alpha cos\beta cos\gamma)}$	

Para evaluar y realizar la caracterización cristalográfica de un compuesto cristalino (determinación del sistema cristalino y parámetros de red), se deben utilizar estas ecuaciones matemáticas. Esta caracterización puede resultar ser fácil de trabajar para un sistema cúbico, pero sistemas más complejos demandan el uso de paquetes o softwares de análisis matemáticos computacionales como DICVOL, POWDERX, TREOR, NBS, CHEKCELL y EXPO (contiene inmerso programas de caracterización cristalográfica), los cuales son ampliamente disponibles tanto en versiones libres como privados. Dicha caracterización corresponde al primer paso para la posterior elucidación de las estructuras y su validación mediante el estudio de las distancias de enlace, las interacciones intermoleculares o intramoleculares, interacciones C-H···π e interacciones π···π que pueden presentarse entre los átomos, iones o moléculas.

1.4 Indexado y determinación del grupo espacial.

El indexado es un proceso mediante el cual, a partir de las posiciones de las reflexiones observadas Kα (en valores de 2Theta o en valores de la distancia interplanar *d* en unidades de Angstrom) en un perfil de difracción de rayos X de polvo, se determina el sistema de cristalización y los parámetros de la celda unidad del compuesto cristalino obtenido. Este proceso se realiza mediante el uso del método de espacio recíproco utilizando una fracción de los datos tomados de diferentes partes [65].

Actualmente, el indexado se puede llevar a cabo mediante el uso de diferentes programas como DICVOL, TREOR y parte de la escogencia de 10 a 15 reflexiones o máximos de difracción, como mínimo, que, mediante el trabajo con algoritmos, logran reproducir todas las señales del difractograma. Es importante mencionar que en muchos casos, antes de iniciar con el proceso de indexado, se debe realizar una eliminación de las contribuciones de las señales $K\alpha_{12}$ (con λ = 1.5444 Å para un ánodo de cobre), ya que a bajos ángulos del perfil de difracción, estas se solapan con las señales $K\alpha_{11}$ (con λ = 1.5406 Å para un ánodo de cobre) dificultando la caracterización cristalográfica [65, 66].

El programa de DICVOL utilizado para el proceso de indexado de muestras policristalinas, trabaja con el algoritmo de dicotomía a partir del cual, se realizan optimizaciones, extensión de límites y uso de otros parámetros que facilitan la solución de sistemas cristalinos con baja simetría como lo es el sistema triclínico ya que realizar los cálculos de forma manual se dificultan y se extienden en el tiempo. Este algoritmo matemático fue implementado por

primera vez, en procesos de indexación de sistemas cristalinos de alta simetría por Louër y Louër en 1972. Posteriormente, se fue incorporando en programas utilizados para el indexado de sistemas cristalinos más complejos y su método de trabajo básicamente consiste en usar las posiciones $2\theta_i$ de las reflexiones presentes en el difractograma y su respectiva incertidumbre absoluta de la medida $\Delta(2\theta_i)$ [67].

Para evaluar la autenticidad de los resultados obtenidos luego del proceso de indexación, se utilizan criterios matemáticos que son independientes del programa o método de indexado empleado, conocidos como figuras de mérito. Entre estos criterios o expresiones matemáticas, encontramos: 1) La figura de mérito M_N planteada por P.M. de Wolf descrita en la ecuación 1-1, donde si los valores obtenidos en la figura M_N son mayores a 10, el proceso de indexado puede considerarse aceptado o correcto y 2) la figura de mérito F_N planteada por Smith y Snyder descrita en la ecuación 1-2 [68, 69].

$$M_N = \frac{Q_N}{2\epsilon N_N} \qquad \text{Ecuación 1-1 [68]}$$

$\mathrm{Q_N}$ ≡ Es el valor para la enésima línea observada e indexada.

ϵ ≡ Discrepancia absoluta media entre el valor observado y el calculado de Q.

N ≡ Número de reflexiones utilizadas en el proceso de indexado.

$$\mathrm{F_N} = \frac{1}{|\Delta 2\theta|}\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{Nposs}} \qquad \text{Ecuación 1-2 [69]}$$

N ≡ Número de reflexiones utilizadas en el proceso de indexado.

Nposs ≡ número posible de reflexiones independientes en el rango experimental medido.

$|\Delta 2\theta|$ ≡ Es la diferencia absoluta media entre valores 2θ observados y calculados.

Una vez finalizado el proceso de indexado, se procede a la determinación del grupo espacial, para lo cual existen diversos programas como Checkcell, Expo, High Score plus y TOPAS que permiten trabajar estadísticamente las intensidades integradas de las reflexiones junto con sus respectivas posiciones para realizar el cálculo de una manera más efectiva, considerando diferentes fenómenos como las orientaciones preferenciales y

factores de absorción o transparencia del espécimen, para definir dichas intensidades con precisión.

1.5 Refinamiento Rietveld.

El método de Rietveld es utilizado en difracción de polvo, tanto en la geometría Bragg-Brentano como Debye-Scherrer, para el refinamiento de estructuras y análisis cuantitativo y consiste en un ajuste mediante el método por mínimos cuadrados entre el perfil de difracción experimental y el perfil de difracción teórico [70]. En este proceso, se pueden trabajar diferentes funciones matemáticas que permiten realizar el modelamiento del difractograma entre las cuales se encuentran, las funciones Gaussiana, Lorentziana, PseudoVoigt (combinación entre funciones Gaussiana y Lorentziana), Pearson VII y ajuste por Parámetros Fundamentales. Cada función esta descrita en las ecuaciones 1-3 a 1-6, y se utilizan considerando la forma y la simetría de las reflexiones que son dependientes tanto de la muestra como de la óptica instrumental y se ven afectadas por el tamaño del cristalito, tensiones, tamaño de las rendijas, geometría y tipo de radiación entre otros [70, 71]. En el caso del modelamiento del ruido de fondo se realiza utilizando interpolación por puntos o polinomios matemáticos de diferente orden y en el caso de ajustes para bajos ángulos, se emplean algunas funciones adicionales que permiten modelar de forma más correcta las caídas que se presentan en los perfiles producidas principalmente por la dispersión del aire y el portamuestra.

$$Gaussiana, G_{UA}(x) = \left(\frac{g_1}{fwhm}\right) Exp\left(\frac{-g_2 x^2}{fwhm^2}\right)$$ Ecuación 1-3 [71]

$$g_1 = 2\sqrt{(Ln(2)/\pi}\,, \qquad g_2 = 4Ln(2)$$

$$x = (2\theta - 2\theta_k),\ 2\theta_k \equiv \text{posición de la reflexión kth}$$

$$fwhm \equiv \text{Ancho del pico de difracción a la altura media}$$

$$Lorentziana, L_{UA}(x) = \left(\frac{l_1}{fwhm}\right) / \left(1 + \frac{l_2 x^2}{fwhm^2}\right)$$ Ecuación 1-4 [71]

$$l_1 = 2/\pi\,, \qquad l_2 = 4$$

$$PseudoVoigt, PV_{UA}(x) = \eta L_{UA}(x) + (1-\eta) G_{UA}(x)$$ Ecuación 1-5 [71]

$$fwhm \equiv \text{Parametro de mezcla}$$

$$Pearson\ VII = I_{hk}\ \frac{2\sqrt{m}\Gamma(2^{1/m}-1)}{\pi\Gamma\left(m-\frac{1}{2}\right)H_k}\left[1+4\frac{2^{\frac{1}{m}}-1}{{H_k}^2}(\Delta 2\theta)^2\right]^{-m}$$ Ecuación 1-6 [72]

$$H_k = fwhm, m \equiv \text{Coeficiente de forma del perfil},\ I_{hkl}\ \equiv \text{intensidades integradas}$$

Es importante mencionar que, durante el ajuste por mínimos cuadrados, se realiza el refinamiento de diversos parámetros como lo es el factor de escala, las constantes de celda unidad, los factores de ensanchamiento de las reflexiones (W, V, U y exponenciales dependiendo de la función utilizada para el modelamiento), factores de absorción, las posiciones de los átomos presentes en la celda unidad y posibles orientaciones preferenciales. Dichas orientaciones preferenciales o textura se presentan por el montaje de la muestra y por la naturaleza de esta (orientaciones preferidas de los cristalitos) y se pueden corregir mediante la rotación del material durante el registro de datos y/o el uso de las funciones matemáticas March-Dollase y armónicos esféricos.

La función March es calculada a partir de la ecuación 1-7 y describe la distribución de densidad de polos producida por la rotación de un cuerpo rígido de cristalitos desiguales tras una expansión o compresión conservando el volumen [72, 73]. Considerando la ecuación 1-7, se define que no hay orientaciones preferenciales cuando su valor obtenido luego del proceso de refinamiento es de 1. Si existe una fuerte orientación, el valor será de 0.7 o cercano a este [72, 73].

$$G_{hkl} = (G^2 cos^2\alpha + G^{-1} sin^2\alpha)^{-3/2}$$ Ecuación 1-7 [72]

$$G \equiv \text{Parametro de orientación preferencial}$$

$$\alpha \equiv \text{Ángulo agudo entre el vector de dispersión y la normal}$$

$$\text{al plano de la orientación preferencial}$$

Por otro lado la función de armónicos esféricos, implementada inicialmente por Kurki-Suonio en 1977 para explicar la densidad electrónica en cristales, se basa en el modelo de armónicos simetrizados, donde las funciones armónicas se generan para diferentes simetrías del cristal y se evalúan las influencias de varias geometrías de difracción[74]. Este modelo es lineal, posibilita la elección de diferentes parámetros según la necesidad y se normaliza de forma apropiada lo que garantiza un factor de escala correcto, por tanto,

es el más adecuado para la corrección de textura en el método de refinamiento Rietveld [74].

Para evaluar la calidad de los datos obtenidos luego del proceso de refinamiento, existen diversos factores que permiten evidenciar si el ajuste final es el correcto. Entre los factores de ajuste más relevantes, se encuentra el criterio R_{wp} (factor del patrón pesado, se obtiene un buen ajuste cuando este valor es inferior a 10), R_{exp} (factor esperado) y el GOF o X^2 (ajuste de bondad o Chi cuadrado). El factor X^2 nunca debe estar por debajo del valor de 1 y cuando su valor es exactamente 1, esto no garantiza que el modelamiento es correcto. Si el valor de X^2 es menor a 1, indica que: a) el modelo utilizado para el refinamiento coincide con el perfil experimental, sin embargo, los datos matemáticos obtenidos en el ajuste se encuentran sobrevalorados, b) el modelo se encuentra incompleto o c) el modelo utilizado no es el apropiado [75]. En las ecuaciones 1-8, 1-9 y 1-10, se observa el cálculo matemático que se utiliza para determinar el valor de los factores de ajuste previamente mencionados.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m \left(Y_{o,m} - Y_{c,m}\right)^2}{\sum w_m {Y_{o,m}}^2}} \qquad \text{Ecuación 1-8 [71]}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{M-P}{\sum w_m {Y_{o,m}}^2}} \qquad \text{Ecuación 1-9 [71]}$$

$$GOF = chi = R_{wp}/R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum w_m \left(Y_{o,m} - Y_{c,m}\right)^2}{M-P}} \qquad \text{Ecuación 1-10 [71]}$$

$$Y_{o,m} \wedge Y_{c,m} \equiv \text{Son los datos observados y calculados en un punto m}$$

$$M \equiv \text{Número de datos}$$

$$P \equiv \text{Número de parametros}$$

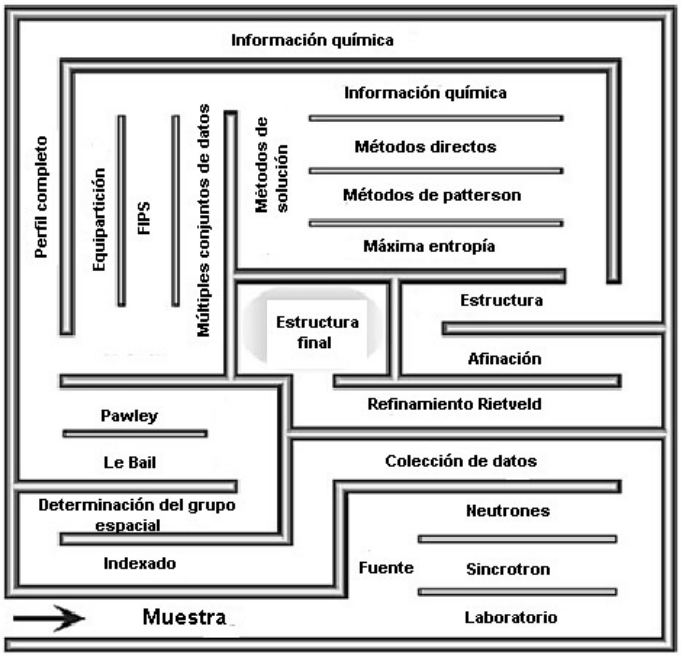
1.6 Métodos de simulación estructural.

Existen diferentes procesos matemáticos utilizados para resolver estructuras a partir de los datos tomados por difracción convencional (Bragg-Brentano), microdifracción de rayos X, difracción de neutrones o sincrotrón. Cada compuesto puede ser resuelto de diversas maneras y la metodología no es la misma para todas las moléculas ya que el

empaquetamiento cristalino de cada una de ellas varía por diversos factores como su estructura (interacciones inter e intramoleculares), sistema de cristalización, grupo espacial entre otros. En la **Figura 1-15**, se observan algunas rutas que se pueden tomar para llegar a elucidar la estructura del compuesto de interés [76].

Es importante tener en cuenta que la metodología que se seleccione para la solución de la estructura depende, entre diferentes variables, de la cristalinidad y la pureza del material, ya que, con una alta calidad de la muestra, se evita el solapamiento de sus señales características con las de otros posibles materiales e impurezas presentes. Independiente de la fuente de radiación, el primer paso será la caracterización cristalográfica mediante el proceso de indexado y posterior determinación del grupo espacial. Escoger una correcta solución de la celda unidad permitirá resolver de forma certera la respectiva estructura de la molécula [76].

Figura 1-15. Caminos para resolver estructuras por DRXP. Tomado de [76].



Para resolver estructuras por polvo existen diferentes métodos y estos básicamente se pueden clasificar en tres: a) Adaptaciones de las técnicas monocristalinas, b) métodos de espacio directo, y c) combinaciones de los métodos mencionados anteriormente. En los métodos de espacio directo, el perfil de difracción obtenido se compara con el perfil de difracción experimental observando los ajustes y desviaciones generadas [76]. Para el

desarrollo de este método, es de gran importancia el conocimiento químico de la molécula (se debe conocer la conectividad de los átomos es decir, las interacciones inter e intramoleculares y las interacciones C-H···π y π···π entre otros) y se utilizan diferentes algoritmos matemáticos tanto simples como compuestos [76]. Entre estos últimos se encuentran los algoritmos genéticos (su esencia es simular operaciones de la selección biológica natural) y algoritmos de recocido simulado utilizados en diferentes programas como TOPAS, EXPO, FOX, EAGER, GEST, MAUD entre otros [77].

En el caso de los algoritmos de recocido simulado, fueron introducidos por primera vez, en la solución de estructuras a partir de datos de difracción de polvo, por Deem y Newsam en 1989 y se basan en la solución de estructuras cristalinas mediante el desplazamiento de la molécula en la celda unidad realizando diferentes ajustes en las posiciones, posibles orientaciones y conformaciones hasta obtener un valor mínimo en una función de costo calculada [78].

2. Sección experimental

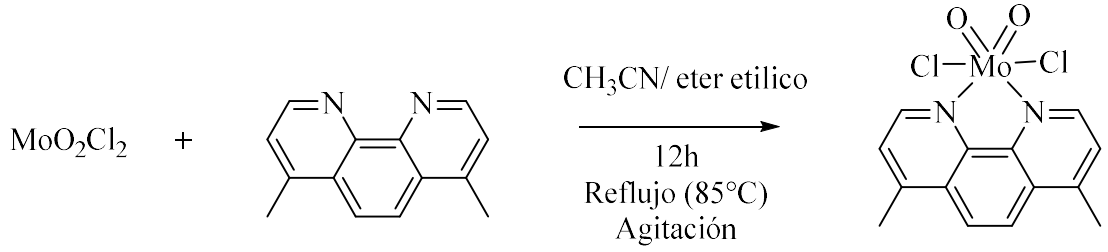
En este capítulo se describe con detalle la síntesis y la metodología utilizada en la toma de datos de difracción de polvo de los compuestos de molibdeno investigados. Es importante mencionar que la síntesis y caracterización espectroscópica se llevó a cabo en el Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES) del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, pero no hizo parte del trabajo experimental desarrollado en esta tesis de investigación. Esta descripción de la síntesis se incluye para que se identifique como se prepararon los respectivos compuestos.

2.1 Síntesis de los compuestos de dióxido-Mo (VI)

2.1.1 Síntesis del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI)

Se añadieron lentamente 0.208 g (1.0 mmol) de ligando 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina disueltos en acetonitrilo (20 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno a una solución de acetonitrilo (20 mL) que contenía 0.200 g (1.0 mmol) de MoO_2Cl_2. La mezcla de reacción se dejó en reflujo durante la noche a una temperatura de 85 °C, se filtró al vacío y el sólido resultante se lavó tres veces con éter etílico (3x20 mL) para obtener un sólido de color rosa claro. (0.310 g; %R=75.9) IR (cm^{-1}) KBr: 3089 (=CH), 2991 (CH), 1622 (C=C), 1427 (C=C), 935 ($Mo=O_{asym}$), 899 ($Mo=O_{sym}$). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.17 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 8.47 (s, 2H), 8.10 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 2.99 (s, 6H). Análisis elemental calculado para $C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$ (407.93): C 41.30, H 2.97, N 6.88. Observado: C 41.44, H 2.99, N 6.39.

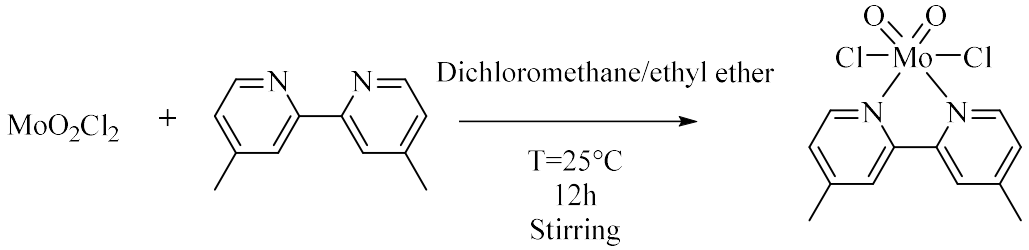
Figura 2-1. Síntesis del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI).



2.1.2 Síntesis del compuesto dicloridodióxido-(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)molibdeno(VI)

A una solución de diclorometano (10 mL) que contenía 0.200 g (1.0 mmol) de MoO_2Cl_2, se añadieron lentamente 0.184 g (1,0 mmol) del ligando 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina disuelto en diclorometano (15 mL) bajo una atmósfera de nitrógeno. La reacción se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente protegida de la luz. La mezcla de reacción se filtró al vacío y el sólido resultante se lavó tres veces con éter etílico (3x20mL) para obtener un sólido verde claro. (0.220 g; %R=57.2) IR (cm^{-1}) KBr: 3074 (=CH), 2988 (CH), 1616 (C=C), 1423 (C=C), 935 ($Mo=O_{asym}$), 907 ($Mo=O_{sym}$). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.43 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 8.05 (s, 2H), 7.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.62 (s, 6H). Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$ (383.93): C 37.62, H 3.16, N 7.31. Observado: C 37.81, H 2.98, N 6.98.

Figura 2-2. Síntesis del compuesto dicloridodióxido-(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)molibdeno(VI).



2.2 Toma de datos de difracción de polvo

Las muestras en polvo de las moléculas estudiadas fueron molturada y homogeneizada cada una de ellas en un mortero de ágata y posteriormente montadas en un disco de silicio con cavidad, aplicando la técnica de llenado frontal. Posteriormente, el disco de silicio se ajustó en un porta-muestras de acero inoxidable (cada muestra por separado). Previo al registro de datos, el difractómetro fue alineado y verificado utilizando una pastilla sinterizada de silicio. Los perfiles de difracción fueron registrados a temperatura ambiente (298 K) en un difractómetro de rayos X marca Panalytical modelo X´PERT PRO equipado con un goniómetro de radio primario y secundario de 240 mm, una fuente de rayos X con ánodo de Cu ($CuK\alpha_{1,2}$ λ= 1.54056 Å), un detector lineal PIXcel y un filtro de níquel con un espesor de 0.020 mm para eliminar la radiación Beta (β). El registro de datos se realizó con una geometría convencional Bragg-Brentano en un rango de barrido de 5.0° a 80.0° 2Theta con un tamaño de paso de 0.026° 2Theta, un tiempo de conteo de 97.920 s (compuesto con el ligando 4,7'-dimetil-1,10'-fenantrolina) y 450.075 s (compuesto con el ligando 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina), un voltaje de 45 kV y un amperaje de 40 mA.

A partir de los difractogramas obtenidos se procedió a realizar la caracterización cristalográfica (indexado y determinación del grupo espacial), la descomposición del perfil completo (WPPD), la elucidación estructural mediante el método de recocido simulado, el refinamiento de las estructuras obtenidas mediante el método de Rietveld y la evaluación final de los resultados mediante los programas PLATON, DIAMOND y CRYSTAL EXPLORER.

