

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Síntesis y caracterización estructural y fisicoquímica de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos basados en cobalto

Presentado por: Cantia Belloso Casuso

Realizado en: Departamento CITIMAC, Universidad de Cantabria. Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, Francia

Bajo la dirección de: Jesús M^a Rodríguez Fernández, Óscar Fabelo Rosa, Manuel de Pedro del Valle

Leioa - Santander, 10 de septiembre de 2021

Índice general

Resumen	1
Abstract	1
1 Introducción	2
1.1 Objetivo científico y tecnológico	2
1.2 Antecedentes y estado del arte	3
1.3 Anión inorgánico: compuesto con metales de transición (CoCl_2)	6
2 Procedimiento experimental	7
2.1 Procedimiento de síntesis	7
2.2 Técnicas de caracterización	9
3 Resultados: análisis y discusión	15
3.1 Caracterización estructural	16
3.2 Caracterización magnética	24
3.3 Caracterización térmica	28
4 Conclusiones	29
Anexo 1: Anexo 1: Resultados de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	31
Anexo 2: CYCLOPS	32
Anexo 3: Datos cristalográficos y del refinamiento	33
Bibliografía	42

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores, Dr. Imanol de Pedro, Dr. Óscar Fabelo y Dr. Jesús M^a Rodríguez su paciencia, apoyo, recomendaciones, interés, correcciones y explicaciones durante todo el periodo en el que este trabajo ha sido desarrollado. Este documento es el resultado de todo el proceso de aprendizaje que hemos llevado a cabo durante los últimos meses.

Además, quiero agradecer el apoyo y el cariño de mi familia, mis amigos y mis compañeros en este tiempo, tanto en los buenos como en los no tan buenos momentos. Todo esto no habría sido posible sin la paciencia, consejos, recursos y confianza que todos ellos han depositado en mí. Sinceramente, gracias por apoyarme para que continúe formándome y aprendiendo.

“I feel more passionate about the teaching side of my job than I have ever been, because it’s so important to convince the younger generation that their ability to question and think is crucial to the future of the world.”

Andrea M. Ghez.

Resumen

La existencia de distintas propiedades funcionales (dieléctricas, magnéticas, ópticas o calóricas) en compuestos híbridos de tetrahalometalatos resulta de gran interés últimamente debido a sus potenciales aplicaciones en distintos campos, como el almacenamiento de energía o la separación de gases de efecto invernadero. Dicha funcionalidad está directamente relacionada con transiciones de fase estructurales sólido-sólido asociadas a aniones inorgánicos y cationes orgánicos.

En este caso, el estudio llevado a cabo se centra en moléculas globulares que permiten obtener cristales plásticos a alta temperatura y materiales híbridos con ligeras modificaciones en sus propiedades estructurales. Las moléculas orgánicas con las que se ha trabajado son: quinuclidina, 3-aminoquinuclidina y (R)-(-)-3-quinuclidinol. Además, se ha demostrado recientemente que la combinación de estas sustancias con algunos ligandos de metales de transición típicos (en este caso, CoCl_2) mejora otras propiedades físicas como el termocromismo el cual puede ser empleado como una solución prometedora en el campo de la energía verde. Por tanto, usando estos constituyentes se han sintetizado y caracterizado las transiciones de fase estructurales y las propiedades magnéticas de cada uno de los compuestos sintetizados ((quinuclidinio) $_2$ [CoCl_4], (3-aminoquinuclidinio)[CoCl_4] y ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio) $_2$ [CoCl_4]).

En este documento, se presenta una introducción a los compuestos de tetrahalometalatos, los procedimientos de síntesis llevados a cabo, las técnicas de caracterización empleadas y el fundamento teórico que sirve como base para el análisis de las medidas realizadas, así como los resultados obtenidos, su discusión, correlación y conclusiones. Cabe señalar que una parte importante de este trabajo ha sido desarrollada en el Institut Laue-Langevin, ILL, Grenoble (Francia).