3. Resultados y discusión

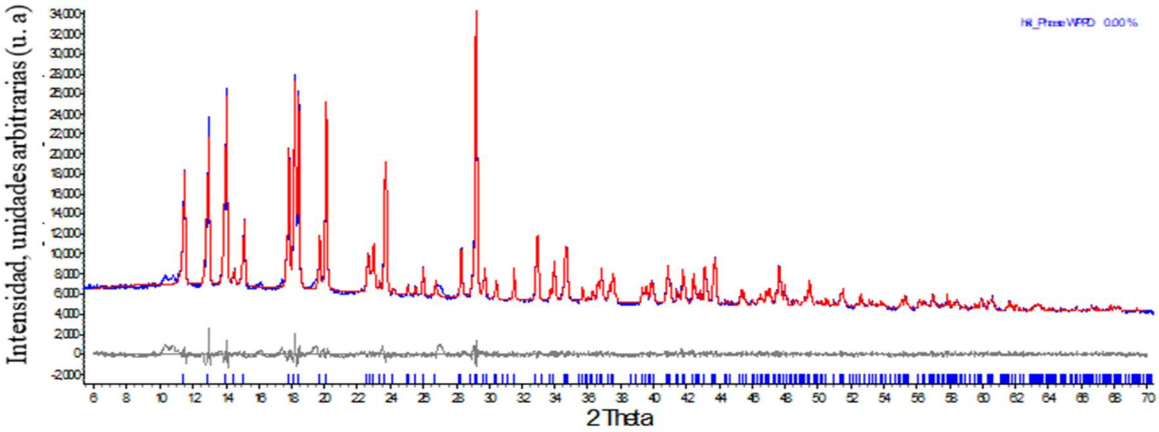
3.1 Dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$)

3.1.1 Caracterización cristalográfica y elucidación estructural

En la **Figura 3-1** se presenta en azul el perfil de difracción de rayos X experimental obtenido para el compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). El difractograma obtenido por difracción de polvo fue indexado utilizando el programa de análisis TOPAS obteniéndose un sistema cristalino monoclínico con parámetros de celda unidad ***a*** = 12.9287 Å, ***b*** = 9.7604 Å, ***c*** = 11.9717 Å, ***β*** = 101.6880° y un volumen de la celda *V* = 1479.376 $Å^3$. El análisis de las ausencias sistemáticas fue realizado mediante el uso del programa EXPO2014 sugiriendo el grupo espacial *C2/c* (No. 15) con una figura de mérito de 0.599. En el **Anexo 1** se presenta la tabla de evaluación de los datos cristalográficos obtenida con el programa NBS*AIDS80 [79], cuyas figuras de mérito fueron M(20)=20.7 y F(30)= 31.3 (123 líneas teóricas, 50 líneas de entrada y 50 líneas indexadas).

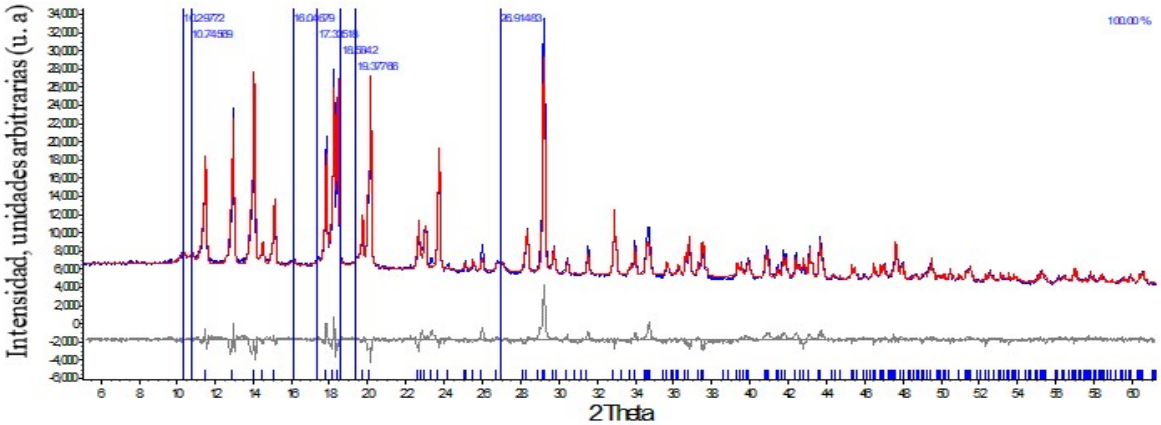
Posteriormente, se realizó una descomposición completa del patrón de difracción (WPPD: Whole Powder Pattern Decomposition) mediante el método de ajuste de Pawley con el programa TOPAS usando parámetros fundamentales [80]. Para el modelamiento del ruido de fondo y el perfil de emisión se utilizó un polinomio tipo Chebyshev de orden 5 y un perfil CuKα5_Berger respectivamente [66]. En la **Figura 3-1** también se presenta el ajuste obtenido del WPPD cuyos residuales generados son: Rexp = 1.17, Rwp = 2.95, Rp = 2.09 y Godness of Fit (GOF) = 2.52. Como se puede evidenciar, existen alrededor de 6 señales de impurezas ubicadas en 10.298°, 10.746°, 16.047°, 17.335°, 19.378° y 26.915° 2Theta que no corresponden a los reactivos de partida ni al compuesto de molibdeno (VI) esperado. Estas reflexiones se encuentran con baja intensidad y no se consideraron en el proceso de elucidación estructural.

Figura 3-1. Descomposición completa del patrón de polvo (WPPD) del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil]-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil de difracción experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris.



Luego de realizada la caracterización cristalográfica (determinación del sistema cristalino, grupo espacial y constantes de celda unidad) se procedió con la elucidación estructural mediante el uso del programa EXPO2014, empleando el método de recocido simulado [78], [81]. El rango angular utilizado para la caracterización estructural fue de 5° a 45° 2Theta, con un modelamiento del ruido de fondo polinomial tipo Chebyshev de orden 19.

Figura 3-2. Refinamiento mediante el método de Rietveld del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris. Las líneas sólidas de color azul corresponden a las reflexiones de impurezas identificadas en el difractograma y a una banda que permite modelar un pequeño halo de amorficidad presente en el material.



Para resolver la estructura y obtener el mejor ajuste entre el perfil observado y el perfil calculado, fue necesario trabajar con el modelo de ocupancias dinámicas. La función de costo obtenida fue de 9.72 y las posiciones atómicas de la molécula resuelta se describen en la **Tabla 3-1**.

Tabla 3-1. Posiciones atómicas del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI).

Posiciones atómicas						
Número	**átomo**	**Nivel**	**Xfrac**	**Yfrac**	**Zfrac**	**Ocupancia**
1	C	C1	0.1582	0.8388	1.0192	1
2	C	C2	0.1310	0.9666	0.9720	1
3	C	C3	0.0622	0.9711	0.8629	1
4	C	C4	0.0272	0.8456	0.8095	1
5	N	N1	0.0568	0.7225	0.8579	1
6	C	C5	0.1199	0.7193	0.9599	1
7	H	H1	0.2100	0.8296	1.1023	1
8	C	C6	0.1732	1.0955	1.0340	1
9	H	H2	0.1409	0.6182	0.9949	1
10	C	C13	0.0266	1.0957	0.8042	1
11	H	H5	0.0408	1.1787	0.8423	1
12	Mo	Mo1	0.0000	0.5272	0.7500	1
13	O	O1	0.0441	0.4354	0.8722	1
14	Cl	Cl1	0.1650	0.5622	0.6981	1
15	H	H10	0.1751	1.0860	1.1251	1
16	H	H11	0.1245	1.1846	1.0023	1
17	H	H12	0.2538	1.1173	1.0230	1

Finalmente, se procedió a realizar el refinamiento de la estructura obtenida mediante el método de Rietveld (mínimos cuadrados) con el programa TOPAS, utilizando la función de parámetros fundamentales como función de modelamiento del perfil y para las correcciones de picos, la variable Zero error cuyo valor obtenido fue de 0.0646 (8). Adicionalmente, se refinaron el factor de escala, el ruido de fondo, las constantes de celda unidad, posibles orientaciones preferenciales, factores microestructurales y la forma de los picos que es presentado en la **Figura 3-2**. Este último se realizó utilizando el modelo

matemático de parámetros fundamentales. Los parámetros obtenidos del refinamiento se observan en la **Tabla 3-2.**

Tabla 3-2. Datos cristalinos y parámetros obtenidos del refinamiento realizado mediante el método de Rietveld del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI).

Datos cristalográficos			
Formula empírica	$C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$	Volumen (Å^3)	1488.27 (11)
Peso molecular (g/mol)	407.1055	*Z*	4
Sistema cristalino	Monoclinico	*Z´*	0.5
Grupo espacial	*C2/c* (No.15)	Rexp	1.23
a / Å	12.9495 (5)	Rexp`	4.76
b / Å	9.7752 (4)	Rwp	4.65
c / Å	12.0069 (6)	Rwp`	17.96
α / °	90	Rp	3.26
β / °	101.707 (3)	Rp`	19.05
γ / °	90	GoF	3.78

Con ayuda del programa DIAMOND [82] se generó la estructura molecular obtenida para el compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), la cual se puede observar en la **Figura 3-3** proyectada a lo largo del eje *a*. Se confirma la planaridad de los anillos de la fenantrolina y la habilidad que tienen los átomos de nitrógeno para enlazarse de forma coordinada con el metal central. La unidad asimétrica corresponde a la mitad de la molécula (Z´= 0.5) y la otra mitad de dicha molécula se reproduce por simetría, por ello las etiquetas de los átomos se repiten. Los átomos de cloro, nitrógeno y oxígeno están unidos al molibdeno (VI), formando una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, un volumen de 12.307 Å^3 y una elongación cuadrática de 1.063, en la cual los átomos de cloro actúan como contraiones para obtener un complejo de coordinación eléctricamente neutro (**Figura 3-4**).

Se destaca que los átomos de cloro se posicionan en forma *trans* y los átomos de oxígeno y nitrógeno en forma *cis* generando una mayor estabilidad en la molécula debido a las contribuciones electrónicas como se evidencia en diversas publicaciones para los compuestos de tipo $MO_2X_2L_2$ los cuales adoptan en su mayoría, una configuración oxo-*cis*,

X-*trans* y L-*cis,* siendo X, ligandos como el cloro, bromo y flúor y M el metal central de molibdeno o tungsteno [83].

Figura 3-3. Estructura molecular del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) con el esquema de etiquetado de átomos y anillos. *Cg2* y *Cg3* hacen referencia a los centroides de los anillos aromáticos.

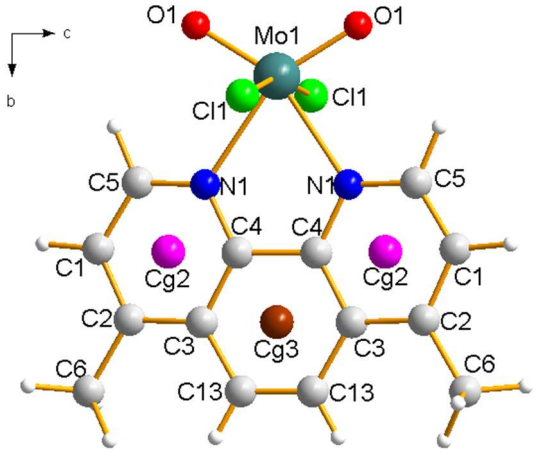
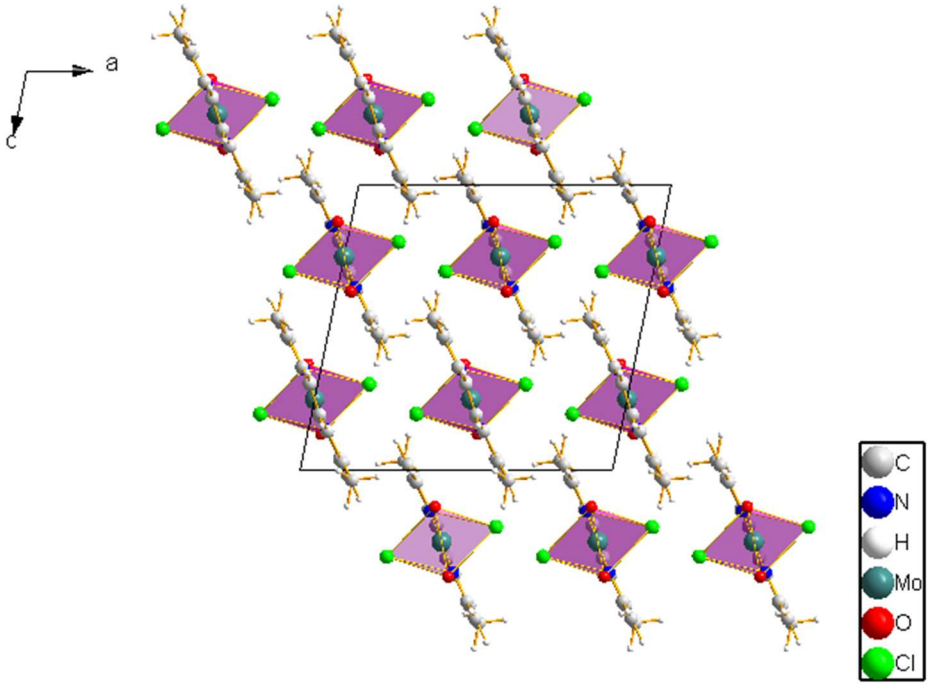


Figura 3-4. Coordinación octaédrica del metal de molibdeno coordinado con los átomos de oxígeno, cloro y nitrógeno. En la figura se observa una proyección a lo largo del eje *b* en la cual los poliedros están paralelos a lo largo de los ejes *a* y *c*.



3.1.2 Enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares

En la **Tabla 3-3**, se resumen los parámetros geométricos más relevantes generados por la variedad de átomos donores (*D*) y aceptores (*A*) de enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), incluyendo las interacciones intermoleculares e intramoleculares y las interacciones *π-π* entre los anillos centroides *CgI* y *CgJ* (*I* toma el valor de 2 *y J* toma los valores de *2* o *3)*).

La geometría de los contactos se definió a través del programa PLATON [84], donde se especifica que *Cg2* y *Cg3* son los centroides de los anillos 2 y 3 como se describe en la **Figura 3-3**. El valor *d* hace referencia a la distancia entre los centroides *CgI*···*CgJ*, *α* corresponde al ángulo diedro entre los planos I y J, *β* es el ángulo entre el vector *Cg(I)* →*Cg(J)* y la normal al plano I, *γ* es el ángulo entre el vector *Cg(I)* →*Cg(J)* y la normal al plano J, *CgI*_Perp es la distancia perpendicular del centroide *CgI* sobre el anillo J, *Cg*J_Perp es la distancia perpendicular del centroide *CgJ* sobre el anillo I.

Tabla 3-3. Parámetros geométricos más relevantes del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI).

Parámetros geométricos					
D*-H···*A	***D*-H (Å)**	**H···*A* (Å)**	***D*-*A* (Å)**	***D*-H···*A* (°)**	**Operaciones de simetría**
(C1-H1···Cl1)*	1.09	2.812	3.8139	153	1/2-x,3/2-y,2-z
(C13-H5··· O1)*	0.93	2.534	3.4161	158	x,1+y,z
(C5-H2··· O1)*	1.09	2.487	3.0585	112	---
CgI*···*CgJ* *π-π	***d* (Å)**	***α/β/γ* (°)**	***Cg*I_Perp/*CgJ*_Perp (Å)**		
Cg2···*Cg2*	4.6234	0/41.5/41.5	-3.4632/-3.4632		-X,2-Y,2-Z
Cg2···*Cg2*	4.5692	0/57.7/57.7	2.4387/24387		1/2-X,3/2-Y,2-Z
Cg2···*Cg3*	4.7955	5/42.1/47.0	-3.2680/-3.5591		-X,2-Y,2-Z
Cg2···*Cg3*	4.7955	5/42.1/47.0	3.2680/-3.5591		X,2-Y,1/2+Z

Cg2 es el centroide del anillo formado por los átomos C1 a C5 y N1. Estos átomos se reproducen por simetría para obtener el otro anillo aromático, también con el centroide denotado Cg2 presente en la otra mitad de la molécula.

Cg3 es el centroide del anillo formado por los átomos C4, C3, C13, C4*, C3* y C13*.

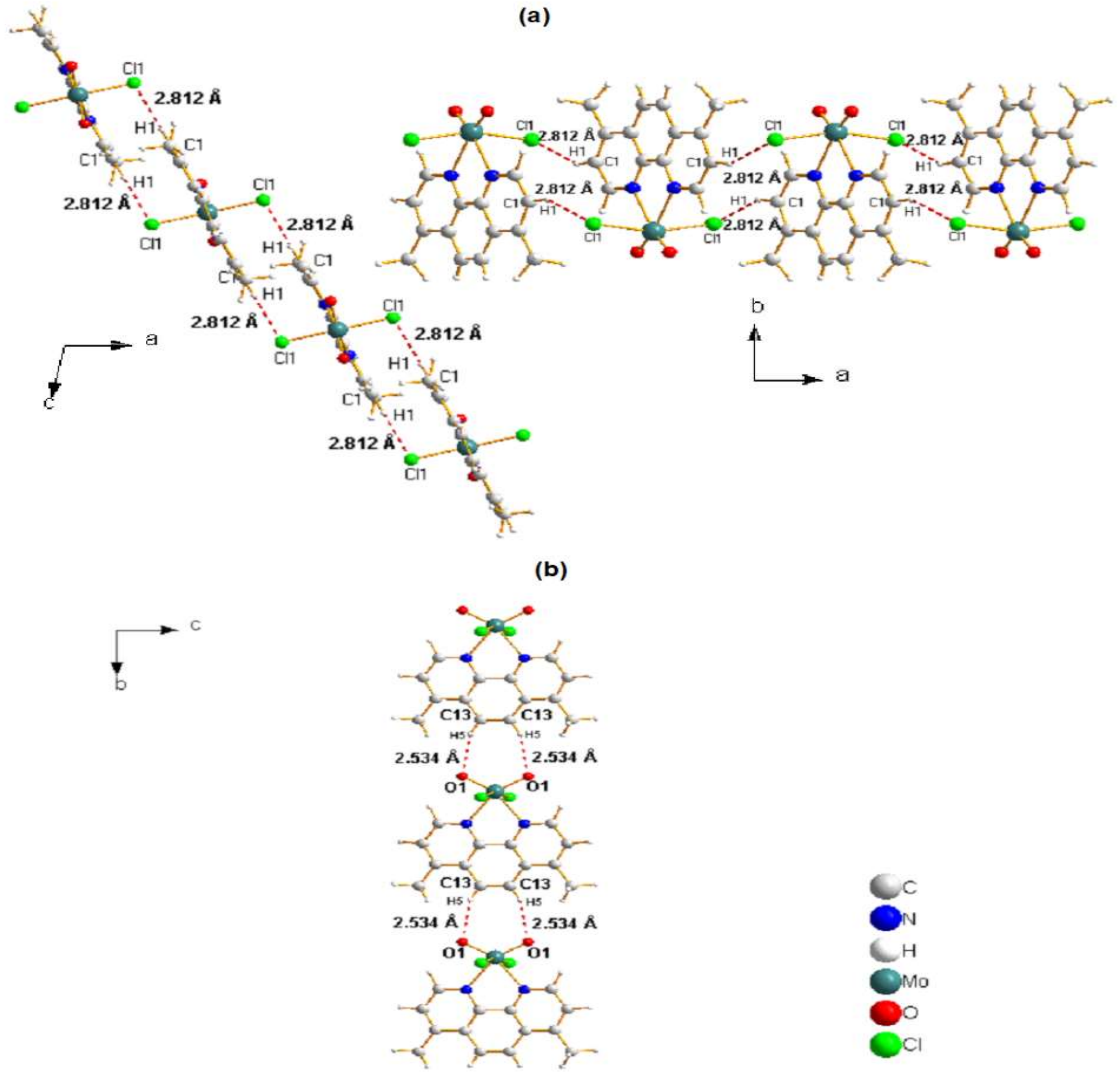
(*) = átomos con posiciones atómicas que se reproducen por simetría.

D es el átomo Donor, *A* es el átomo aceptor.

La estructura del material revela la presencia de cuatro enlaces de hidrógeno intermoleculares y dos enlaces de hidrógeno intramoleculares. Las interacciones intermoleculares corresponden a los enlaces C1-H1···Cl1 (2 interacciones en toda la

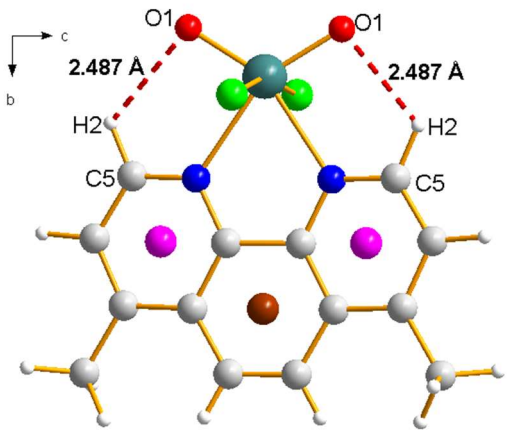
molécula) y C13-H5···O1 (2 interacciones en toda la molécula), que en una proyección en el eje *c,* forman cadenas tipo zigzag a lo largo del eje *a,* y en una proyección a lo largo del eje *b* se evidencia que las moléculas se organizan formando cadenas en diagonal a lo largo de los ejes *a* y *c* (**Figura 3-5a**). Los enlaces C13-H5···O1 forman cadenas lineales a lo largo del eje *b* cuya distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno corresponden a 2.534 Å (**Figura 3-5 b**).

Figura 3-5. Análisis de las interacciones intermoleculares. a) Interacciones intermoleculares de los enlaces C1-H1···Cl1 (a la izquierda de la figura se observa la proyección a lo largo del eje *b* y a la derecha, la proyección a lo largo del eje *c*, b) Interacciones intermoleculares entre los átomos C13-H5···O1.



Adicionalmente, el análisis de la estructura también indica la existencia de dos enlaces de hidrógeno intramoleculares (C5-H2···O1) que ayudan en la estabilidad de los enlaces del octaedro formado, cuyo metal central corresponde al átomo de molibdeno. En la **Figura 3-6**, en una proyección a lo largo del eje *a,* se observan dichas interacciones presentes en la molécula.

Figura 3-6. Interacciones intramoleculares presentes entre los átomos C5-H2···O1.