Abstract

The existence of different functional properties (such as dielectric, magnetic, optical or caloric properties) in hybrid halometallate compounds is attracting great interest in the last years due to their potential applications in different fields, like energy storage or the separation of greenhouse gases. Their functionality is directly related to structural solid-solid phase transitions associated to inorganic anions and organic cations.

In this case, we are focused on globular molecules which enable the existence of plastic crystals at high temperature and allow the construction of hybrid materials slightly modifying their structural properties. The organic molecules analysed in this report are: quinuclidine, 3-aminoquinuclidine and (R)-(-)-3-quinuclidinol. Furthermore, it has been demonstrated that the combination of these substances with some typical transition metal ligands (in this case, CoCl_2) enhances other physical properties such as thermochromism which can be used as a promising green technology. This way, the synthesis has been developed with these constituents and the structural phase transitions and magnetic properties of the synthesized compounds have been studied ((quinuclidinium) $_2$ [CoCl_4], (3-aminoquinuclidinium)[CoCl_4]) and ((R)-(-)-3-hydroxiquinuclidinium) $_2$ [CoCl_4].

In this work, the state-of-the-art of the halometallate compounds is explained and the synthesis procedures are provided. Additionally, the characterisation techniques are mentioned and the measurements, results and properties are analysed, correlated and discussed. An important part of this project has been developed at the Institut Laue-Langevin, ILL, Grenoble (France).

Capítulo 1

Introducción

“Science and everyday life cannot and should not be separated.”

Rosalind Franklin.

1.1. Objetivo científico y tecnológico

Los materiales que combinan orden magnético y ferroelectricidad (multiferroicos) son fundamentales en el desarrollo de nuevas tecnologías. Tradicionalmente, los óxidos metálicos presentan muy buenos resultados en este campo de investigación. Sin embargo, la aparición de nuevos materiales híbridos, que combinan componentes orgánicos e inorgánicos en una misma estructura, ha abierto un nuevo abanico de posibilidades en esta línea de investigación, que está evolucionando exponencialmente. Aunque los cristales plásticos fueron descritos por primera vez en los años 60, no hay ninguna evidencia en la actualidad sobre qué combinaciones de aniones y cationes dan lugar a materiales cristalinos plásticos. Sin embargo, este comportamiento se ha encontrado a menudo en moléculas con estructuras globulares [1].

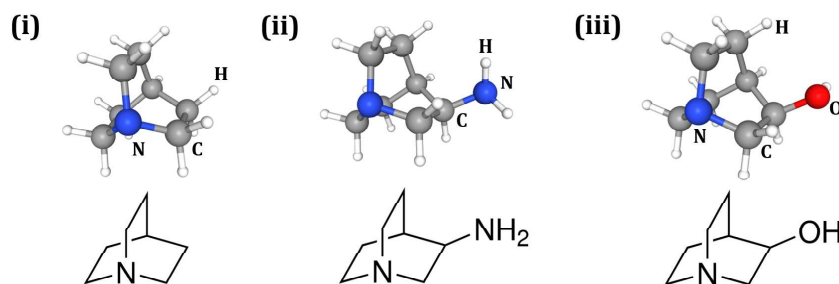


Figura 1.1: Compuestos orgánicos empleados: (i) quinuclidina, (ii) 3-aminoquinuclidina y (iii) (R)-(-)-3-quinuclidinol [2].