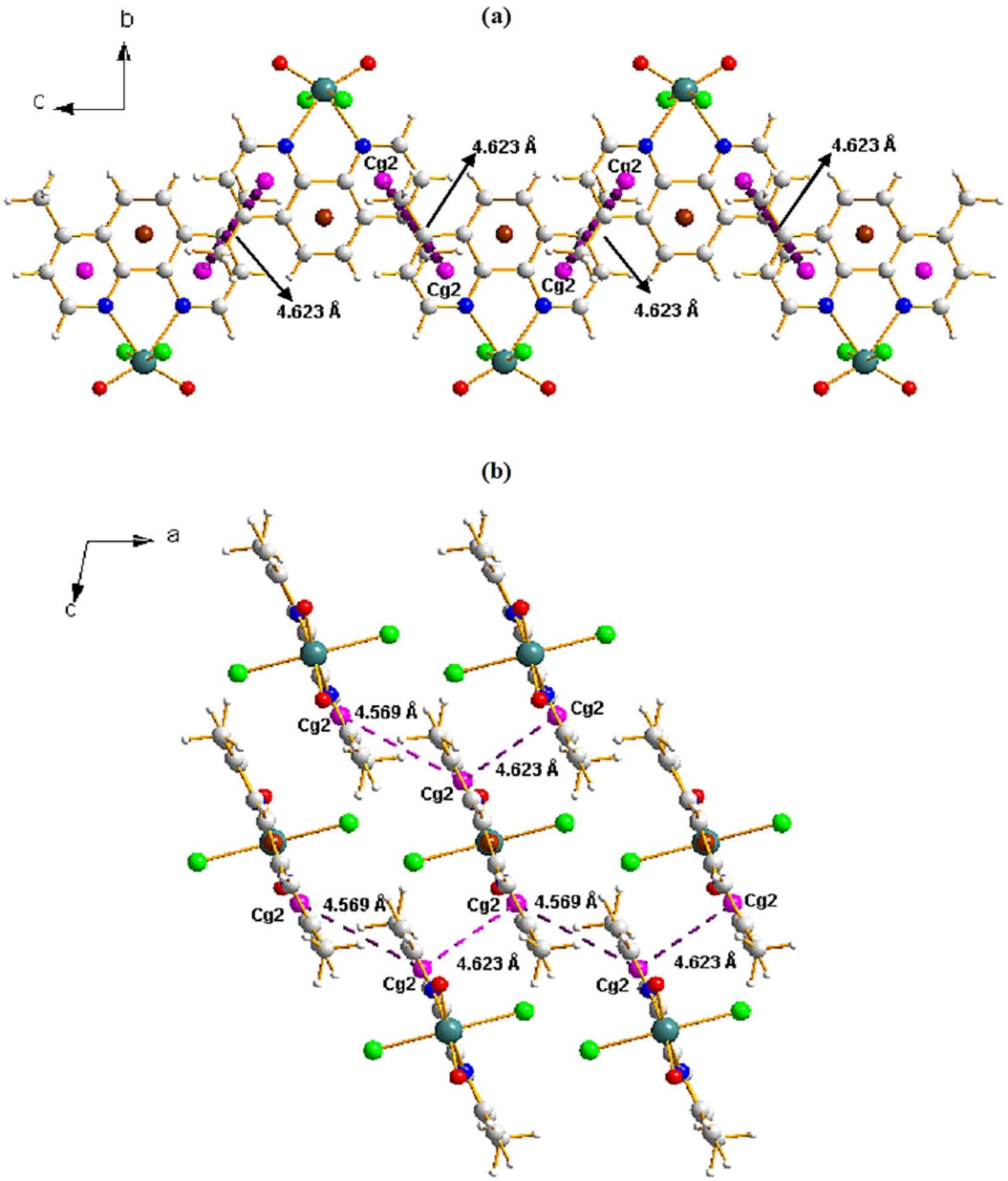


3.1.3 Interacciones π-π

Como se puede observar en la **Figura 3-7** y en la **Figura 3-8**, la conectividad entre las moléculas del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), además de los puentes de hidrogeno, también se presenta a través de las interacciones π-π. En la **Figura 3-7a** y **Figura 3-7b**, se evidencian las interacciones π-π generadas entre los centroides *Cg2*···*Cg2* con distancias de 4.6234 Å y 4.5692 Å. Estas interacciones se encuentran relacionadas con las operaciones de simetría -X, 2-Y, 2-Z y 1/2-X, 3/2-Y, 2-Z.

En la **Figura 3-7a**, se observa que dichas interacciones forman cadenas de tipo zigzag a lo largo del eje c. En la **Figura 3-7b**, se observa en una proyección a lo largo del eje *b,* que las moléculas se organizan formando cadenas en diagonal a lo largo de los ejes *a* y *c* y como se mencionó anteriormente, son de tipo zigzag.

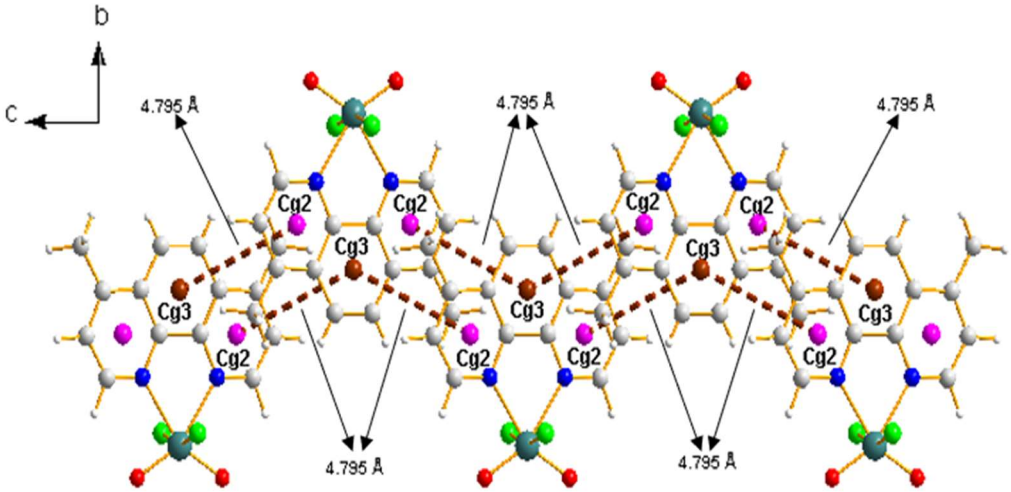
Figura 3-7. Interacciones π-π entre los centroides *Cg2*···*Cg2*. En la figura 3-7a, figura superior, se observan las interacciones entre los centroides *Cg2*···*Cg2* a lo largo del eje *c* y en la figura 3-7b, en la proyección a lo largo del eje *b, se observa* la organización de las moléculas que forman cadenas en diagonal a lo largo de los ejes *a* y *c*.



Como se observa en la **Figura 3-8**, la distancia más larga (*d* = 4.7955 Å) de las interacciones π-π resulta entre el centroide *Cg2* y el centroide *Cg3*. Dichas interacciones están relacionadas por las operaciones de simetría -X, 2-Y, 2-Z; X, 2-Y, 1/2+Z y X, 2-Y, -

1/2+Z. Al igual que en las interacciones entre los centroides *Cg2*···*Cg2*, en estas interacciones, vistas en una proyección a lo largo del eje *a*, forman cadenas de tipo zigzag a lo largo del eje *c*.

Figura 3-8. Interacciones π-π entre los centroides *Cg2* y el centroide *Cg3*.

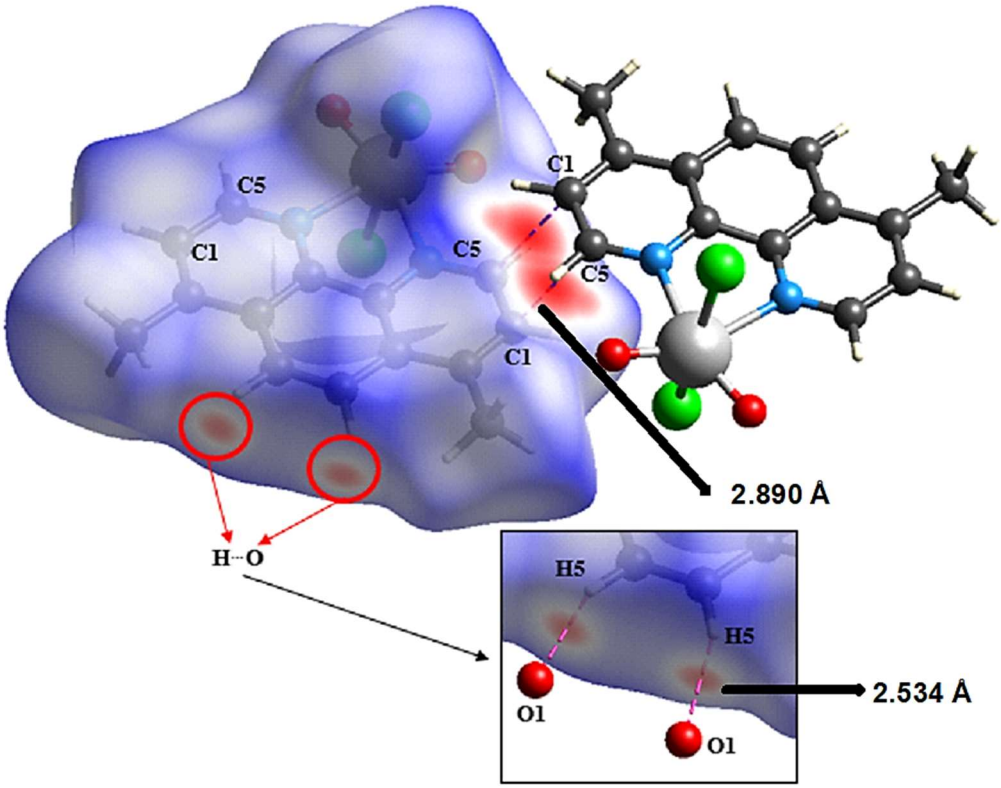


3.1.4 Análisis de la superficie de Hirshfeld

Los análisis de la superficie de Hirshfeld del compuesto dicloridodióxido-(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)-molibdeno(VI), fueron realizados mediante el uso del programa CrystalExplorer21 [85]. Las zonas de color rojo, corresponden a las interacciones de corto alcance y las zonas de color azul, a los contactos de largo alcance. En la **Figura 3-9**, se observan las interacciones intermoleculares de corto alcance entre los átomos H···O (H5···O1) y C···C (C1···C5 y C5···C1) con una distancia entre átomos de 2.534 Å y 2.890 Å respectivamente.

En la **Figura 3-10a**, se identifica mediante la figura del índice de forma, las interacciones de los átomos de los 3 anillos aromáticos (π···π) demarcadas con un color rojo intenso, y en la **Figura 3-10b**, la propiedad de superficie de curvatura a partir de la cual, mediante las zonas demarcadas con color verde, se define que no hay apilamientos de una estructura sobre otra.

Figura 3-9. Análisis de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). En el recuadro se observan los átomos de otra molécula con la que se genera la interacción.



En la **Figura 3-11**, se encuentran los gráficos de las huellas digitales [85] de las contribuciones correspondientes a las interacciones más importantes en la superficie de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). En el empaquetamiento cristalino, las mayores contribuciones se dan por las interacciones H···Cl/Cl···H, H···C/C···H, H···O/O···H e H···H cuyos porcentajes son de 30.2 %, 23.4 %, 20.3 % y 16.5 %. Adicionalmente, los contactos C···Cl/Cl···C, C···C y N···H/H···N contribuyen en un porcentaje de 3.3 %, 2.3% y 2.2 % respectivamente. Existen otras interacciones que contribuyen en menor grado con un porcentaje de 1.8 %.

Figura 3-10. Análisis de la superficie de Hirshfeld de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), a) índice de forma y b) curvatura.

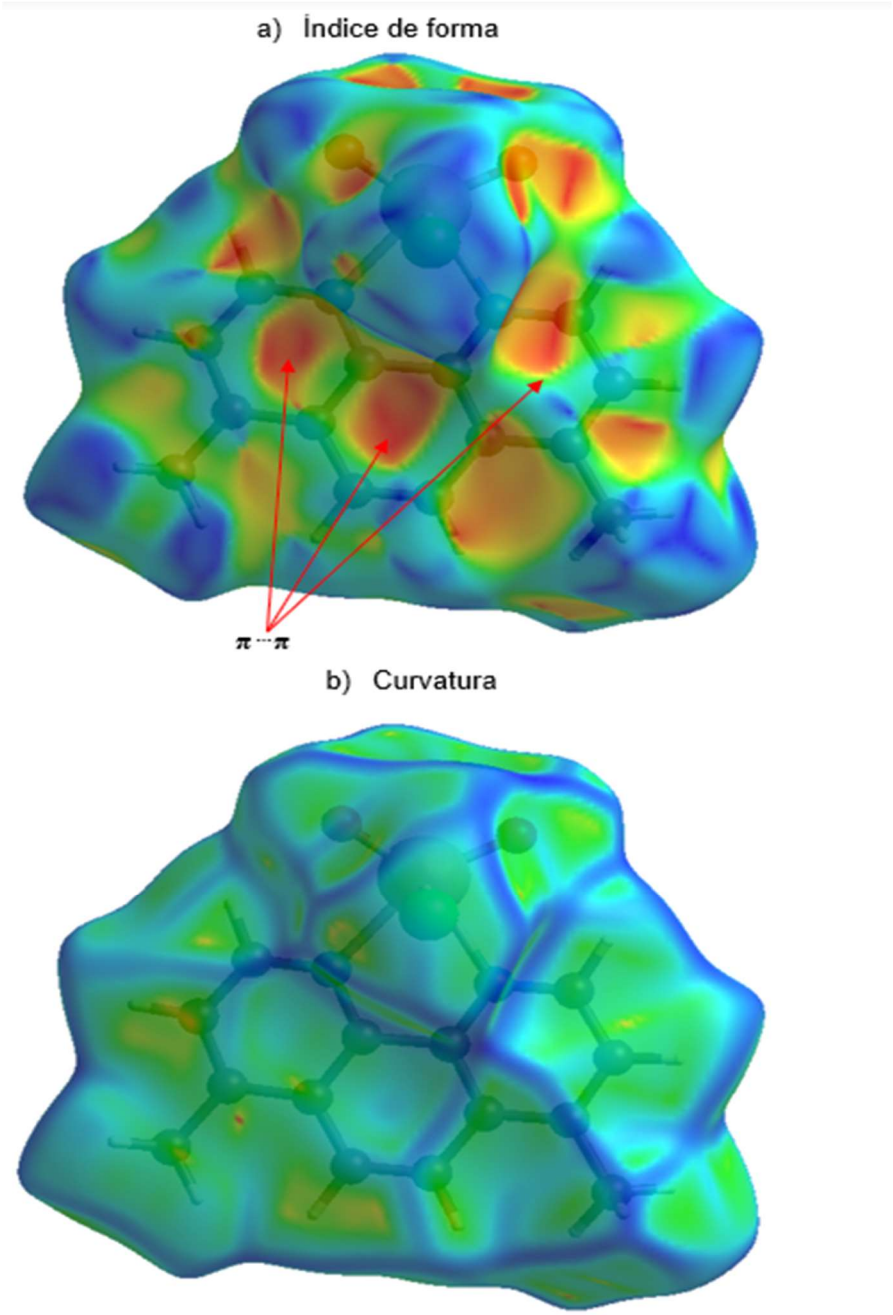
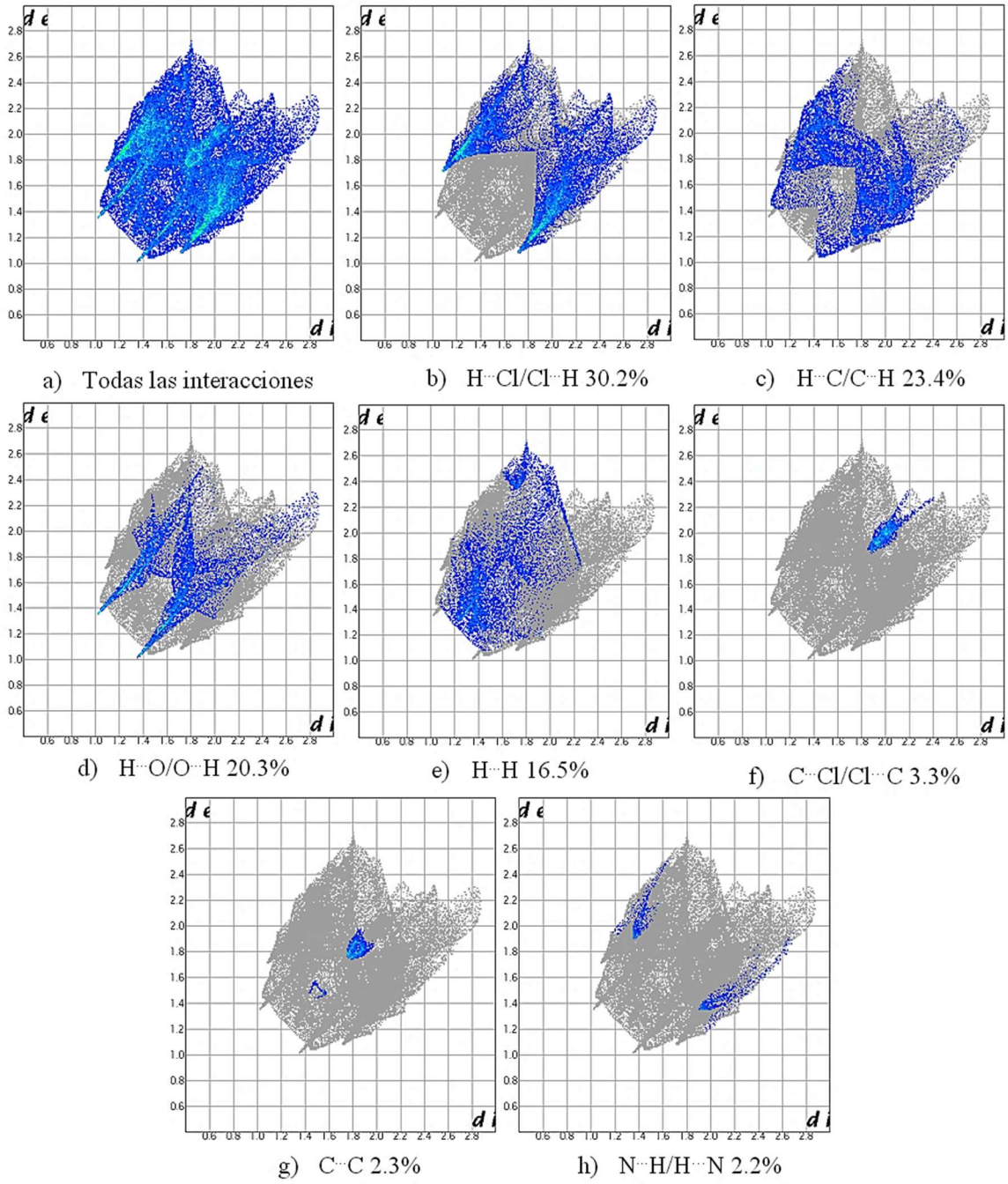


Figura 3-11. Huellas digitales y sus contribuciones porcentuales para las interacciones más relevantes en la superficie de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI). Los ejes *di* y *dє* corresponden a las distancias internas y externas de puntos dados más cercanos sobre la superficie de Hirshfeld [86].

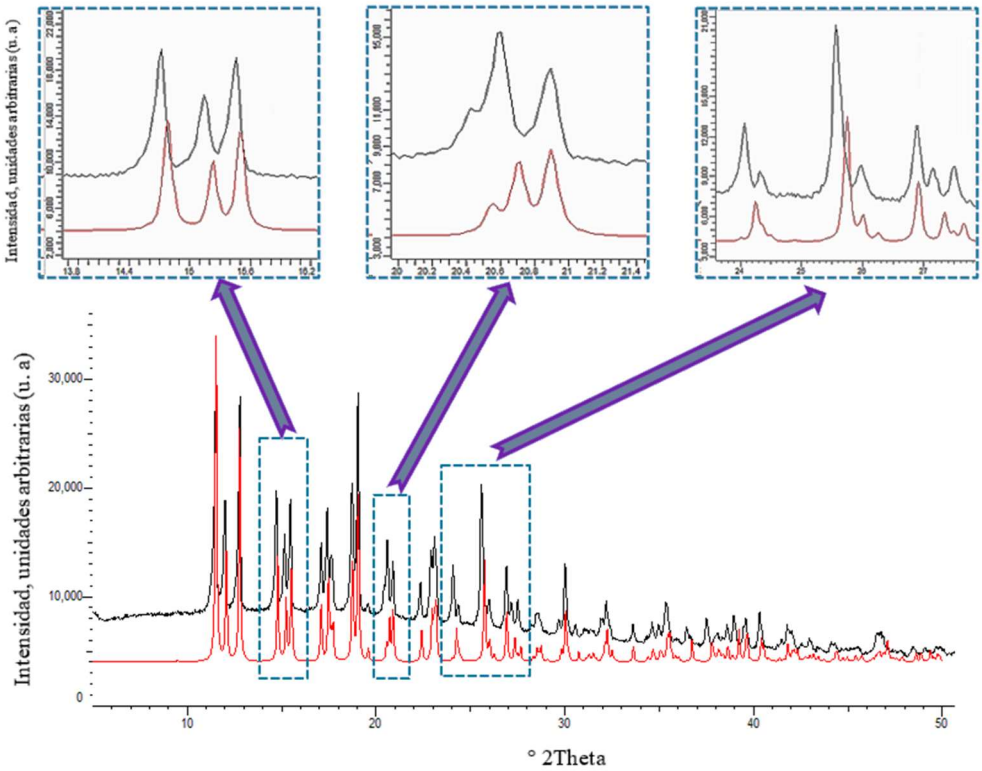


3.2 Dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$)

3.2.1 Caracterización cristalográfica y elucidación estructural

En la **Figura 3-12** (difractogramas de color rojo y negro), se observan los perfiles de difracción de rayos X obtenidos a 173.15 K y 298 K del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). Los datos obtenidos a bajas temperaturas (173.15 K) fueron publicados por D. M. Baird, F. L. Yang y D.J. Kavanaugh en 1995 [87]. Como se puede evidenciar en los difractogramas, existen variaciones en las posiciones de las reflexiones del compuesto de interés debido a las temperaturas a las cuales cada perfil fue registrado. Esto se genera por los cambios en las vibraciones de los átomos lo que conlleva a su vez a una modificación en las constantes de celda unidad y un aumento en el volumen de dicha celda [65].

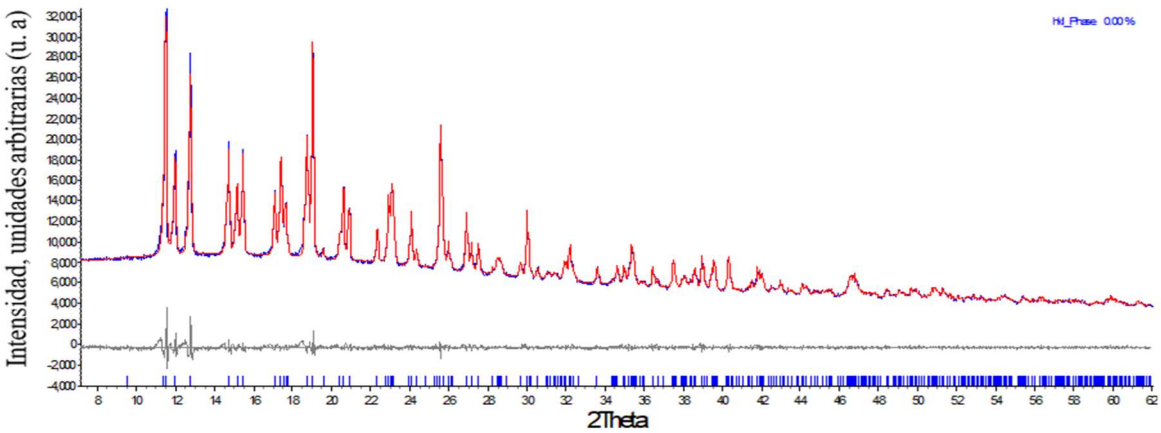
Figura 3-12. Perfiles de difracción del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) obtenidos a diferentes temperaturas.



El perfil de color rojo fue registrado a una temperatura de 173,15 K en un difractómetro de muestras monocristalinas marca Rigaku[87]. El perfil de color negro corresponde al perfil de difracción experimental registrado a una temperatura de 298 K en un difractómetro de muestras policristalinas marca PANALYTICAL.

El difractograma obtenido a temperatura ambiente por difracción de polvo fue indexado en un sistema monoclínico utilizando el programa de análisis DICVOL14 cuyos parámetros de red obtenidos son ***a*** = 12.0208 (11) Å, ***b*** = 10.3867 (11) Å, ***c*** = 11.7889 (14) Å, ***β*** = 103.187 (7)° y un volumen de la celda ***V*** = 1433.10 (26) Å^3. Las figuras de mérito generadas del proceso de indexado fueron *M* (20) = 28.2 y *F* (20) = 72.4. Todas las reflexiones fueron indexadas indicando la presencia de una única fase cristalina. El análisis de las ausencias sistemáticas fue realizado mediante el uso del programa EXPO2014 sugiriendo el grupo espacial $P2_1/n$ (No. 14) cuya figura de mérito obtenida fue de *FoM* = 0.612. La tabla de evaluación de los datos cristalográficos generada con el programa NBS*AIDS80 se puede observar en el **Anexo 2**, cuyas figuras de mérito obtenidas son *M* (20) = 11.9 y *F* (30) = 27.7.

Figura 3-13. Descomposición completa del patrón de polvo (WPPD) del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil de difracción experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris.

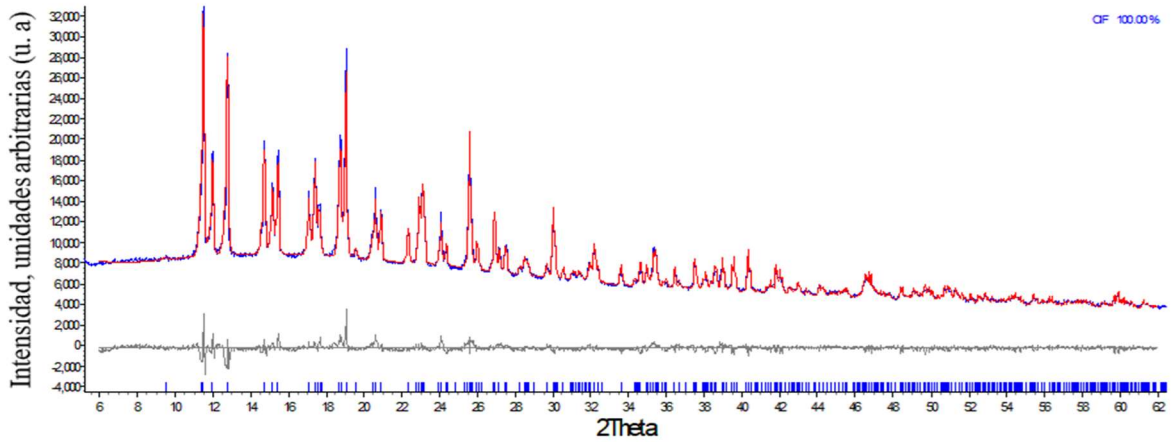


Posteriormente, se realizó un WPPD (*Whole Powder Pattern Decomposition*) mediante el método de ajuste de Pawley con el programa TOPAS usando parámetros fundamentales.

En la **Figura 3-13** se observa el ajuste del WPPD donde se obtuvieron los residuales de Rexp = 0.98, Rwp = 2.20, Rp = 1.54, Rexp´ = 2.54, Rwp´ = 5.68, Rp´ = 4.30 y Godness Of Fit (GOF) = 2.24. El ajuste del WPPD se efectuó en el rango de 7° 2Theta a 62° 2Theta y se utilizó un modelamiento del ruido de fondo polinomial tipo Chebyshev de orden 5 y un perfil de emisión CuKα5_Berger.

Una vez verificados los parámetros de red, el sistema cristalino y el grupo espacial se procedió con la elucidación estructural mediante el uso del programa EXPO2014 empleando el método de recocido simulado. La caracterización estructural se realizó en el rango angular de 5.00° 2Theta a 52.23° 2Theta, se utilizó un modelamiento del ruido de fondo polinomial tipo Chebyshev de orden 19 y se refinaron algunas torsiones entre los átomos carbono-carbono y carbono-hidrógeno. La función de costo obtenida fue de 4.868.

Figura 3-14. Refinamiento mediante el método de Rietveld del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) (perfil de color rojo). El difractograma de color azul corresponde al perfil experimental y el residual del refinamiento es la línea base de color gris.



Con el archivo **.cif* generado del proceso de elucidación estructural, se procedió a realizar el refinamiento de la estructura mediante el método de Rietveld utilizando el programa TOPAS. Dicho refinamiento se realizó en el rango angular de 6° 2Theta a 62° 2Theta empleando la función de parámetros fundamentales como función para modelar el perfil de difracción. Durante el refinamiento, para las correcciones de las posiciones de las reflexiones (errores de desplazamiento), se utilizó la variable Zero error cuyo valor obtenido fue de 0.0138 (6) y para los factores microestructurales se trabajó con la aproximación matemática Double-Voigt tipo Lorenciana (Cry size). Adicionalmente, se refinaron el factor

de escala, los parámetros de red y el ruido de fondo, este último mediante el uso de un modelo polinomial tipo Chebyshev de orden 5.

En la **Figura 3-14** se observa el refinamiento del perfil cuyos residuales son Rexp = 1.15, Rwp = 3.10, Rp = 2.26, Rexp´ = 2.56, Rwp´ = 6.92, Rp´ = 5.42 y Godness Of Fit (GOF) = 2.70. Las posiciones atómicas de la molécula resuelta a temperatura ambiente se describen en la **Tabla 3-4**, y en la **Tabla 3-5**, se observa una comparación entre los parámetros del refinamiento obtenidos a temperatura ambiente (298 K) y a bajas temperaturas (173.15 K, datos publicados por D. M. Baird, F. L. Yang y D.J. Kavanaugh en 1995).

Tabla 3-4. Posiciones atómicas del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).

Posiciones atómicas						
Número	**Átomo**	**Nivel**	**Xfrac**	**Yfrac**	**Zfrac**	**Ocupancia**
1	Mo	Mo1	0.6719(6)	-0.1813(7)	0.9579(6)	1
2	Cl	Cl1	0.5685(17)	-0.0820(20)	0.7837(16)	1
3	Cl	Cl2	0.8235(12)	-0.2312(15)	1.1172(12)	1
4	O	O1	0.573(3)	-0.154(4)	1.036(3)	1
5	O	O2	0.652(3)	-0.335(5)	0.910(3)	1
6	N	N1	0.819(5)	-0.147(10)	0.868(6)	1
7	N	N2	0.740(7)	0.025(6)	0.993(6)	1
8	C	C1	0.857(10)	-0.240(7)	0.804(11)	1
9	C	C2	0.939(11)	-0.216(12)	0.738(8)	1
10	C	C3	0.982(7)	-0.093(13)	0.737(8)	1
11	C	C4	0.947(10)	0.003(8)	0.803(11)	1
12	C	C5	0.864(10)	-0.027(10)	0.867(9)	1
13	C	C6	1.066(9)	-0.059(10)	0.665(7)	1
14	C	C7	0.821(8)	0.070(12)	0.941(7)	1
15	C	C8	0.860(6)	0.196(15)	0.953(8)	1
16	C	C9	0.814(8)	0.282(8)	1.022(8)	1
17	C	C10	0.732(10)	0.235(11)	1.076(8)	1
18	C	C11	0.697(7)	0.107(13)	1.060(9)	1
19	C	C12	0.852(8)	0.421(11)	1.035(8)	1
20	H	H1	0.830(50)	-0.320(50)	0.810(50)	1

Posiciones atómicas						
Número	**Átomo**	**Nivel**	**Xfrac**	**Yfrac**	**Zfrac**	**Ocupancia**
21	H	H2	0.960(50)	-0.280(60)	0.700(40)	1
22	H	H3	1.120(40)	-0.130(50)	0.670(50)	1
23	H	H4	1.030(50)	-0.040(60)	0.580(40)	1
24	H	H5	1.110(50)	0.020(60)	0.700(50)	1
25	H	H6	0.980(50)	0.090(60)	0.810(60)	1
26	H	H7	0.920(40)	0.220(70)	0.910(50)	1
27	H	H8	0.890(50)	0.440(70)	0.970(50)	1
28	H	H9	0.790(40)	0.480(50)	1.030(60)	1
29	H	H10	0.900(60)	0.430(50)	1.110(40)	1
30	H	H11	0.700(50)	0.290(70)	1.130(40)	1
31	H	H12	0.640(50)	0.080(60)	1.100(50)	1

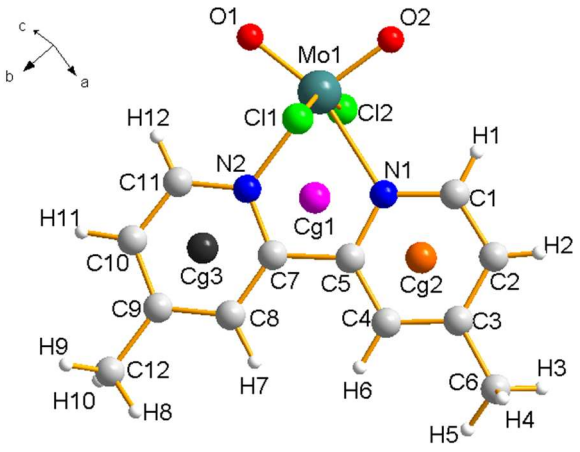
Tabla 3-5. Parámetros obtenidos del refinamiento realizado mediante el método de Rietveld a temperatura ambiente (298 K) y parámetros obtenidos por monocristal a bajas temperaturas (173.15 K) [87] del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).

Datos cristalográficos			
Compuesto = dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI)			
Formula empírica = $C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$			
Peso molecular (g/mol) = 383.085			
Metódo de Rietveld (temperatura 298 K)		**Monocristal (temperatura 173.15 K)** [87]	
Sistema cristalino	Monoclinico	Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (No.14)	Grupo espacial	$P2_1/n$ (No.14)
a (Å)	12.0180 (4)	*a* (Å)	11.746 (2)
b (Å)	10.3811 (4)	*b* (Å)	10.369 (2)
c (Å)	11.7808 (5)	*c* (Å)	11.956 (2)
α (°)	90	α (°)	90
β (°)	103.172 (2)	*β* (°)	103.57 (2)
γ (°)	90	*γ* (°)	90
Volumen ($Å^3$)	1431.11 (9)	Volumen ($Å^3$)	1415.5 (5)
Z	4	Z	4

Residuales obtenidos mediante el Metódo de Rietveld (temperatura 298 K)			
Rexp	1.15	Rexp´	2.56
Rwp	3.10	Rwp´	6.92
Rp	2.26	Rp´	5.42
GoF	2.70		

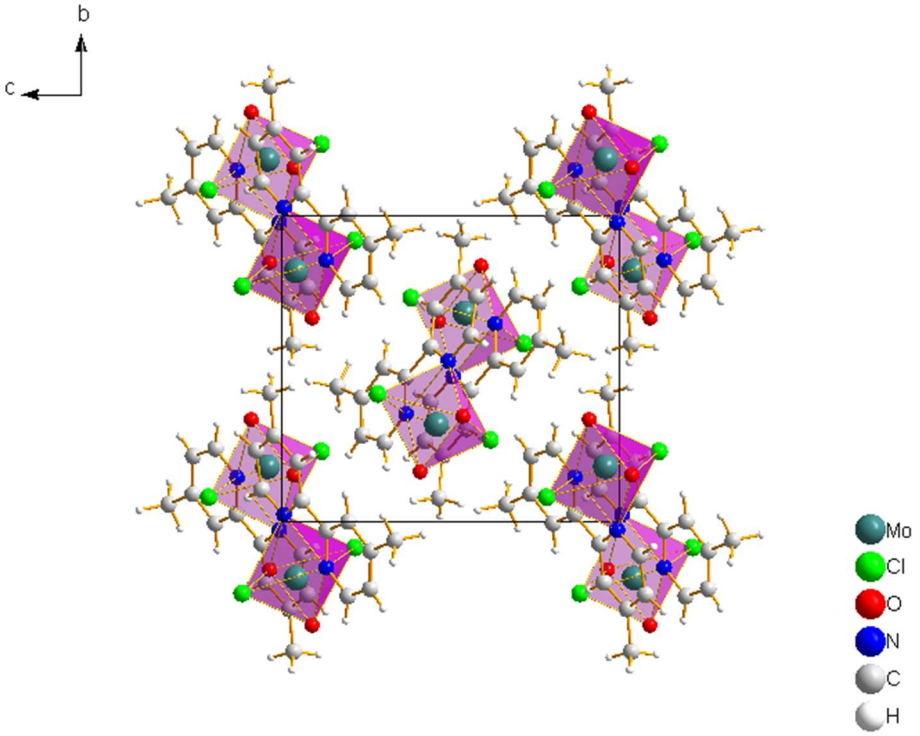
Con ayuda del programa DIAMOND, en la **Figura 3-15** se observa la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) obtenida a partir de los datos de difracción de polvo luego del proceso de elucidación y posterior refinamiento mediante el método de Rietveld. La nomenclatura *Cg1*, *Cg2* y *Cg3* hace referencia a los centroides formados por el anillo de 5 átomos y los anillos aromáticos de la bipiridina. *Cg1* corresponde al centroide conformado por los átomos C5, C7, N1, N2 y Mo1; y *Cg2* y *Cg3,* a los centroides conformados por los átomos C1, C2, C3, C4, C5, N1 y C7, C8, C9, C10, C11 y N2 respectivamente. Adicionalmente, se observa que los átomos de nitrógeno están coordinados con el átomo de molibdeno.

Figura 3-15. Estructura molecular del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) con el esquema de etiquetado de átomos y anillos de cinco y seis átomos.



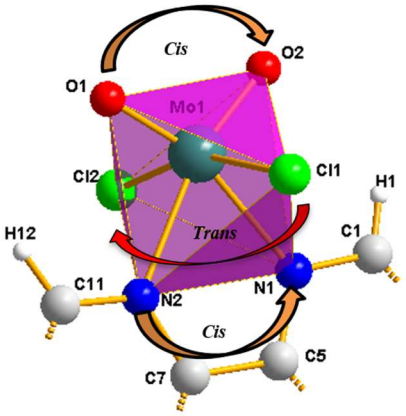
En la **Figura 3-16**, se observa que los átomos de cloro, nitrógeno y oxígeno se acomplejan con el molibdeno formando una geometría de coordinación octaédrica distorsionada; con un volumen de 11.962 $Å^3$ y una elongación cuadrática de 1.058; en la cual los átomos de cloro actúan como contraiones para balancear las cargas.

Figura 3-16. Coordinación octaédrica entre el metal central de molibdeno con los átomos de oxígeno, cloro y nitrógeno. En la figura se observa una proyección a lo largo del eje *a*.



Es importante mencionar que los átomos de cloro se posicionan en forma *trans* y los átomos de oxígeno y nitrógeno en forma *cis* generando una mayor estabilidad en la molécula (**Figura 3-17**) debido las contribuciones electrónicas como se evidencia en diversas publicaciones para los compuestos de tipo $MO_2X_2L_2$ los cuales adoptan en su mayoría, una configuración oxo-*cis*, X-*trans* y L-*cis,* siendo X, ligandos como el cloro, bromo y flúor y M el metal central de molibdeno o tungsteno [83].

Figura 3-17. Geometría de coordinación octaédrica y su configuración *cis* y *trans.*



3.2.2 Enlaces de hidrógeno e interacciones π-π

Los parámetros geométricos más relevantes de las interacciones intermoleculares e interacciones π-π de los centroides CgI y CgJ (I y J toman los valores de 1, 2 y 3) generados por la variedad de átomos donores (D) y aceptores (A) presentes en el compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) son descritos en la **Tabla 3-6**. La geometría de los contactos se definió a través del programa PLATON donde se especifica que Cg1 corresponde al anillo de 5 miembros (5 átomos) y, Cg2 y Cg3 son los centroides de los anillos aromáticos 2 y 3 respectivamente. El valor de *d* hace referencia a la distancia entre los centroides CgI···CgJ, *α* corresponde al ángulo diedro entre los planos I y J, β es el ángulo entre el vector Cg(I) →Cg(J) y la normal al plano I, γ es el ángulo entre el vector Cg(I) →Cg(J) y la normal al plano J, CgI_Perp es la distancia perpendicular del centroide CgI sobre el anillo J, CgJ_Perp es la distancia perpendicular del centroide CgJ sobre el anillo I.

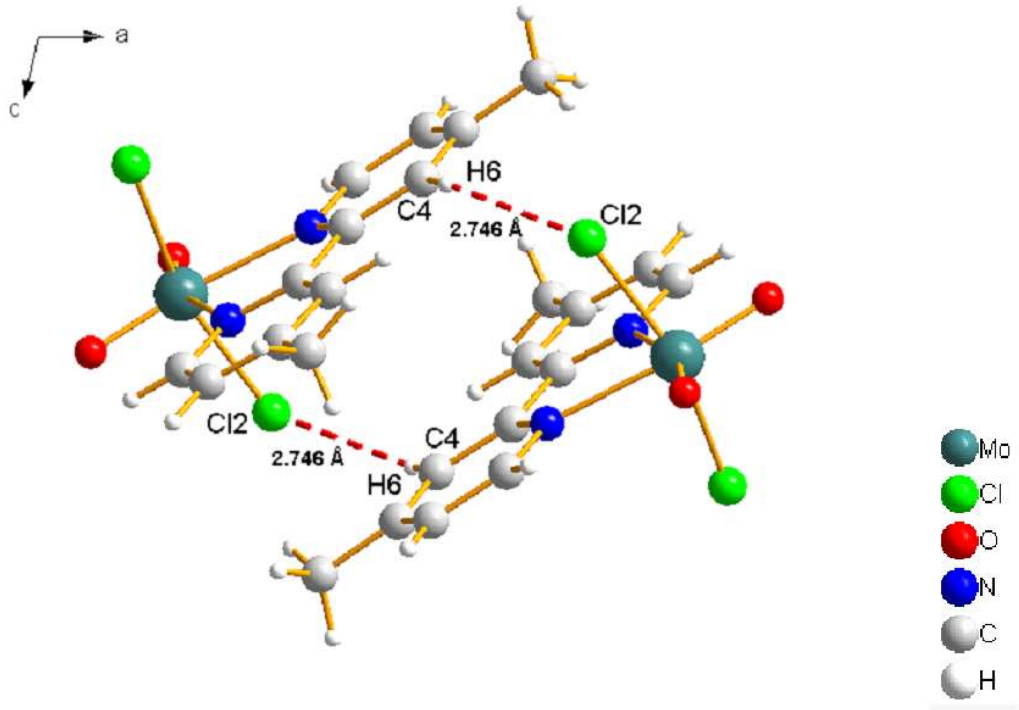
Tabla 3-6. Parámetros geométricos más relevantes del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).

Parámetros geométricos					
D*-H···*A	***D*-H (Å)**	**H···*A* (Å)**	***D*-*A* (Å)**	***D*-H···*A* (°)**	**Operaciones de simetría**
C4-H6··· Cl2	0.982	2.746	3.595	145	2-x, -y, 2-z
CgI···CgJ π-π	***d* (Å)**	***α/β/γ* (°)**	***Cg*I_Perp/*Cg*J_Perp (Å)**		
Cg1···Cg1	5.224	0/47.4/47.4	3.52/3.53		2-X, -Y, 2-Z
Cg1···Cg2	5.432	31/38.7/69.5	-1.92/-4.24		3/2-X, 1/2+Y, 3/2-Z
Cg1···Cg2	4.726	5/40.9/37.0	3.77/3.57		2-X, -Y, 2-Z
Cg1···Cg3	5.271	3/47.9/45.9	3.66/3.53		2-X, -Y, 2-Z
Cg3···Cg1	5.852	32/39.3/60.3	-2.91/-4.53		3/2-X, 1/2+Y, 3/2-Z
Cg2···Cg2	5.327	0/45.7/45.7	3.72/3.72		2-X, -Y, 2-Z
Cg2···Cg3	4.470	29/48.0/21.0	-4.18/-2.99		3/2-X, -1/2+Y, 3/2-Z
Cg2···Cg3	4.015	2/22.9/24.8	3.64/3.70		2-X, -Y, 2-Z

* *Cg1* es el centroide formado por los átomos C5, C7, N1, N2 y Mo1.
* *Cg2* es el centroide del anillo aromático formado por los átomos C1, C2, C3, C4, C5, N1.
* *Cg3* es el centroide del anillo formado por los átomos C7, C8, C9, C10, C11 y N2.
* *D* es el átomo Donor, *A* es el átomo aceptor.