El principal objetivo científico y tecnológico de este Trabajo Fin de Máster es desarrollar nuevos materiales inteligentes basados en cationes orgánicos y aniones de haluros de metales de transición que puedan modificarse mediante de un estímulo externo, como campos eléctricos externos, campos magnéticos o presión. Combinando técnicas de laboratorio y experimentos en grandes instalaciones europeas, se establece una relación precisa entre la estructura cristalina y las propiedades físicas en compuestos basados en cationes orgánicos de (i) quinuclidina (o 1-azabicyclo[2.2.2]octano), (ii)

3-aminoquinuclidina (o 1-azabicyclo[2.2.2]octan-3-amina) y (iii) (R)-(-)-3-quinuclidinol (o (3R)-1-azabicyclo[2.2.2]octan-3-ol) y aniones inorgánicos de CoCl_2 (Figura 1.1). A continuación, se recogen las principales características de las sales orgánicas con las que se ha trabajado:

Propiedad	Quinuclidina	3-Aminoquinuclidina	(R)-(-)-3-Quinuclidinol
Fórmula molecular	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$
Peso molecular	111.18 g/mol	126.20 g/mol	127.18 g/mol
Nº átomos pesados	8	9	9
Apariencia (color)	Blanco/amarillo pálido	Blanco/blanco roto	Blanco/blanco roto
Apariencia (forma)	Cristales, polvo y/o trozos	Polvo y /o trozos	Cristales, polvo, polvo cristalino y/o trozos

Cuadro 1.1: Propiedades fundamentales de las sales orgánicas empleadas [2].

Para que tenga lugar la formación de los compuestos buscados, es fundamental la presencia de la forma protonada de los componentes orgánicos para alcanzar un balance de cargas. Con este fin, se parte de las sales orgánicas siguientes: clorhidrato de quinuclidina ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$), diclorhidrato de 3-aminoquinuclidina ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$) y clorhidrato de (R)-(-)-3-quinuclidinol ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$).

Se prevé que el impacto científico de este proyecto podría mejorar a largo plazo los materiales que se utilizan actualmente en dispositivos magnéticos que pueden ser modificados eléctricamente y viceversa (las propiedades eléctricas se pueden modificar mediante la aplicación de campos magnéticos), sistemas de conducción de la corriente eléctrica, condensadores o en catálisis. Para ello, se deben buscar propiedades como la quiralidad, la ferroelectricidad y el ordenamiento magnético de largo alcance analizando diferentes sales metálicas y compuestos orgánicos.

Algunas de las tareas se realizaron dentro del grupo de investigación de Magnetismo de la Materia del departamento CITIMAC en la Universidad de Cantabria. Además, se llevó a cabo un estudio estructural y térmico de estos materiales en muestras seleccionadas en el Institut Laue-Langevin, ILL, en Grenoble (Francia).

1.2. Antecedentes y estado del arte

Los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos son materiales que están atrayendo un gran interés en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la ingeniería. De entre todos ellos, los materiales híbridos compuestos por un anión de haluro metálico y un catión globular orgánico presentan potenciales aplicaciones en diferentes campos como el almacenamiento de energía [3], la separación de gases de efecto invernadero [4] o la catálisis [5], entre otros.

Una de las aplicaciones más destacadas de estos materiales es en el campo de la energía. Concretamente, podrían emplearse en el campo del desarrollo de electrolitos de estado sólido de alta conductividad para celdas de combustible, baterías o celdas solares [6]. Su funcionalidad está relacionada principalmente con las transiciones estructurales en fase sólida, asociadas a los aniones inorgánicos y cationes orgánicos. Estas unidades estructurales poseen un alto grado de libertad

de orientación o conformación, lo que finalmente posibilita la aparición de fases plásticas por encima de la temperatura ambiente. Estas fases plásticas pueden verse como mesofases entre los estados sólido y líquido, y se suelen encontrar a menudo en materiales con moléculas orgánicas con estructuras globulares. Además, estas moléculas pueden presentar diferentes cualidades, como propiedades dieléctricas, ópticas o calóricas, las cuales es posible combinar con las de los aniones inorgánicos. Un ejemplo de ello es la ferroelectricidad, la cual puede ser inducida por la inclusión de moléculas orgánicas polares y que depende de la simetría final del compuesto, o el orden magnético de largo alcance, que puede existir gracias a la presencia de aniones magnéticos [7].