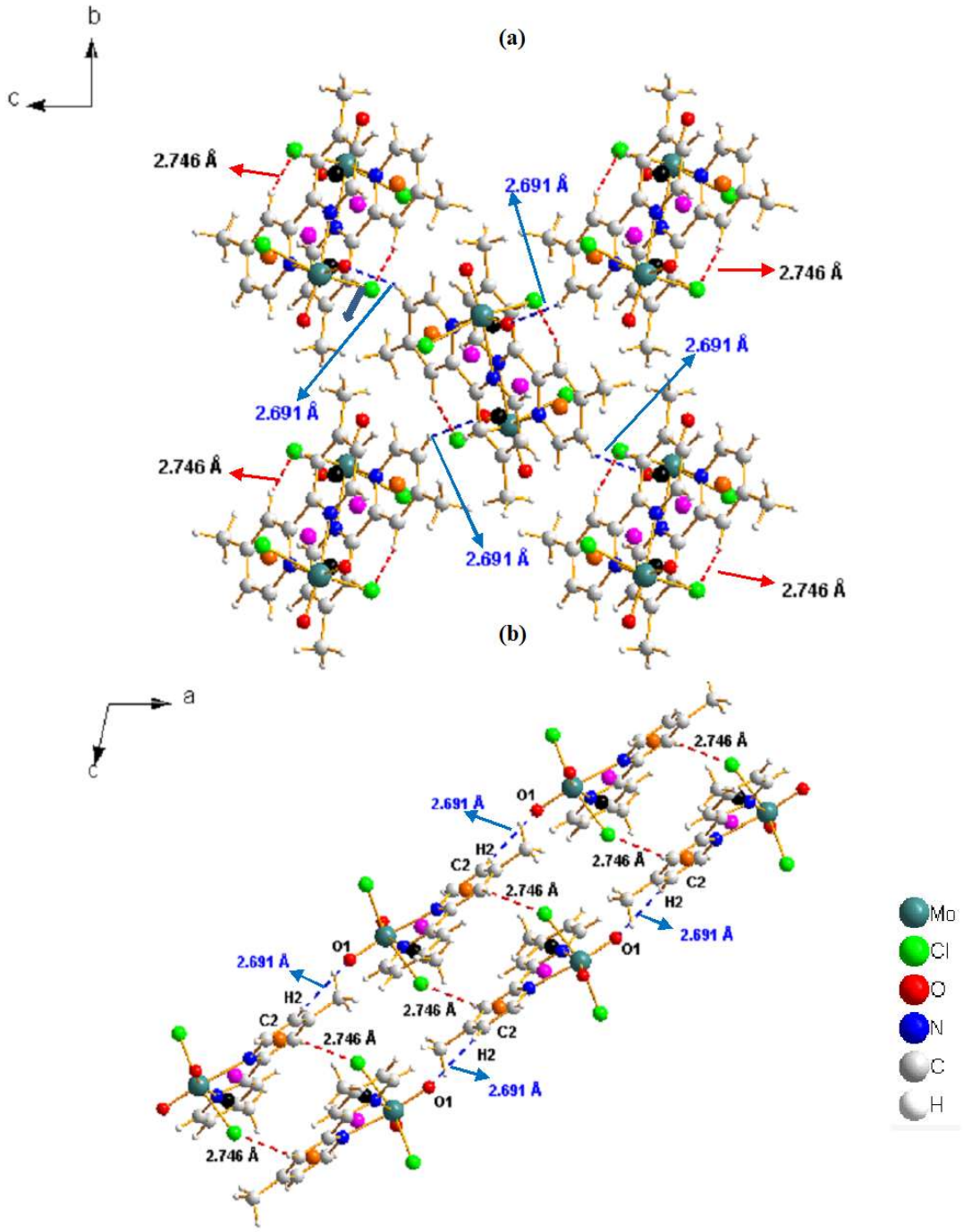
En la **Figura 3-18**, se observa que la estructura del material revela la presencia de un enlace de hidrógeno intermolecular generado entre los átomos C4-H6···Cl2; dos interacciones por molécula que junto con las interacciones entre los anillos ayudan en la formación de dímeros; cuya distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo aceptor (Cl2) corresponde a 2.746 Å. Adicionalmente, existe una interacción intermolecular entre los átomos C2-H2···O1 que contribuyen en el empaquetamiento de las moléculas. La distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo aceptor (O1), el átomo donor (C2) y al átomo de hidrógeno, el átomo donor (C2) al átomo aceptor (O1) y el ángulo entre los átomos C2-H2···O1 son de es de 2.691 Å, 0.87 Å, 3.439 Å y 144.77° respectivamente.

Figura 3-18. Análisis de las interacciones intermoleculares entre los átomos C4-H6···Cl2 del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).



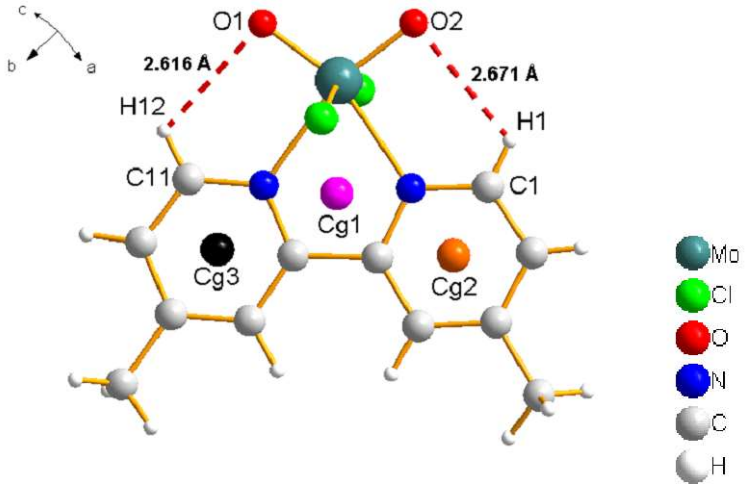
Como se observa en la **Figura 3-19 a**, en una proyección a lo largo del eje a, dichos dímeros en el empaquetamiento se orientan de forma tal que originan el motivo de sándwich-espina de pescado [88]. En la **Figura 3-19 b**, en una proyección a lo largo del eje b, estas interacciones a su vez generan capas o mallas que se extienden en diagonal a lo largo de los planos a y c.

Figura 3-19. Análisis de las interacciones intermoleculares entre los átomos C4-H6···Cl2 (interacciones de color rojo) y C2-H2···O1 (interacciones de color azul) del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). a) Imagen proyectada a lo largo del eje a, b) imagen proyectada a lo largo del eje b.



Existen 2 interacciones intramoleculares que no se asumen como enlaces de hidrogeno potenciales, sin embargo, están relacionadas con la esfera de coordinación octaédrica ayudando a su estabilidad y corresponden a las interacciones entre los átomos C1-H1···O2 y C11-H12···O1 con distancias entre los átomos de hidrógeno y oxígeno de 2.671 Å y 2.616 Å. En la **Figura 3-20**, se observan dichas interacciones.

Figura 3-20. Interacciones intramoleculares entre los átomos C1-H1···O2 y C11-H12···O1.



3.2.3 Interacciones π-π

El ordenamiento de las moléculas en la red cristalina del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) se genera por las diversas interacciones intermoleculares e intramoleculares como las descritas anteriormente, sin embargo, como se observa en las **Figuras 3-21, 3-22** y **3-23**, también se debe a las interacciones entre los diferentes anillos (centroides Cg1, Cg2 y Cg3). En la **Figura 3-21**, se evidencian las interacciones entre los centroides Cg1···Cg1 y Cg1···Cg2 con distancias de 4.726 Å, 5.224 Å y 5.432 Å. En la **Figura 3-22**, en una proyección a lo largo del eje b, se describen las interacciones entre los centroides Cg1···Cg3 con distancias de 5.271 Å y 5.852 Å y en la **Figura 3-23**, se observan las interacciones entre los centroides C2···Cg2 y Cg2···Cg3 con distancias de 4.015 Å, 4.470 Å y 5.327 Å.

Figura 3-21. Interacciones entre los centroides *Cg1···Cg1* y *Cg1···Cg2*.

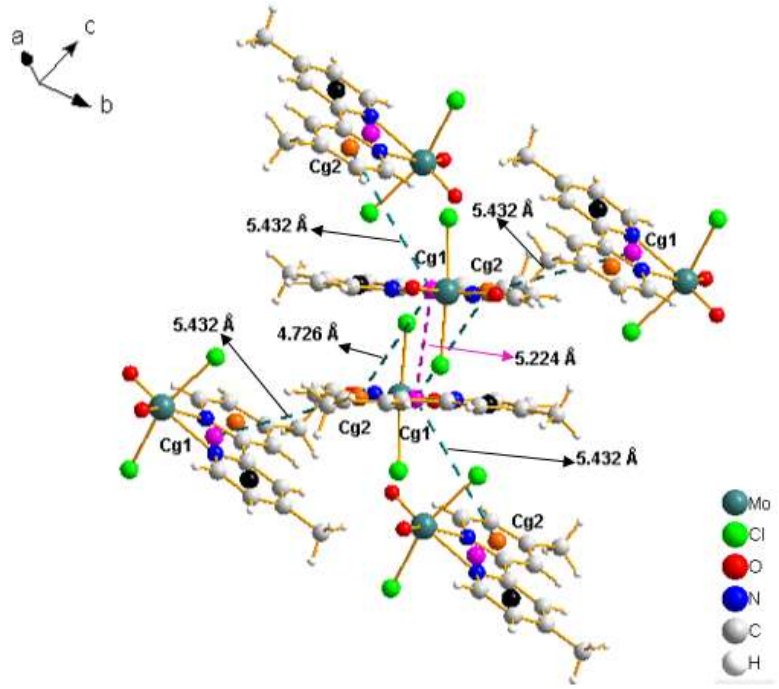


Figura 3-22. Interacciones entre los centroides *Cg1···Cg3*. Proyección a lo largo del eje b.

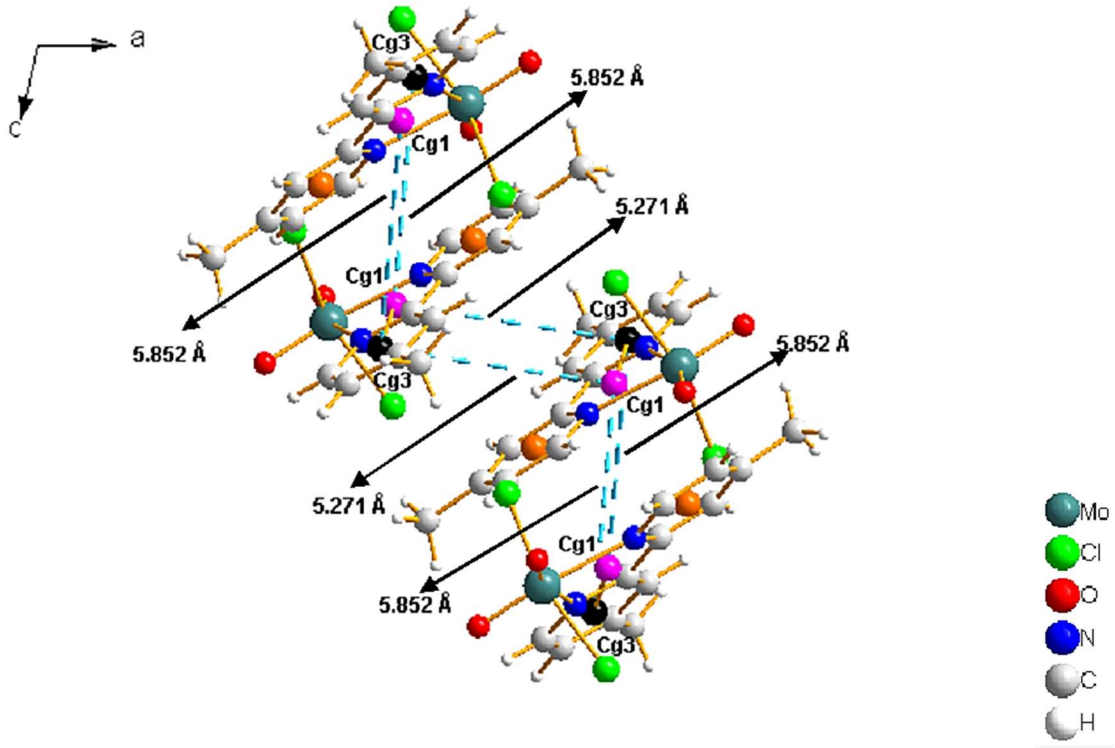
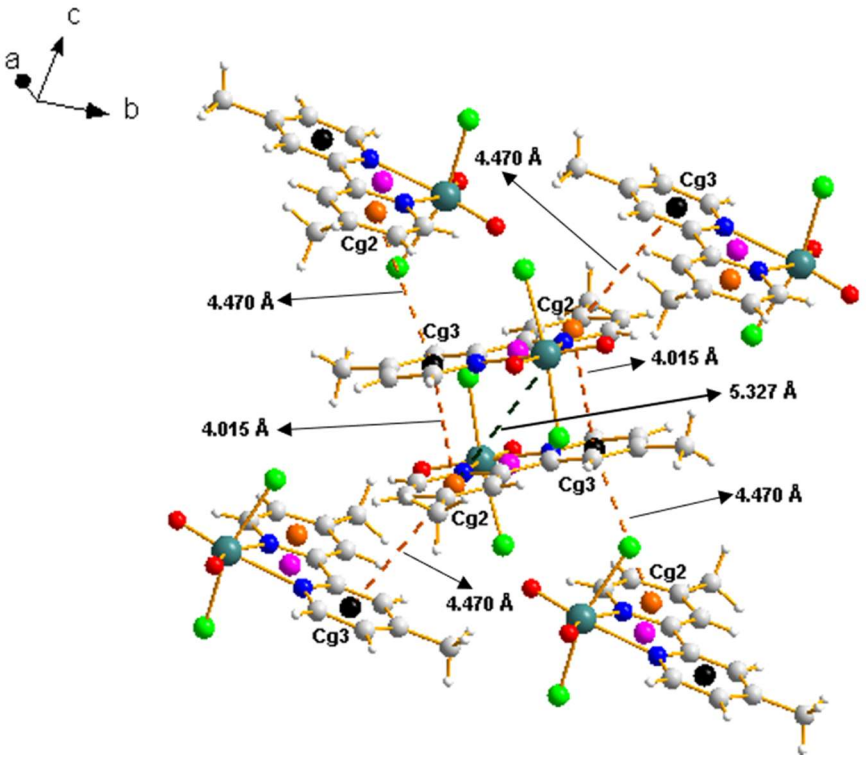


Figura 3-23. Interacciones entre los centroides *Cg2*···*Cg2* y *Cg2*···*Cg3*.

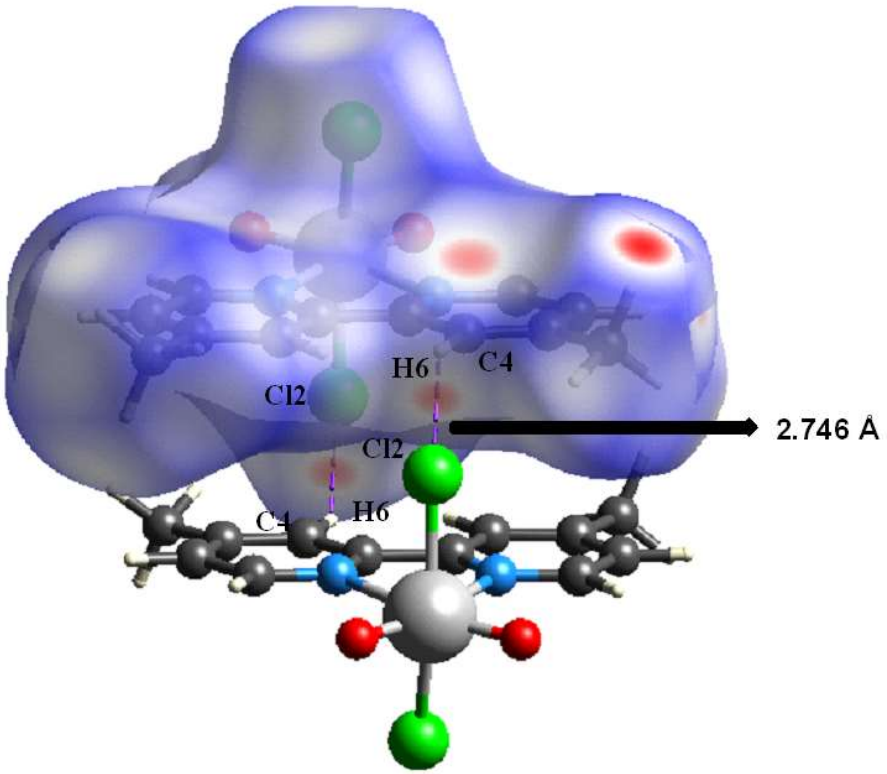


Como se observa en las **Figuras 3-21**, **3-22** y **3-23**, estas interacciones entre anillos contribuyen al ordenamiento de las moléculas con un motivo tipo sándwich-espina de pescado. La distancia más larga (d = 5.852 Å) de las interacciones entre los anillos resulta entre los centroides Cg1 y Cg3 relacionada por las operaciones de simetría 3/2-X, 1/2+Y y 3/2-Z, y la distancia más corta (d = 4.014 Å) de las interacciones π-π resulta entre los centroides Cg2 y Cg3 relacionadas por las operaciones de simetría 2-X, -Y, 2-Z.

3.2.4 Análisis de la superficie de Hirshfeld

Los análisis de la superficie de Hirshfeld del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) fueron realizados mediante el uso del programa CrystalExplorer2. En la **Figura 3-24**, se observan las dos interacciones intermoleculares; enlaces de hidrógeno potenciales; entre los átomos C4-H6···Cl2 con una distancia entre los átomos de hidrógeno y cloro de 2.746 Å.

Figura 3-24. Análisis mediante el estudio de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de enlaces de hidrógeno potenciales entre los átomos C4-H6···Cl2 de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).



Adicionalmente, en la **Figura 3-25** y **Figura 3-26**, se pueden observar tres interacciones intermoleculares entre los átomos O2···C4 (distancia de 3.03 Å), C2-H2···O1 (distancia de 2.691 Å) y C6-H4···H4-C6 (distancia de 2.035 Å). En la **Figura 3-27** y en la **Figura 3-28**, mediante el análisis del índice de forma y la propiedad de la superficie de curvatura, se pueden identificar a través de las zonas de color rojo, las interacciones de alta densidad electrónica que ocurren principalmente entre los centroides Cg1, Cg2 y Cg3, y las zonas demarcadas de color verde, que no hay apilamientos de una estructura sobre otra respectivamente.

Figura 3-25. Análisis mediante el estudio de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de las interacciones intermoleculares entre los átomos O2···C4 y C2-H2···O1 de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).

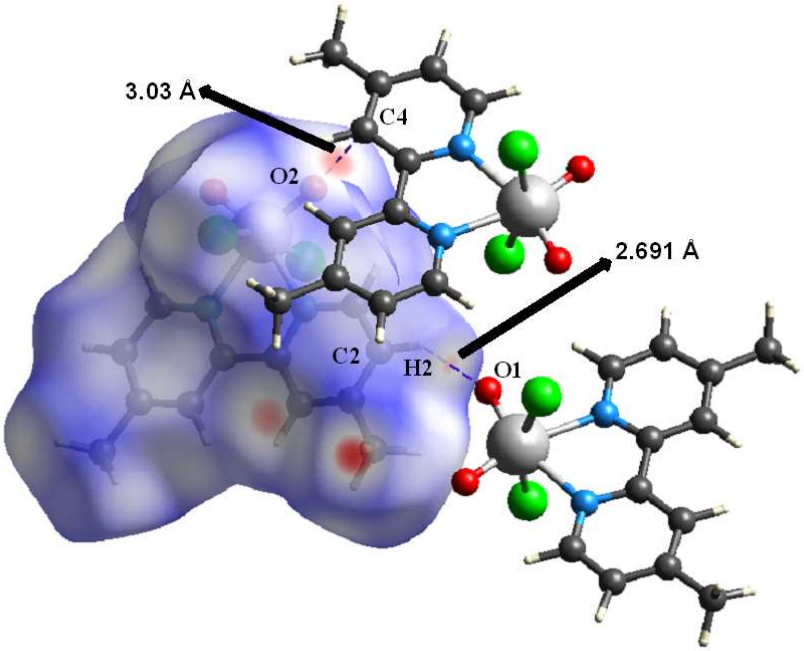


Figura 3-26. Análisis mediante el estudio de la superficie de Hirshfeld (propiedad de superficie d_{norm}) de las interacciones intermoleculares entre los átomos C6-H4···H4-C6 de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). En el recuadro se observa el átomo de hidrógeno y carbono de otra molécula con la que se genera la interacción.

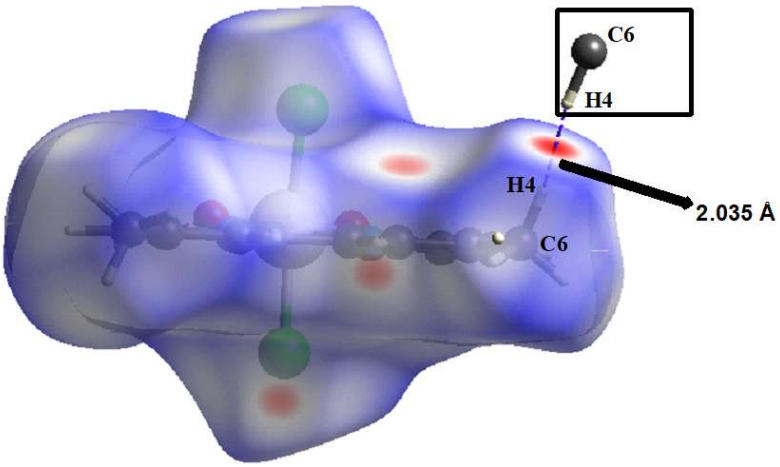


Figura 3-27. Análisis de la superficie de Hirshfeld (índice de forma) de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).

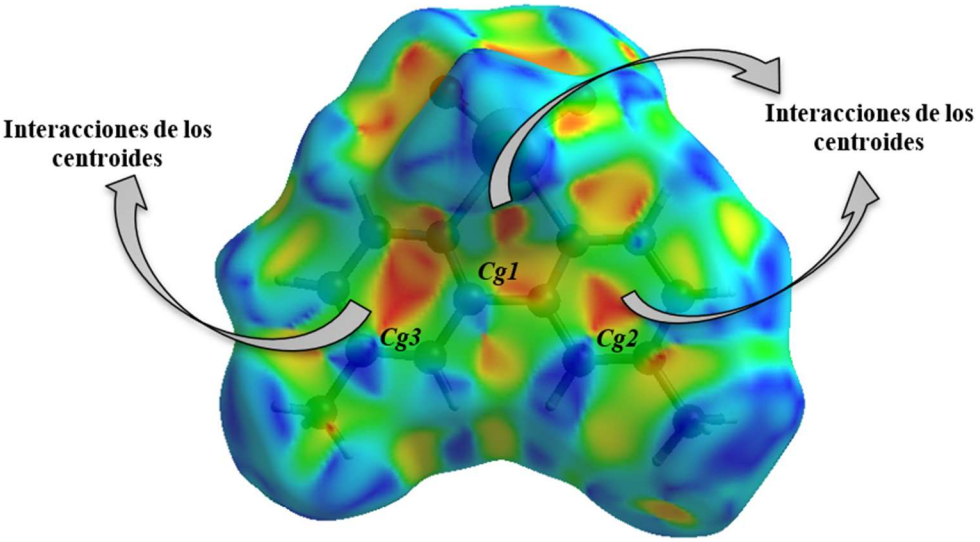
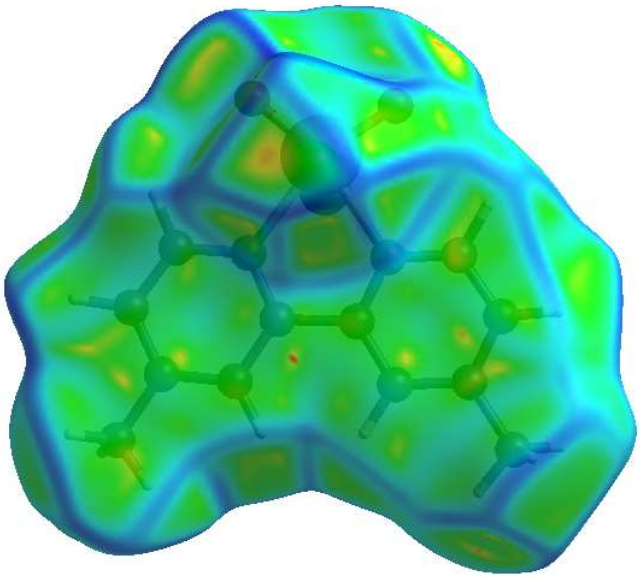


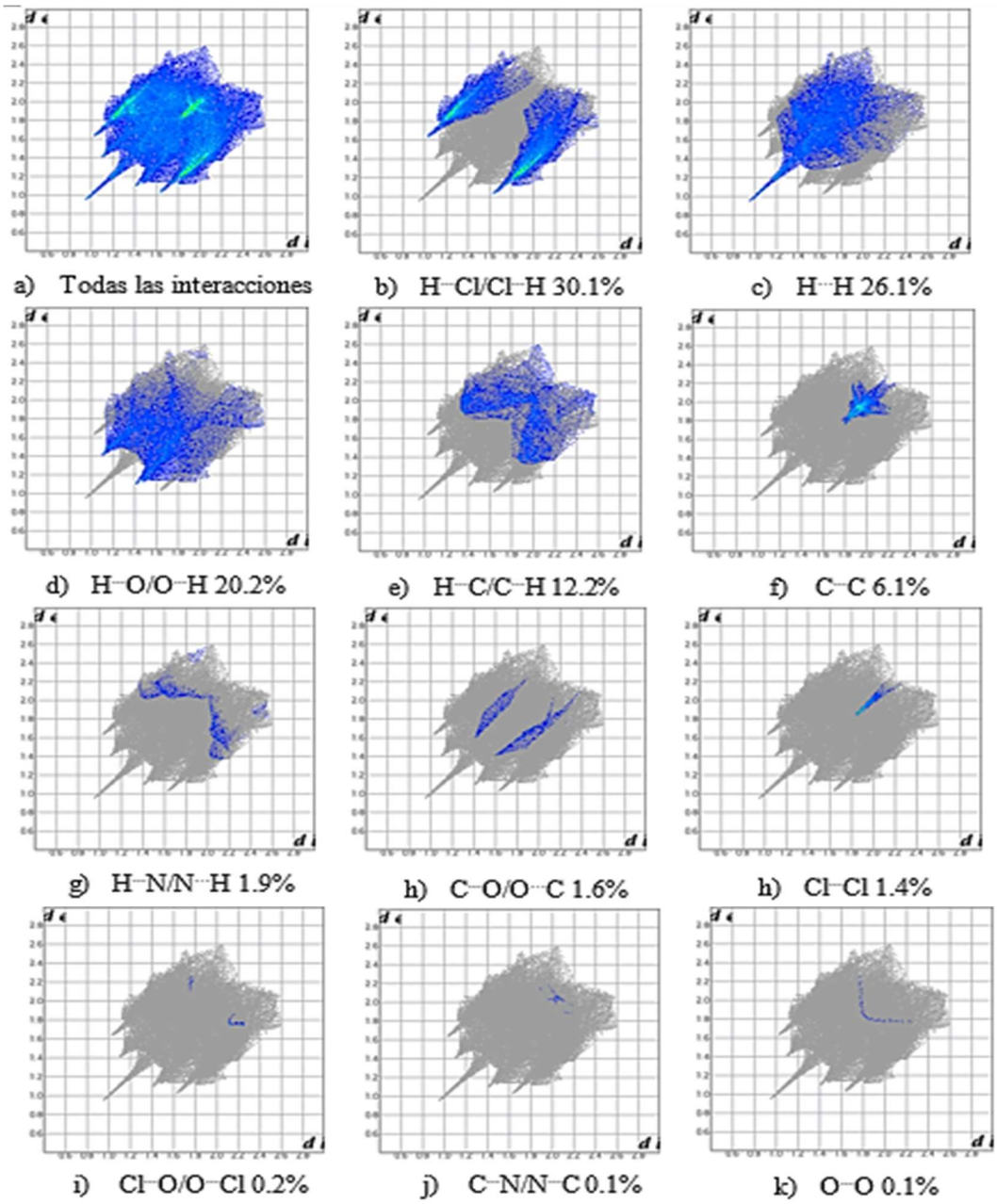
Figura 3-28. Análisis de la superficie de Hirshfeld (curvatura) de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI).



Finalmente, en la **Figura 3-29**, se observan las huellas digitales de las contribuciones correspondientes a las interacciones presentes en la superficie del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). Las contribuciones se dan por las interacciones entre diversos átomos en diferentes porcentajes así: H···Cl/Cl···H (30.1%),

H···H (26.1%), H···O/O···H (20.2%), H···C/C···H (12.2%), C···C (6.1%), H···N/N···H (1.9%), C···O/O···C (1.6%), Cl···Cl (1.4%), Cl···O/O···Cl (0.2%), C···N/N···C (0.1%) y O···O (0.1%).

Figura 3-29. Huellas digitales y sus contribuciones porcentuales para las interacciones en la superficie de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI). Los ejes *di* y *dє* corresponden a las distancias internas y externas de puntos dados más cercanos sobre la superficie de Hirshfeld [86].



4. Conclusiones

La estructura cristalina del compuesto de coordinación dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial C2/c (N° 15) y parámetros de red ***a*** = 12.9495 (5) Å, ***b*** = 9.7752 (4) Å, ***c*** = 12.0069 (6) Å, ***β*** =101.707 (3) °, *V* = 1488.27 (11) $Å^3$ y un valor de Z = 4. El empaquetamiento tipo Zigzag de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI), se estabiliza principalmente por las cuatro interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno, dos interacciones intramoleculares de enlaces de hidrógeno y las 4 interacciones entre los centroides de los anillos *CgI···CgJ*.

La estructura cristalina del compuesto de coordinación dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI) cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14) y parámetros de red ***a*** = 12.0180 (4) Å, ***b*** = 10.3811 (4) Å, ***c*** = 11.7808 (5) Å, ***β*** =103.172 (2) °, *V* = 1431.11 (9) $Å^3$ y un valor de Z = 4. Las constantes de celda y el volumen obtenidos a temperatura ambiente (298 K) son mayores que los determinados a bajas temperaturas (173,15 K) debido a la expansión que surge por el aumento en las vibraciones de los átomos. El empaquetamiento tipo sándwich-espina de pescado de la estructura del compuesto dicloridodióxido-[(4,4´-dimetil)-2,2´-bipiridina]molibdeno(VI), se estabiliza principalmente a dos interacciones intermoleculares, que permiten la formación de dímeros, dos interacciones intramoleculares que dan mayor estabilidad a la coordinación octaédrica del átomo metálico de molibdeno, y ocho interacciones entre los centroides de los anillos *CgI···CgJ.*

El átomo de Mo (VI) en las dos estructuras resueltas, presenta una coordinación octaédrica distorsionada con los ligandos oxo, cloro y 1,10-fenantrolina o 2,2-bipiridina con posiciones *cis-trans-cis* respectivamente originado por una mayor estabilidad del centro metálico y su esfera de coordinación.

5. Recomendaciones

Se recomienda purificar los compuestos de interés para evitar la presencia señales o reflexiones de impurezas en los perfiles de difracción de polvo que pueden generar solapamientos, residuales elevados en los refinamientos, asignación de intensidades erróneas entre otros, que dificultan los procesos de caracterización cristalográfica y elucidación estructural.

Debido a la importancia de estos compuestos de coordinación en los procesos de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) y su necesidad frente al entendimiento de su estructura, se recomienda continuar con la caracterización estructural de nuevos materiales dejando fijos los ligandos y cambiando el centro metálico o viceversa.

Cada compuesto a caracterizar y resolver por DRXP requiere de un análisis minucioso, el cual debe ser realizado con ayuda de diferentes programas de cristalografía ya que todos los materiales poseen características de simetría y geometría única.

6. Anexos

<u>Anexo 1:</u> Tabla de datos de difracción de polvo del complejo dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$)

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
1	11.472	7.7070	42	-1	1	0	11.438	7.7300	-0.034
2	12.937	6.8377	61	-1	1	1	12.904	6.8548	-0.032
3	14.011	6.3159	71	2	0	0	13.979	6.3303	-0.032
4	14.508	6.1006	7	1	1	1	14.473	6.1152	-0.035
5	15.112	5.8581	25	0	0	2	15.102	5.8617	-0.009
6	17.822	4.9729	51	-1	1	2	17.809	4.9764	-0.013
7	18.196	4.8715	77	0	2	0	18.163	4.8802	-0.033
8	18.427	4.8110	71	-2	0	2	18.413	4.8146	-0.014
9	19.713	4.5000	19	0	2	1	19.689	4.5054	-0.024
10	20.104	4.4132	66	1	1	2	20.095	4.4152	-0.009
11	22.677	3.9179	14	2	0	2	22.648	3.9230	-0.030
12				-3	1	1	22.781	3.9004	
13				-3	1	0	22.940	3.8736	
14	22.989	3.8655	17	-2	2	0	22.992	3.8650	0.003
15	23.347	3.8070	5	-2	2	1	23.306	3.8136	-0.041
16	23.710	3.7497	45	0	2	2	23.704	3.7505	-0.006
17				-1	1	3	24.196	3.6753	
18	25.076	3.5483	4	-3	1	2	25.067	3.5495	-0.009
19				2	2	1	25.117	3.5427	
20	25.524	3.4871	4	3	1	1	25.504	3.4898	-0.021
21	25.985	3.4263	11	-2	2	2	25.976	3.4274	-0.009
22				1	1	3	26.784	3.3258	
23				4	0	0	28.171	3.1652	
24	28.314	3.1495	17	1	3	0	28.299	3.1511	-0.015
25				-1	3	1	28.945	3.0823	
26				2	2	2	29.184	3.0576	
27	29.199	3.0560	100	-4	0	2	29.200	3.0559	0.001
28				0	2	3	29.254	3.0504	
29				-3	1	3	29.266	3.0491	
30	29.712	3.0044	11	1	3	1	29.703	3.0053	-0.010
31				3	1	2	29.895	2.9864	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
32	30.428	2.9354	7	-2	2	3	30.426	2.9355	-0.002
33				0	0	4	30.475	2.9309	
34				-2	0	4	30.891	2.8924	
35				-1	1	4	31.246	2.8603	
36	31.525	2.8357	11	-1	3	2	31.524	2.8357	-0.001
37	32.914	2.7191	22	1	3	2	32.916	2.7189	0.002
38				-4	2	1	33.276	2.6903	
39	33.748	2.6537	4	4	2	0	33.725	2.6555	-0.024
40	33.969	2.6370	14	1	1	4	34.001	2.6346	0.032
41	34.588	2.5912	16	2	2	3	34.572	2.5923	-0.016
42				-4	2	2	34.604	2.5900	
43				-3	3	1	34.680	2.5845	
44	34.718	2.5818	19	-3	1	4	34.751	2.5794	0.033
45				-3	3	0	34.789	2.5767	
46				4	0	2	34.806	2.5755	
47				3	1	3	35.507	2.5262	
48	35.675	2.5147	5	-1	3	3	35.660	2.5157	-0.015
49				0	2	4	35.706	2.5126	
50				4	2	1	35.892	2.5000	
51				-5	1	1	35.902	2.4993	
52				-2	2	4	36.068	2.4882	
53	36.266	2.4751	4	2	0	4	36.262	2.4753	-0.004
54				-3	3	2	36.278	2.4743	
55				3	3	1	36.592	2.4538	
56	36.641	2.4506	7	5	1	0	36.635	2.4510	-0.006
57				0	4	0	36.804	2.4401	
58	36.830	2.4384	12	-5	1	2	36.840	2.4378	0.010
59	37.290	2.4094	6	-4	0	4	37.324	2.4073	0.033
60	37.517	2.3954	10	1	3	3	37.528	2.3947	0.011
61				-4	2	3	37.545	2.3937	
62	37.621	2.3890	9	0	4	1	37.622	2.3889	0.001
63				-1	1	5	38.696	2.3250	
64				5	1	1	38.957	2.3101	
65	39.326	2.2892	5	-5	1	3	39.346	2.2881	0.020
66				-3	3	3	39.403	2.2849	
67				4	2	2	39.533	2.2777	
68	39.549	2.2768	6	2	4	0	39.550	2.2768	0.000
69				-2	4	1	39.743	2.2662	
70	39.878	2.2588	8	3	3	2	39.890	2.2582	0.012
71	39.979	2.2533	7	0	4	2	39.991	2.2527	0.012

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
72				2	2	4	40.844	2.2076	
73	40.891	2.2052	13	2	4	1	40.891	2.2052	0.000
74				-1	3	4	40.949	2.2022	
75				-3	1	5	41.093	2.1948	
76	41.441	2.1772	5	-2	4	2	41.454	2.1765	0.013
77				1	1	5	41.576	2.1704	
78	41.770	2.1608	11	-4	2	4	41.807	2.1589	0.038
79	41.897	2.1545	9	3	1	4	41.937	2.1526	0.040
80	42.445	2.1280	10	-6	0	2	42.455	2.1275	0.010
81				-2	2	5	42.516	2.1246	
82				5	1	2	42.649	2.1183	
83				0	2	5	42.751	2.1134	
84				6	0	0	42.822	2.1101	
85	43.136	2.0954	13	1	3	4	43.166	2.0941	0.030
86				-5	1	4	43.190	2.0930	
87				2	4	2	43.649	2.0720	
88	43.683	2.0705	16	0	4	3	43.699	2.0697	0.017
89				-3	3	4	43.782	2.0660	
90				4	2	3	44.346	2.0410	
91				3	3	3	44.407	2.0384	
92				-2	4	3	44.537	2.0327	
93				-5	3	1	44.736	2.0242	
94	45.352	1.9981	5	-5	3	0	45.348	1.9982	-0.004
95	45.494	1.9922	4	-5	3	2	45.520	1.9911	0.027
96				-2	0	6	45.700	1.9837	
97				-6	2	1	46.017	1.9707	
98				4	0	4	46.246	1.9615	
99				0	0	6	46.437	1.9539	
100	46.498	1.9515	4	-1	1	6	46.470	1.9526	-0.028
101				-6	2	2	46.530	1.9502	
102				-4	4	1	46.642	1.9458	
103				-6	2	0	46.871	1.9368	
104				-4	4	0	46.982	1.9325	
105				1	5	0	47.065	1.9293	
106				-1	3	5	47.092	1.9282	
107				-4	2	5	47.106	1.9277	
108				5	3	1	47.315	1.9197	
109				5	1	3	47.456	1.9143	
110				-1	5	1	47.486	1.9132	
111	47.623	1.9080	14	2	4	3	47.629	1.9077	0.006
112				-5	3	3	47.648	1.9070	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
113				-4	4	2	47.654	1.9068	
114				-6	0	4	47.696	1.9052	
115				2	2	5	47.755	1.9030	
116	47.965	1.8952	7	1	5	1	47.987	1.8943	0.022
117				-3	1	6	48.058	1.8917	
118				-5	1	5	48.120	1.8894	
119				-6	2	3	48.376	1.8800	
120				0	4	4	48.506	1.8753	
121				4	4	1	48.651	1.8700	
122				6	0	2	48.695	1.8684	
123				-2	4	4	48.789	1.8651	

Anexo 2: Tabla de datos de difracción de polvo del complejo dicloridodióxido-(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina)-molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$).

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
1				-1	0	1	9.474	9.3273	
2				-1	1	0	11.381	7.7686	
3	11.500	7.6889	100	0	1	1	11.481	7.7015	-0.019
4	11.972	7.3863	42	1	0	1	11.958	7.3948	-0.014
5	12.786	6.9178	84	-1	1	1	12.746	6.9398	-0.041
6	14.729	6.0093	48	1	1	1	14.693	6.0241	-0.036
7	15.150	5.8435	31	2	0	0	15.128	5.8519	-0.022
8	15.465	5.7252	45	0	0	2	15.427	5.7390	-0.038
9	17.093	5.1833	28	0	2	0	17.060	5.1933	-0.033
10	17.408	5.0902	42	2	1	0	17.380	5.0984	-0.028
11	17.592	5.0374	22	-2	1	1	17.560	5.0464	-0.031
12	17.645	5.0225	23	0	1	2	17.642	5.0232	-0.003
13				-1	1	2	17.755	4.9914	
14				1	2	0	18.677	4.7470	
15	18.721	4.736	52	0	2	1	18.739	4.7316	0.018
16	19.036	4.6583	88	-2	0	2	19.014	4.6637	-0.022
17	19.562	4.5344	5	-1	2	1	19.548	4.5374	-0.013
18	20.428	4.344	12	2	1	1	20.401	4.3497	-0.027
19	20.586	4.3111	30	1	1	2	20.570	4.3144	-0.016
20				-2	1	2	20.863	4.2545	
21	20.901	4.2468	22	1	2	1	20.885	4.2500	-0.016
22	22.345	3.9754	15	-3	0	1	22.315	3.9808	-0.030
23				-1	0	3	22.727	3.9096	
24	22.897	3.8809	28	-2	2	0	22.876	3.8843	-0.020
25				-2	2	1	23.015	3.8611	
26	23.107	3.8461	34	0	2	2	23.078	3.8508	-0.028
27	23.185	3.8332	23	-1	2	2	23.166	3.8363	-0.019
28	23.947	3.713	7	-3	1	1	23.920	3.7171	-0.027
29	24.078	3.6931	23	2	0	2	24.050	3.6974	-0.029
30				-1	1	3	24.306	3.6590	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
31	24.341	3.6538	8	-3	1	0	24.352	3.6522	0.011
32				0	1	3	24.779	3.5902	
33				2	2	1	25.274	3.5210	
34				1	2	2	25.412	3.5022	
35	25.575	3.4802	56	2	1	2	25.552	3.4833	-0.023
36				-2	2	2	25.652	3.4699	
37				3	0	1	25.720	3.4610	
38	25.969	3.4283	11	-3	1	2	25.949	3.4309	-0.020
39				1	0	3	26.081	3.4139	
40				-2	1	3	26.174	3.4020	
41				-1	3	0	26.832	3.3200	
42	26.888	3.3132	25	0	3	1	26.875	3.3147	-0.013
43	27.151	3.2817	11	3	1	1	27.136	3.2835	-0.015
44				-1	3	1	27.457	3.2458	
45	27.492	3.2417	12	1	1	3	27.480	3.2432	-0.013
46	28.254	3.1561	3	-3	2	1	28.223	3.1594	-0.031
47	28.464	3.1332	7	1	3	1	28.442	3.1356	-0.022
48				-1	2	3	28.555	3.1234	
49	28.595	3.1192	8	-3	2	0	28.595	3.1192	-0.001
50	28.700	3.108	5	-3	0	3	28.690	3.1091	-0.011
51				0	2	3	28.963	3.0803	
52	29.646	3.011	6	2	2	2	29.635	3.0120	-0.010
53				-2	3	0	29.963	2.9798	
54				-3	1	3	29.976	2.9785	
55	30.013	2.9749	28	-3	2	2	29.982	2.9779	-0.031
56	30.092	2.9673	16	-2	3	1	30.072	2.9693	-0.020
57				0	3	2	30.121	2.9645	
58				-2	2	3	30.179	2.9590	
59	30.223	2.9547	4	-1	3	2	30.190	2.9580	-0.034
60	30.512	2.9274	4	4	0	0	30.528	2.9260	0.016
60	30.565	2.9225	5	4	0	0	30.528	2.9260	-0.037
61				-4	0	2	30.952	2.8868	
62	30.985	2.8838	3	-4	1	1	30.963	2.8858	-0.022
63	31.064	2.8767	4	3	2	1	31.027	2.8800	-0.037
64				0	0	4	31.143	2.8695	
65	31.353	2.8508	4	1	2	3	31.331	2.8527	-0.021
66				-2	0	4	31.409	2.8458	
67	31.563	2.8323	3	-1	1	4	31.533	2.8349	-0.029
68				3	1	2	31.700	2.8204	
69	31.773	2.8141	3	4	1	0	31.747	2.8163	-0.026

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
70				2	3	1	31.867	2.8060	
71	31.904	2.8028	8	2	1	3	31.887	2.8043	-0.017
72	32.009	2.7938	8	1	3	2	31.979	2.7964	-0.030
73				-4	1	2	32.157	2.7814	
74	32.193	2.7783	16	-2	3	2	32.174	2.7799	-0.019
75	32.377	2.763	6	0	1	4	32.341	2.7659	-0.035
76				-2	1	4	32.598	2.7447	
77	33.611	2.6643	7	-3	2	3	33.568	2.6676	-0.043
78	34.320	2.6108	3	-3	3	1	34.299	2.6124	-0.021
79				4	1	1	34.386	2.6060	
80				-4	2	1	34.462	2.6004	
81				0	4	0	34.513	2.5967	
82				-1	3	3	34.578	2.5920	
83	34.609	2.5897	9	-3	3	0	34.611	2.5895	0.002
84				1	1	4	34.906	2.5683	
85	34.950	2.5652	8	0	3	3	34.922	2.5672	-0.028
86				-1	2	4	34.982	2.5629	
87				3	2	2	35.133	2.5522	
88				-4	1	3	35.147	2.5513	
89				4	2	0	35.176	2.5492	
90				2	2	3	35.304	2.5402	
91	35.344	2.5375	17	-1	4	0	35.379	2.5350	0.035
92				-3	1	4	35.386	2.5346	
93	35.423	2.532	16	0	4	1	35.413	2.5327	-0.009
94				2	3	2	35.492	2.5272	
95				-4	2	2	35.551	2.5232	
96				0	2	4	35.720	2.5116	
97				-3	3	2	35.789	2.5070	
98	35.896	2.4998	3	-1	4	1	35.869	2.5015	-0.027
99				-2	2	4	35.956	2.4957	
100	36.001	2.4927	3	-2	3	3	35.957	2.4956	-0.044
101	36.447	2.4632	7	3	0	3	36.420	2.4649	-0.027
102				1	4	1	36.650	2.4500	
103	36.683	2.4479	3	3	3	1	36.685	2.4477	0.002
104				1	3	3	36.949	2.4309	
105				-5	0	1	37.387	2.4034	
106				3	1	3	37.469	2.3983	
107	37.498	2.3966	11	4	0	2	37.523	2.3950	0.026
108				4	2	1	37.603	2.3901	
109				2	4	0	37.876	2.3735	
110				2	0	4	37.910	2.3714	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
111	37.970	2.3678	4	-2	4	1	37.964	2.3682	-0.006
112				0	4	2	38.004	2.3658	
113				-1	4	2	38.060	2.3624	
114	38.101	2.3600	6	1	2	4	38.086	2.3609	-0.016
115				-1	0	5	38.159	2.3565	
116	38.338	2.3459	4	-4	2	3	38.309	2.3477	-0.029
117				-5	1	1	38.413	2.3415	
118				-3	2	4	38.531	2.3346	
119				4	1	2	38.546	2.3338	
120	38.574	2.3321	9	-4	0	4	38.579	2.3318	0.005
121				-3	3	3	38.901	2.3133	
122	38.942	2.3109	13	2	1	4	38.924	2.3119	-0.018
123	39.047	2.3050	9	-5	1	2	39.042	2.3052	-0.005
124				-1	1	5	39.168	2.2981	
125				5	1	0	39.429	2.2835	
126	39.467	2.2814	8	2	4	1	39.441	2.2828	-0.026
127				1	4	2	39.534	2.2777	
128	39.572	2.2756	12	-4	1	4	39.579	2.2752	0.007
129				-4	3	1	39.691	2.2690	
130				-2	1	5	39.695	2.2688	
131				-2	4	2	39.697	2.2687	
132				-1	3	4	40.152	2.2440	
133				0	1	5	40.199	2.2415	
134				3	3	2	40.287	2.2368	
135				-5	0	3	40.288	2.2368	
136	40.307	2.2357	15	-4	3	0	40.325	2.2348	0.018
137				2	3	3	40.439	2.2287	
138				3	2	3	40.476	2.2268	
139				-4	3	2	40.659	2.2172	
140				-3	0	5	40.774	2.2112	
141				0	3	4	40.810	2.2093	
142				-2	3	4	41.021	2.1985	
143				5	0	1	41.040	2.1975	
144	41.279	2.1853	2	-5	1	3	41.253	2.1866	-0.026
145				-5	2	1	41.361	2.1812	
146				-3	4	1	41.487	2.1749	
147	41.489	2.1748	4	4	2	2	41.487	2.1749	-0.002
148				-1	4	3	41.724	2.1630	
149				-3	1	5	41.730	2.1628	
150				3	4	0	41.753	2.1616	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
151	41.778	2.1604	10	1	0	5	41.756	2.1615	-0.022
152	41.857	2.1565	8	2	2	4	41.843	2.1572	-0.014
153				-5	2	2	41.954	2.1517	
154				5	1	1	41.991	2.1499	
155	42.014	2.1488	8	0	4	3	42.018	2.1486	0.004
156				-1	2	5	42.073	2.1459	
157				5	2	0	42.319	2.1340	
158				-4	2	4	42.460	2.1272	
159	42.487	2.1259	3	4	3	1	42.502	2.1252	0.015
160				2	4	2	42.507	2.1250	
161				-2	2	5	42.569	2.1220	
162				1	1	5	42.694	2.1161	
163				-3	4	2	42.762	2.1129	
164				-2	4	3	42.907	2.1061	
165	42.960	2.1036	5	1	3	4	42.938	2.1047	-0.022
166	43.065	2.0988	4	0	2	5	43.046	2.0996	-0.019
167				-4	3	3	43.140	2.0953	
168	43.380	2.0842	2	-3	3	4	43.342	2.0860	-0.038
169				3	4	1	43.537	2.0771	
170				1	4	3	43.766	2.0668	
171				4	1	3	43.867	2.0622	
172				-5	2	3	44.044	2.0543	
173	44.089	2.0524	4	3	1	4	44.066	2.0534	-0.023
174				-1	5	0	44.247	2.0454	
175	44.299	2.0431	4	0	5	1	44.276	2.0441	-0.023
176				-3	2	5	44.496	2.0345	
177				-1	5	1	44.654	2.0277	
178				5	2	1	44.745	2.0238	
179	44.877	2.0181	2	-5	1	4	44.855	2.0191	-0.022
180				-4	1	5	45.106	2.0084	
181	45.139	2.0070	3	3	3	3	45.115	2.0080	-0.024
182				1	5	1	45.308	1.9999	
183				1	2	5	45.413	1.9955	
184				-3	4	3	45.474	1.9930	
185	45.559	1.9895	3	-6	0	2	45.537	1.9904	-0.022
186				5	1	2	45.887	1.9760	
187				-5	3	1	45.928	1.9743	
188				4	3	2	46.044	1.9697	
189				-4	4	1	46.172	1.9645	
190				-6	1	1	46.188	1.9638	
191				-2	5	0	46.343	1.9577	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
192				2	3	4	46.372	1.9565	
193				-6	1	2	46.413	1.9548	
194				-2	0	6	46.415	1.9548	
195				-2	5	1	46.418	1.9547	
196				0	5	2	46.452	1.9533	
197				2	1	5	46.461	1.9529	
198				-5	3	2	46.474	1.9524	
199				-1	5	2	46.499	1.9514	
200				6	0	0	46.519	1.9506	
201	46.531	1.9502	9	4	2	3	46.532	1.9501	0.001
202				-1	4	4	46.581	1.9482	
203	46.584	1.9481	9	-1	3	5	46.584	1.9481	0.000
204				3	4	2	46.700	1.9435	
205				3	2	4	46.722	1.9426	
206	46.741	1.9419	10	-4	4	0	46.734	1.9422	-0.007
207				-5	3	0	46.811	1.9392	
208	46.873	1.9367	8	2	4	3	46.836	1.9382	-0.037
209				-4	3	4	46.941	1.9341	
210				-4	4	2	47.031	1.9306	
211				-2	3	5	47.042	1.9302	
212				-1	1	6	47.137	1.9265	
213				0	4	4	47.166	1.9254	
214				-2	1	6	47.279	1.9211	
215				-2	4	4	47.354	1.9182	
216				-6	1	0	47.382	1.9171	
217				-5	2	4	47.476	1.9135	
218				0	3	5	47.483	1.9133	
219				0	0	6	47.490	1.9130	
220				2	5	1	47.680	1.9058	
221				-4	2	5	47.716	1.9045	
222	47.792	1.9016	2	1	5	2	47.760	1.9028	-0.032
223				-2	5	2	47.899	1.8976	
224				-6	1	3	48.041	1.8923	
225				0	1	6	48.339	1.8814	
226				-5	3	3	48.410	1.8788	
227	48.448	1.8774	4	5	2	2	48.465	1.8768	0.017
228				4	4	1	48.681	1.8689	
229				-3	1	6	48.753	1.8663	
230				-6	2	1	48.754	1.8663	
231				-5	0	5	48.778	1.8655	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
232				-3	3	5	48.830	1.8636	
233				-6	2	2	48.970	1.8586	
234				2	2	5	49.016	1.8569	
235	49.052	1.8557	4	5	3	1	49.061	1.8553	0.009
236	49.105	1.8538	4	1	4	4	49.074	1.8549	-0.031
237				4	0	4	49.249	1.8487	
238				-4	4	3	49.256	1.8485	
239				-3	4	4	49.438	1.8421	
240				-3	5	1	49.450	1.8417	
241				-5	1	5	49.610	1.8361	
242	49.656	1.8345	5	-1	5	3	49.657	1.8345	0.001
243				-1	2	6	49.666	1.8342	
244				3	5	0	49.682	1.8336	
245				1	3	5	49.685	1.8335	
246				-2	2	6	49.802	1.8295	
247				-6	2	0	49.901	1.8261	
248				0	5	3	49.915	1.8256	
249	49.919	1.8255	5	6	1	1	49.915	1.8256	-0.004
250	50.050	1.8210	4	5	0	3	50.068	1.8204	0.018
251				4	1	4	50.076	1.8201	
252				-6	0	4	50.154	1.8174	
253				2	5	2	50.343	1.8111	
254				3	0	5	50.478	1.8065	
255				-6	2	3	50.536	1.8046	
256				-3	5	2	50.567	1.8036	
257				-4	0	6	50.666	1.8003	
258				-2	5	3	50.694	1.7993	
259	50.733	1.7981	5	4	3	3	50.732	1.7981	-0.001
260				1	1	6	50.811	1.7955	
261				0	2	6	50.823	1.7951	
262	50.864	1.7937	5	5	1	3	50.885	1.7931	0.021
263				3	3	4	50.910	1.7922	
264				-6	1	4	50.970	1.7902	
265				3	4	3	51.047	1.7877	
266				-3	2	6	51.222	1.7820	
267				3	5	1	51.250	1.7811	
268	51.311	1.7792	5	3	1	5	51.290	1.7798	-0.020
269				1	5	3	51.452	1.7746	
270				-4	1	6	51.476	1.7738	
271	51.652	1.7682	3	-5	3	4	51.618	1.7693	-0.034
272				-5	4	1	51.789	1.7638	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
273				-4	3	5	51.844	1.7621	
274				4	4	2	51.895	1.7605	
275	52.072	1.7549	3	-5	2	5	52.049	1.7556	-0.023
276				2	4	4	52.195	1.7511	
277				-5	4	2	52.288	1.7482	
278				6	2	1	52.344	1.7465	
279				-1	4	5	52.389	1.7450	
280				4	2	4	52.499	1.7416	
281				5	3	2	52.550	1.7401	
282				-5	4	0	52.597	1.7386	
283				-4	4	4	52.717	1.7350	
284				-2	4	5	52.810	1.7321	
285				-6	3	1	52.822	1.7318	
286	52.834	1.7314	3	0	6	0	52.843	1.7311	0.010
287				6	0	2	52.864	1.7305	
288				-3	5	3	52.970	1.7273	
289				-6	3	2	53.026	1.7256	
290				2	3	5	53.069	1.7243	
291				1	2	6	53.211	1.7200	
292				0	4	5	53.216	1.7199	
293	53.254	1.7187	3	5	2	3	53.282	1.7179	0.028
294				-6	2	4	53.364	1.7154	
295				1	6	0	53.464	1.7125	
296				0	6	1	53.488	1.7118	
297				-7	0	1	53.509	1.7111	
298				-4	5	1	53.594	1.7086	
299				6	1	2	53.650	1.7070	
300				2	0	6	53.651	1.7069	
301				3	2	5	53.674	1.7063	
302				-1	3	6	53.684	1.7060	
303				-2	3	6	53.812	1.7022	
304				-1	6	1	53.818	1.7021	
305				-4	2	6	53.854	1.7010	
306				-6	3	0	53.906	1.6995	
307				-1	5	4	53.961	1.6979	
308				3	5	2	54.069	1.6947	
309				-5	4	3	54.070	1.6947	
310				4	5	0	54.099	1.6939	
311				2	5	3	54.191	1.6912	
312				-7	1	2	54.205	1.6908	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
313				-7	1	1	54.289	1.6884	
314				-4	5	2	54.367	1.6862	
315				1	6	1	54.388	1.6855	
316				2	1	6	54.430	1.6843	
317	54.462	1.6834	3	-3	4	5	54.458	1.6835	-0.003
318				0	5	4	54.488	1.6827	
319				-6	3	3	54.508	1.6821	
320				-7	0	3	54.616	1.6791	
321				-2	5	4	54.657	1.6779	
322				5	4	1	54.672	1.6774	
323				-1	0	7	54.678	1.6773	
324				0	3	6	54.780	1.6744	
325				-6	1	5	55.052	1.6668	
326				-3	3	6	55.159	1.6638	
327				1	4	5	55.250	1.6613	
328				-2	1	7	55.292	1.6601	
329				-2	6	0	55.295	1.6600	
330				-5	1	6	55.316	1.6594	
331				-2	6	1	55.361	1.6582	
332				-7	1	3	55.385	1.6575	
333	55.407	1.6569	3	0	6	2	55.391	1.6574	-0.016
334				-1	6	2	55.433	1.6562	
335				-1	1	7	55.447	1.6558	
336				-3	0	7	55.577	1.6523	
337				7	1	0	55.633	1.6507	
338				4	5	1	55.858	1.6446	
339				-5	3	5	55.945	1.6423	
340				6	2	2	55.964	1.6418	
341				1	5	4	56.214	1.6350	
342				4	4	3	56.224	1.6348	
343				6	3	1	56.226	1.6347	
344				-3	1	7	56.338	1.6317	
345				4	3	4	56.374	1.6308	
346				-4	5	3	56.380	1.6306	
347	56.405	1.6300	3	3	4	4	56.390	1.6304	-0.015
348				2	6	1	56.477	1.6281	
349				-7	2	2	56.504	1.6273	
350				-3	5	4	56.546	1.6262	
351				1	6	2	56.548	1.6262	
352				-7	2	1	56.585	1.6252	
353				-2	6	2	56.672	1.6229	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
354				2	2	6	56.722	1.6216	
355				5	1	4	56.792	1.6198	
356				0	1	7	56.796	1.6197	
357				4	1	5	57.004	1.6142	
358				-5	4	4	57.051	1.6130	
359				1	3	6	57.052	1.6130	
360				5	3	3	57.120	1.6112	
361				-6	3	4	57.199	1.6092	
362				-4	4	5	57.262	1.6076	
363				-6	2	5	57.327	1.6059	
364				7	0	1	57.434	1.6032	
365				3	3	5	57.495	1.6016	
366				-2	2	7	57.561	1.5999	
367				-5	2	6	57.585	1.5993	
368				-7	2	3	57.652	1.5976	
369				-4	3	6	57.667	1.5973	
370				-1	2	7	57.712	1.5961	
371				-7	1	4	57.777	1.5945	
372				7	2	0	57.894	1.5915	
373				5	4	2	57.922	1.5908	
374				3	5	3	58.016	1.5885	
375				-3	6	1	58.055	1.5875	
376				-6	4	1	58.178	1.5844	
377				7	1	1	58.179	1.5844	
378				-1	6	3	58.240	1.5829	
379				-3	6	0	58.263	1.5823	
380				-6	4	2	58.369	1.5797	
381				2	4	5	58.409	1.5787	
382				6	1	3	58.433	1.5781	
383				0	6	3	58.471	1.5772	
384				-4	1	7	58.543	1.5754	
385				1	0	7	58.551	1.5752	
386				-3	2	7	58.581	1.5745	
387				-5	5	1	58.698	1.5716	
388				4	5	2	58.795	1.5693	
389				2	6	2	58.856	1.5678	
390				-1	4	6	58.986	1.5646	
391				5	2	4	59.024	1.5637	
392				0	2	7	59.028	1.5636	
393				3	1	6	59.056	1.5630	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
394				-3	6	2	59.057	1.5629	
395				2	5	4	59.071	1.5626	
396				-2	4	6	59.107	1.5617	
397				-5	5	2	59.157	1.5605	
398				-2	6	3	59.172	1.5602	
399				-6	4	0	59.195	1.5596	
400				4	2	5	59.231	1.5588	
401				-1	5	5	59.250	1.5583	
402				1	1	7	59.287	1.5574	
403				-6	0	6	59.407	1.5546	
404				5	5	0	59.442	1.5537	
405				-4	5	4	59.553	1.5511	
406				-2	5	5	59.638	1.5491	
407	59.661	1.5485	3	3	6	1	59.673	1.5482	0.012
408				6	3	2	59.688	1.5479	
409				-6	4	3	59.762	1.5462	
410	59.871	1.5436	4	1	6	3	59.856	1.5440	-0.015
411				-7	2	4	59.985	1.5409	
412				0	5	5	60.013	1.5403	
413				0	4	6	60.018	1.5402	
414				-6	1	6	60.136	1.5374	
415				-7	3	2	60.206	1.5358	
416				-7	3	1	60.285	1.5340	
417				-3	4	6	60.376	1.5319	
418				7	2	1	60.379	1.5318	
419				2	3	6	60.416	1.5310	
420				-7	0	5	60.570	1.5275	
421				6	2	3	60.627	1.5262	
422				-4	2	7	60.734	1.5237	
423				-5	5	3	60.804	1.5221	
424				-6	3	5	60.998	1.5178	
425				-5	0	7	61.112	1.5152	
426				-5	4	5	61.120	1.5150	
427				-3	5	5	61.165	1.5140	
428				-2	3	7	61.223	1.5127	
429				-3	6	3	61.234	1.5125	
430				3	2	6	61.236	1.5124	
431	61.263	1.5118	2	-5	3	6	61.246	1.5122	-0.017
432				-7	1	5	61.291	1.5112	
433				-7	3	3	61.311	1.5108	
434				5	5	1	61.364	1.5096	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
435				-1	3	7	61.369	1.5095	
436				6	4	1	61.385	1.5091	
437				1	2	7	61.462	1.5074	
438				4	4	4	61.525	1.5060	
439				7	3	0	61.544	1.5056	
440				-8	0	2	61.706	1.5020	
441				-4	6	1	61.804	1.4999	
442				-5	1	7	61.829	1.4993	
443				7	1	2	61.834	1.4992	
444				1	5	5	61.901	1.4978	
445				-1	6	4	62.139	1.4926	
446				1	4	6	62.168	1.4920	
447				-3	3	7	62.206	1.4912	
448				5	4	3	62.233	1.4906	
449				3	6	2	62.237	1.4905	
450				-4	6	0	62.265	1.4899	
451				-6	2	6	62.294	1.4893	
452				-6	4	4	62.308	1.4890	
453				2	6	3	62.349	1.4881	
454				-8	1	2	62.420	1.4866	
455				-4	6	2	62.510	1.4846	
456				3	4	5	62.589	1.4830	
457				0	6	4	62.621	1.4823	
458				5	3	4	62.634	1.4820	
459				0	3	7	62.637	1.4819	
460				-4	4	6	62.752	1.4795	
461				-8	1	1	62.757	1.4794	
462				-2	6	4	62.776	1.4790	
463				5	0	5	62.777	1.4790	
464				4	5	3	62.810	1.4783	
465				4	3	5	62.833	1.4778	
466	62.839	1.4777	2	2	1	7	62.836	1.4777	-0.003
467				3	5	4	62.965	1.4750	
468				-2	0	8	63.042	1.4734	
469				-1	7	0	63.106	1.4720	
470				0	7	1	63.129	1.4716	
471				-8	1	3	63.244	1.4692	
472				-7	2	5	63.425	1.4654	
473				-1	7	1	63.426	1.4654	
474				6	0	4	63.432	1.4653	

No.	2θ obs (°)	*d* obs (Å)	I/Io	h	k	l	2θcal (°)	*d* cal (Å)	Δ2θ
475				5	1	5	63.484	1.4642	
476				8	0	0	63.542	1.4630	
477				-7	3	4	63.563	1.4626	
478				-5	5	4	63.583	1.4621	
479				-2	1	8	63.747	1.4588	
480	63.784	1.4580	2	-4	5	5	63.781	1.4581	-0.003
481				4	0	6	63.872	1.4562	
482				4	6	1	63.880	1.4561	
483				1	7	1	63.941	1.4548	
484				7	3	1	63.943	1.4548	
485				-5	2	7	63.953	1.4546	
486				7	2	2	63.958	1.4545	
487				6	1	4	64.135	1.4509	
488				-1	1	8	64.146	1.4507	
489				6	3	3	64.183	1.4499	
490				1	6	4	64.209	1.4494	
491				-8	1	0	64.244	1.4487	
492				-4	3	7	64.287	1.4478	
493				-4	6	3	64.362	1.4463	
494				5	5	2	64.401	1.4455	
495				-3	1	8	64.452	1.4445	
496				-8	0	4	64.508	1.4434	
497				-3	6	4	64.515	1.4432	
498				-8	2	2	64.533	1.4429	
499				4	1	6	64.572	1.4421	
500				-6	5	1	64.641	1.4407	
501				6	4	2	64.677	1.4400	
502				2	7	0	64.764	1.4383	
503				3	3	6	64.773	1.4381	

Anexo 3: Publicación en revista "Powder Diffraction".

NEW DIFFRACTION DATA

Structural elucidation of the dichloridodioxido-[(4,7-dimethyl)-1,10-phenanthroline]molybdenum(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$)

John D. Bonilla,[1] Hernando Camargo,[2] and Nelson J. Castellanos [1,a)]
[1]*Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES, 125), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá 11321, Colombia*
[2]*Grupo de Investigación de Materiales de Interés Geológico y Geotécnico, Servicio Geológico Colombiano SGC, Diagonal 53 No. 34-53, Bogotá, Colombia*

(Received 28 January 2024; accepted 30 June 2024)

In this work, the synthesis, characterization, and X-ray powder diffraction data for dichloridodioxido-[(4,7-dimethyl)-1,10-phenanthroline]molybdenum(VI) are reported. The crystal structure of this compound was solved from powder diffraction data using the simulated annealing method with a subsequent refinement using the Rietveld method. The dioxo-molybdenum (VI) complex $C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$ crystallizes in a monoclinic system with space group C2/c (N° 15) with refined unit-cell parameters $a = 12.9495$ (5) Å, $b = 9.7752$ (4) Å, $c = 12.0069$ (6) Å, $\beta = 101.702$ (3) °, unit-cell volume $V = 1488.27$ (11) Å^3, and values of $Z' = 0.5$ *and* $Z = 4$. The molecules are organized into chains diagonally along the *a* and *c* axis. Parallel polyhedra are observed along these axes formed by the interactions of Mo, Cl, O, and N atoms present in the coordination sphere. The crystalline packing of this dioxo-molybdenum (VI) complex is dominated by five intermolecular hydrogen bonds, two intramolecular hydrogen bonds, and the four interactions between the centroids (*CgI···CgJ*) of the aromatic rings. An analysis of the Hirshfeld surface revealed that the greatest contributions of the attractive forces are given by *H···Cl/Cl···H*, *H···C/C···H*, *H···O/O···H*, and *H···H* interactions.
© *The Author(s), 2024. Published by Cambridge University Press on behalf of International Centre for Diffraction Data.*
[doi:10.1017/S0885715624000393]

Keywords: 1,10-phenanthrolines disubstituted, dioxo-molybdenum (VI) complex, Rietveld refinement, X-ray diffraction of polycrystalline samples

Anexo 4: Archivo *cif del complejo dicloridodióxido-[(4,7-dimetil)-1,10-fenantrolina]molibdeno(VI) ($C_{14}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$)

```
data_Mol1
_chemical_name_systematic     'dichloridodioxido-[(4,7-dimethyl)-1,10-phenanthroline]molybdenum(VI)'
_chemical_formula_moiety      'C14 H12 Cl2 Mo N2 O2'
_chemical_formula_sum         'C14 H12 Cl2 Mo N2 O2'
_chemical_formula_weight      407.107
_pd_calc_method  "Rietveld Refinement"
_refine_ls_goodness_of_fit_all  3.78
# OVERALL WEIGHTED R-FACTOR
_refine_ls_wR_factor_obs  0.0465
_cell_length_a 12.9495(5)
_cell_length_b 9.7752(4)
_cell_length_c 12.0069(6)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 101.707(3)
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1488.27(11)
_cell_formula_units_Z            4
_exptl_crystal_density_diffrn         1.81690
_symmetry_Int_Tables_number         15
_symmetry_cell_setting              monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M C12/c1
_symmetry_space_group_name_hall     '-C 2yc'

loop_
        _symmetry_equiv_pos_as_xyz
         'x, y, z '
         '-x, y, -z+1/2 '
         'x, -y, z+1/2 '
         '-x, -y, -z '
         'x+1/2, y+1/2, z '
         '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2 '
         'x+1/2, -y+1/2, z+1/2 '
         '-x+1/2, -y+1/2, -z '
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
C1 C   8 0.1582 0.8388 1.0192 1 3.00036
C2 C   8 0.131 0.9666 0.972 1 3.00036
C3 C   8 0.0622 0.9711 0.8629 1 3.00036
C4 C   8 0.0272 0.8456 0.8095 1 3.00036
N1 N   8 0.0568 0.7225 0.8579 1 3.00036
C5 C   8 0.1199 0.7193 0.9599 1 3.00036
H1 H   8 0.21 0.8296 1.1023 1 6.000719
C6 C   8 0.1732 1.0955 1.034 1 3.00036
H2 H   8 0.1409 0.6182 0.9949 1 6.000719
C13 C   8 0.0266 1.0957 0.8042 1 3.00036
H5 H   8 0.0408 1.1787 0.8423 1 6.000719
Mo1 Mo   4 0 0.5272 0.75 1 1.002752
O1 O   8 0.0441 0.4354 0.8722 1 3.00036
Cl1 Cl   8 0.165 0.5622 0.6981 1 3.00036
H10 H   8 0.1751 1.086 1.1251 1 6.000719
H11 H   8 0.1245 1.1846 1.0023 1 6.000719
H12 H   8 0.2538 1.1173 1.023 1 6.000719
#END
```

Anexo 5: Archivo *cif del complejo dicloridodióxido-(4,4´-dimetil-2,2´-bipiridina)-molibdeno(VI) ($C_{12}H_{12}Cl_2MoN_2O_2$).

```
data_Mol2
_chemical_name_systematic     'dichloridodioxido-[(4,4'-dimethyl)-2,2'-bipyridine]molybdenum(VI)'
_chemical_formula_moiety      'C12 H12 Cl2 Mo N2 O2'
_chemical_formula_sum         'C12 H12 Cl2 Mo N2 O2'
_chemical_formula_weight      383.085
_pd_calc_method  "Rietveld Refinement"
_refine_ls_goodness_of_fit_all  2.70
# OVERALL WEIGHTED R-FACTOR
_refine_ls_wR_factor_obs  0.0310
_cell_length_a 12.0180(4)
_cell_length_b 10.3811(4)
_cell_length_c 11.7808(5)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 103.172(2)
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1431.11(9)
_cell_formula_units_Z            4
_exptl_crystal_density_diffrn         1.778
_diffrn_ambient_temperature 298
_symmetry_Int_Tables_number         14
_symmetry_cell_setting              monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M      'P 1 21/n 1'
_symmetry_space_group_name_hall     '-P 2yn'
loop_
        _symmetry_equiv_pos_as_xyz
         'x, y, z '
         '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2 '
         '-x, -y, -z '
         'x+1/2, -y+1/2, z+1/2 '
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Mo1 Mo   4 0.6719(6) -0.1813(7) 0.9579(6) 1 1.002752
Cl1 Cl   4 0.5685(17) -0.0820(20) 0.7837(16) 1 3.00036
Cl2 Cl   4 0.8235(12) -0.2312(15) 1.1172(12) 1 3.00036
O1 O   4 0.573(3) -0.154(4) 1.036(3) 1 3.00036
O2 O   4 0.652(3) -0.335(5) 0.910(3) 1 3.00036
N1 N   4 0.819(5) -0.147(10) 0.868(6) 1 3.00036
N2 N   4 0.740(7) 0.025(6) 0.993(6) 1 3.00036
C1 C   4 0.857(10) -0.240(7) 0.804(11) 1 3.00036
C2 C   4 0.939(11) -0.216(12) 0.738(8) 1 3.00036
C3 C   4 0.982(7) -0.093(13) 0.737(8) 1 3.00036
C4 C   4 0.947(10) 0.003(8) 0.803(11) 1 3.00036
C5 C   4 0.864(10) -0.027(10) 0.867(9) 1 3.00036
C6 C   4 1.066(9) -0.059(10) 0.665(7) 1 3.00036
C7 C   4 0.821(8) 0.070(12) 0.941(7) 1 3.00036
C8 C   4 0.860(6) 0.196(15) 0.953(8) 1 3.00036
C9 C   4 0.814(8) 0.282(8) 1.022(8) 1 3.00036
C10 C   4 0.732(10) 0.235(11) 1.076(8) 1 3.00036
C11 C   4 0.697(7) 0.107(13) 1.060(9) 1 3.00036
C12 C   4 0.852(8) 0.421(11) 1.035(8) 1 3.00036
H1 H   4 0.830(50) -0.320(50) 0.810(50) 1 6.000719
H2 H   4 0.960(50) -0.280(60) 0.700(40) 1 6.000719
H3 H   4 1.120(40) -0.130(50) 0.670(50) 1 6.000719
H4 H   4 1.030(50) -0.040(60) 0.580(40) 1 6.000719
H5 H   4 1.110(50) 0.020(60) 0.700(50) 1 6.000719
H6 H   4 0.980(50) 0.090(60) 0.810(60) 1 6.000719
H7 H   4 0.920(40) 0.220(70) 0.910(50) 1 6.000719
H8 H   4 0.890(50) 0.440(70) 0.970(50) 1 6.000719
H9 H   4 0.790(40) 0.480(50) 1.030(60) 1 6.000719
H10 H   4 0.900(60) 0.430(50) 1.110(40) 1 6.000719
H11 H   4 0.700(50) 0.290(70) 1.130(40) 1 6.000719
H12 H   4 0.640(50) 0.080(60) 1.100(50) 1 6.000719
#END
```

7. Referencias

[1] Grassian VH (2005) Environmental Catalysis. CRC Press.

[2] Umile TP (2015) Catalysis for sustainability: Goals, challenges, and impacts.

[3] Fechete I, Wang Y, Védrine JC (2012) The past, present and future of heterogeneous catalysis. Catal Today 189:2–27. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003

[4] Centi G, Ciambelli P, Perathoner S, Russo P (2002) Environmental catalysis: trends and outlook. Catal Today 75:3–15. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00037-8.

[5] Danov SM, Kazantsev OA, Esipovich AL, et al (2017) Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: A review and perspective. Catal Sci Technol 7:3659–3675. https://doi.org/10.1039/c7cy00988g.

[6] Zhang X, Burchell J, Mosier NS (2018) Enzymatic Epoxidation of High Oleic Soybean Oil. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00884.

[7] Gerbase AE, Gregório JR, Martinelli M, et al (2002) Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH_2Cl_2 / H_2O_2 catalytic biphasic system. J Am Oil Chem Soc 79:179–181. https://doi.org/10.1007/s11746-002-0455-0.

[8] Chen Z, Yin G (2015) The reactivity of the active metal oxo and hydroxo intermediates and their implications in oxidations. Chem Soc Rev 44:1083–1100. https://doi.org/10.1039/C4CS00244J

[9] Joergensen KA, Jørgensen KA, Joergensen KA (1989) Transition-Metal-Catalyzed Epoxidations. Chem Rev 89:431–458. https://doi.org/10.1021/cr00093a001.

[10] Mitchell JM, Finney NS (2001) New molybdenum catalysts for alkyl olefin epoxidation. Their implications for the mechanism of oxygen atom transfer. J Am Chem Soc 123:862–869. https://doi.org/10.1021/ja002697u.

[11] Sobczak J, Ziółkowski JJ (1981) The catalytic epoxidation of olefins with organic hydroperoxides. J Mol Catal 13:11–42. https://doi.org/10.1016/0304-5102(81)85028-6.

[12] Topuzova MG, Kotov S V, Kolev TM (2005) Epoxidation of alkenes in the presence of molybdenum-squarate complexes as novel catalysts. Appl Catal A Gen 281:157–166. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.028.

[13] Brégeault JM (2003) Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: Some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. J Chem Soc Dalt Trans 3:3289–3302. https://doi.org/10.1039/b303073n.

[14] Punniyamurthy T, Velusamy S, Iqbal J (2005) Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. Chem. Rev. 105:2329–2363. doi: 10.1021/cr050523v.

[15] Ali A, Akram W, Liu HY (2019) Reactive cobalt-oxo complexes of tetrapyrrolic macrocycles and N-based ligand in oxidative transformation reactions. Molecules 24:. https://doi.org/10.3390/molecules24010078.

[16] Kück JW, Reich RM, Kühn FE (2016) Molecular Epoxidation Reactions Catalyzed by Rhenium, Molybdenum, and Iron Complexes. Chem Rec 16:349–364. https://doi.org/10.1002/tcr.201500233.

[17] Allal BA, El Firdoussi L, Allaoud S, et al (2003) Catalytic oxidation of α-pinene by transition metal using t-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide. J Mol Catal A Chem 200:177–184. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00038-4.

[18] Hille R, Hall J, Basu P (2014) The mononuclear molybdenum enzymes. Chem Rev 114:3963–4038. https://doi.org/10.1021/cr400443z.

[19] Hille R (2002) Molybdenum and tungsten in biology. Trends Biochem Sci 27:360–367. https://doi.org/10.1016/S0968-0004(02)02107-2.

[20] Heinze K (2015) Bioinspired functional analogs of the active site of molybdenum enzymes: Intermediates and mechanisms. Coord Chem Rev 300:121–141. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.04.010.

[21] Holm RH, Kennepohl P, Solomon EI (1996) Structural and functional aspects of metal sites in biology. Chem Rev 96:2239–2314. https://doi.org/10.1021/cr9500390.

[22] Enemark JH, Cooney JJA, Wang JJ, Holm RH (2004) Synthetic Analogues and Reaction Systems Relevant to the Molybdenum and Tungsten Oxotransferases. Chem Rev 104:1175–1200. https://doi.org/10.1021/cr020609d.

[23] Holm RH (1990) The biologically relevant oxygen atom transfer chemistry of molybdenum: from synthetic analogue systems to enzymes. Coord Chem Rev 100:183–221. https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)85010-P.

[24] Holm RH, Solomon EI, Majumdar A, Tenderholt A (2011) Comparative molecular chemistry of molybdenum and tungsten and its relation to hydroxylase and oxotransferase enzymes. Coord Chem Rev 255:993–1015. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.017.

[25] Hille R, Nishino T, Bittner F (2011) Molybdenum enzymes in higher organisms. Coord. Chem. Rev., vol. 255, no. 9–10, pp. 1179–1205, 2011, doi: 10.1016/j.ccr.2010.11.034.

[26] Williams RJP, Fraústo da Silva JJR (2002) The involvement of molybdenum in life. Biochem Biophys Res Commun 292:293–299. https://doi.org/10.1006/bbrc.2002.6518.

[27] Basu P, Burgmayer SJN (2011) Pterin chemistry and its relationship to the molybdenum cofactor. Coord Chem Rev 255:1016–1038. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.010.

[28] Magalon A, Fedor JG, Walburger A, Weiner JH (2011) Molybdenum enzymes in bacteria and their maturation. Coord Chem Rev 255:1159–1178. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.031.

[29] Nie Z, Hu C, Liu H, et al (2014) Differential expression of molybdenum transport and assimilation genes between two winter wheat cultivars (Triticum aestivum). Plant Physiol Biochem 82:27–33. https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2014.05.002.

[30] Dobbek H (2011) Structural aspects of mononuclear Mo/W-enzymes. Coord Chem Rev 255:1104–1116. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.017.

[31] Arzoumanian H (1998) Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes. Coord Chem Rev 178–180:191–202. https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00056-3.

[32] Martínez Q. H, Valezi DF, Di Mauro E, et al (2022) Characterization of peroxo-Mo and superoxo-Mo intermediate adducts in Photo-Oxygen Atom Transfer with O_2. Catal Today 394–396:50–61. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.016.

[33] Castellanos NJ (2014) Molecular oxygen activation by oxo-molybdenum as a heterogeneous catalytic system. In: Molybdenum and its Compounds: Applications, Electrochemical Properties and Geological Implications. pp 87–106.

[34] Bakhtchadjian R (2023) Oxygen Atom Transfer Reactions. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS.

[35] Páez CA, Castellanos NJ, Martínez O. F, et al (2008) Oxygen atom transfer photocatalyzed by molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4′-dicarboxylate-2,2′-bipyridine) anchored on TiO_2. Catal Today 133–135:619–624. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.066.

[36] Castellanos NJ, Martínez F, Lynen F, et al (2013) Dioxygen activation in photooxidation of diphenylmethane by a dioxomolybdenum(VI) complex anchored covalently onto mesoporous titania. Transit Met Chem 38:119–127. https://doi.org/10.1007/s11243-012-9668-2.

[37] Heinze K, Marano G, Fischer A (2008) Experimental and theoretical study of a truly functional biomimetic molybdenum oxotransferase analogue system. J Inorg Biochem 102:1199–1211. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2008.01.029.

[38] Arzoumanian H, Bakhtchadjian R, Atencio R, et al (2006) Characterization of a reduced molybdenum-oxo compound derived from an oxo-transfer process under stoichiometric conditions. J Mol Catal A Chem 260:197–201.

https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.07.025.

[39] Arzoumanian H (2012) Molybdenum-Oxo and Peroxo Complexes in Oxygen Atom Transfer Processes with O_2 as the Primary Oxidant. Curr Inorg Chem 1:140–145. https://doi.org/10.2174/1877944111101020140.

[40] Arzoumanian H, Lopez R, Agrifoglio G (1994) Synthesis and X-ray Characterization of Tetraphenylphosphonium Tetrathiocyanatodioxomolybdate(VI): A Remarkable Oxo Transfer Agent. Inorg Chem 33:3177–3179. https://doi.org/10.1021/ic00092a026.

[41] Martínez H, Cáceres MF, Martínez F, et al (2016) Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro dioxo-(4,4′-dicarboxylato-2,2′-bipyridine) molybdenum(VI) grafted on mesoporous TiO_2. J Mol Catal A Chem 423:248–255. https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.07.006.

[42] Arzoumanian H, Agrifoglio G, Krentzien H, Capparelli M (1995) Arylalkane oxidation by dioxo[4,4′-di(tert-butyl)-2,2′-bipyridyl]molybdenum(VI) complexes. J Chem Soc, Chem Commun 655–656. https://doi.org/10.1039/C39950000655.

[43] Páez CA, Lozada O, Castellanos NJ, et al (2009) Arylalkane photo-oxidation under visible light and O2 catalyzed by molybdenum(VI)dioxo-dibromo (4,4′-dicarboxylato-2,2′-bipyridine) anchored on TiO_2. J Mol Catal A Chem 299:53–59. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.020

[44] Arzoumanian H, Castellanos NJ, Martínez FO, et al (2010) Silicon-assisted direct covalent grafting on metal oxide surfaces: Synthesis and characterization of carboxylate N,N′-ligands on TiO_2. Eur. J. Inorg. Chem. https://doi.org/10.1002/ejic.200901092.

[45] Castellanos NJ, Martínez F, Páez-Mozo EA, et al (2012) Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to titania and complexed to molybdenum dioxido as a bidentate N,N´-ligand. Direct comparison with a bipyridyl analog in a photocatalytic arylalkane oxidation by O_2. Transit Met Chem 37:. https://doi.org/10.1007/s11243-012-9631-2.

[46] Camargo HA, Henao JA, Castellanos NJ (2016) Synthesis and X-ray diffraction data for dibromo-dioxo-(1,10-phenanthroline-N,N′)-molybdenum(VI) ($C_{12}H_8N_2$ $MoBr_2O_2$). Powder Diffr 31:66–70. https://doi.org/10.1017/S0885715615000949.

[47] Camargo HA, Castellanos NJ, Rosas CC, Henao JA (2014) Synthesis and X-ray diffraction data of dichlorodioxido (4,4-dimethoxycarbonyl-2,2′-bipyridyl) molybdenum(VI). Powder Diffr 29:42–45. https://doi.org/10.1017/S0885715613000754.

[48] Bakhtchadjian R, Tsarukyan S, Barrault J, et al (2011) Application of a dioxo-molybdenum(VI) complex anchored on TiO_2 for the photochemical oxidative decomposition of 1-chloro-4-ethylbenzene under O_2. Transit Met Chem 36:897–900. https://doi.org/10.1007/s11243-011-9547-2

[49] Castellanos NJ, Martínez Q H, Martínez O F, et al (2021) Photo-epoxidation of (α, β)-pinene with molecular O_2 catalyzed by a dioxo-molybdenum (VI)-based Metal–Organic Framework. Res Chem Intermed 47:4227–4244. https://doi.org/10.1007/s11164-021-04518-3

[50] Skoog, D. A. Holler, F. J. and Nieman, T. A. (2001) "Principios de análisis instrumental: Espectrometría atómica de rayos X". Mc Graw Hill. pp. 291–317.

[51] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij. (2005). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of materials. Springer.

[52] Bunaciu AA, Udriştioiu E gabriela, Aboul-Enein HY (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Crit Rev Anal Chem 45:289–299. https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616.

[53] Dinnebier R. E. and Billinge S. J. L., (Eds) (2008). Powder Diffraction Theory and Practice: Principles of Powder Diffraction. The Royal Society of Chemistry. pp. 1–280.

[54] William C., (Ed) (2009). Crystal Structure Analysis: Principles and Practice. International Union of Crystallography Book Series. Oxford University Press. pp. 63.

[55] Giacovazzo C., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G. and Catti M. (1992). "Fundamentals of Crystallography," Int. Union Crystallogr. IUCr, no. Oxford University Press, pp. 1–397.

[56] Hammond C (2009). The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University PressOxford.

[57] Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K (2011) Geometry of Crystals. In: X-Ray Diffraction Crystallography. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 21–66.

[58] D. B. E. and Shih-Ming H. (2006), Structure and Structure and Chemistry of Crystalline Solids.

[59] Kiani D (2023) X-Ray Diffraction (XRD). In: Springer Handbooks. Springer, Cham, pp 519–539.

[60] Authier A (2013) 1912: The Discovery Of X-Ray Diffraction and the Birth of X-Ray Analysis. In: Early Days of X-ray Crystallography. Oxford University Press, pp 83–129.

[61] Authier A (2013) Early Days of X-ray Crystallography. Oxford University Press.

[62] Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn JW (1998) Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. In: The Selected Works of John W. Cahn. Wiley, pp 429–432.

[63] Landauro C.V. “Los cristales aperiódicos: treinta años del descubrimiento de los cuasicristales” Rev. Química PUCP, vol. 25, pp. 1–2, 2011, [Online]. Available: http://revistas.pucp.edu.pe/quimica.

[64] Tilley Richard J. D. (2006), Crystals and Crystal Structures. England: John Wiley & Sons Ltd.

[65] W. C. (Ed) (2008). Crystal Structure Analysis, Principles and Practice. Oxford University Press.

[66] Berger H (1986) Study of the Kα emission spectrum of copper. X-ray Spectrometry 15:241–243, doi: 10.1002/xrs.1300150405.

[67] Louër D. and Boultif A. (2014), “Some further considerations in powder diffraction pattern indexing with the dichotomy method,” Powder Diffr., vol. 29, no. December, pp. S7–S12, doi: 10.1017/S0885715614000906.

[68] de Wolff PM, IUCr (1968) A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. J Appl Crystallogr 1:108–113. https://doi.org/10.1107/S002188986800508X.

[69] Smith B. Y. G. S. and Snydert R. L. (1979), “F_N: A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing,” J. Appl. Cryst.12:60–65. doi: 0021-8898/79/010060-06501.00.

[70] Mccusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, et al (1999) Rietveld refinement guidelines. J Appl Crystallogr 32:36–50. https://doi.org/10.1107/S0021889898009856.

[71] B. A. Gmbh, “DIFFRACT.SUITE, user manual: TOPAS, Technical Reference,” 2017.

[72] Manual Materials Data MDI, “Rietveld Quantitative Analysis and Whole Pattern Fitting: Mathematical Principles.”

[73] Dollase WA (1986) Correction of Intensities of Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. J Appl Crystallogr 19:267–272. https://doi.org/10.1107/S0021889886089458.

[74] Jarvinen M. (1993) Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. J Appl Crystallogr 26:525–531. https://doi.org/10.1107/S0021889893001219.

[75] Toby BH (2006) R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? Powder Diffr 21:67–70. https://doi.org/10.1154/1.2179804.

[76] David W. I. F., Shankland, L. B. M. and Bärlocher C. (Eds) (2006). Structure Determination from Powder Diffraction Data. Oxford University Press.

[77] Zaloga AN, Burakov S V., Yakimov IS, et al (2019) Island model with genetic algorithm for solution of crystal structure from X-ray powder diffraction data. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 1–9. https://doi.org/10.1088/1757-899X/537/2/022002

[78] Altomare A, Camalli M, Cuocci C, et al (2009) EXPO2009: Structure solution by powder data in direct and reciprocal space. J Appl Crystallogr 42:1197–1202. https://doi.org/10.1107/S0021889809042915.

[79] Mighell A.D., Hubbard C.R., Stalick J.K.. NBS'AIDS, National Bureau of Standards, Technical Note 1141, USA (1981).

[80] Pawley G. (1981) Unit-cell refinement from powder diffraction scans. J Appl Crystallogr 14:357–361. https://doi.org/10.1107/s0021889881009618.

[81] Altomare A, Cuocci C, Giacovazzo C, et al (2013) EXPO2013: A kit of tools for phasing crystal structures from powder data. J Appl Crystallogr 46:1231–1235. https://doi.org/10.1107/S0021889813013113.

[82] Brandenburg, K. and Berndt, M. (1999) Diamond. Crystal impact Gb R, Bonn, Germany, Version 3.0." 1999.

[83] Barea G, Lledos A, Maseras F, Jean Y (1998) Cis,trans,cis or All-cis Geometry in d0 Octahedral Dioxo Complexes. An IMOMM Study of the Role of Steric Effects. Inorg Chem 37:3321–3325. https://doi.org/10.1021/ic971226e.

[84] Spek A.L (2009) Acta Cryst. D65, 148-155 PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool Utrecht UIniversity, Utrecht, The Netherlands. Version 1.17.

[85] Spackman M. A. and Jayatilaka D. "Hirshfeld surface analysis," CrystEngComm. 11:19–32. http://dx.doi.org/10.1039/B818330A.

[86] Srhir M. et al., "Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and interaction energy and DFT studies of 1-(1,3-benzothiazol-2-yl)-3-(2-hydroxyethyl)imidazolidin-2-one," Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun., 76:370–376, Mar. 2020, doi: 10.1107/S2056989020001723.

[87] Baird D. M., Yang F. L. and Kavanaugh D. J. (1996) .Ligand effects on the δ-δ* band energies and intensities in a series of diimine complexes of dimolybdenum. Polyhedron, 15:2597–2606. doi: 0277-5387(95)00535-8.

[88] Tiekink R.T. Edward; Zukerman-Schpector Julio (2012), The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering. John Wiley And Sons ltd.