Uno de los inconvenientes que presentan estos materiales híbridos para su aplicación industrial es su fragilidad y, en algunos casos, una importante toxicidad. Es por ello que, en la actualidad, varios equipos de investigación multidisciplinar están trabajando en el desarrollo de nuevos materiales no tóxicos que presenten fases plásticas cerca de temperatura ambiente. Aunque los “cristales plásticos” se describieron en los años 60 por J. J. Timmermans [8], no existe una regla para predecir qué combinaciones de cationes y aniones producen fases plásticas.

En 2019, el grupo de Zhang, H. et al. propuso la “teoría cuasi-esférica” [9], la cual, por un lado, indica que la disminución de la simetría de los constituyentes orgánicos moleculares promueve la cristalización de materiales plásticos en grupos espaciales no simétricos (de baja simetría). De esta manera, pueden obtenerse sistemas en los que el catión resultante se congele en una fase ferroeléctrica con orientación de polarización específica. Asimismo, las interacciones intermoleculares, como los puentes de hidrógeno, halógeno-halógeno, anión- π o π - π , presentes en los halometalatos, son de crucial importancia para la disposición de materiales polares dotados de ferroelectricidad [10].

La quiralidad en los cationes orgánicos también proporciona una nueva estrategia para diseñar nuevos híbridos ferroeléctricos [9]. Además, dicha quiralidad puede generar otros efectos físicos interesantes, valiosos y únicos, como el dicroísmo magnetoquiral (MChD), la generación de segundo armónico (SHG) o la fotónica quiral.

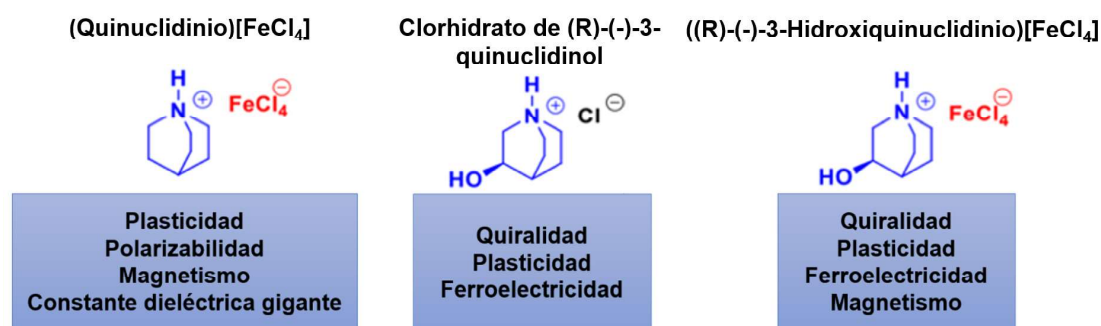


Figura 1.2: Principales propiedades físicas de algunos compuestos híbridos basados en quinuclidina.

Tras el desarrollo llevado a cabo en trabajos anteriores, a finales de 2020 y a través de una investigación multidisciplinar, el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo ha sintetizado y caracterizado el halometalato (quinuclidinio)[FeCl₄]; un material plástico/polar con orden magnético tridimensional y una constante dieléctrica “gigante” [11]. A continuación, y con la base de la “teoría cuasi-esférica”, se modifica la molécula globular quinuclidina con la inserción de

un grupo -OH y quiralidad obteniendo (R)-(-)-3-hidroxiquinuclidina o (R)-(-)-3-quinuclidinol, con el fin de reducir la simetría molecular y lograr un compuesto ferroeléctrico (Figura 1.2) además de presentar orden magnético de largo alcance [7].

Para la determinación de las propiedades mencionadas, resulta fundamental el conocimiento del grupo espacial del cristal correspondiente, el cual es la simetría que es común a todas las propiedades macroscópicas. Consecuentemente, los grupos de simetría de cualquier propiedad de un cristal deben incluir las operaciones de simetría del grupo puntual cristalino. Esto se denomina “Principio de Neumann”. Además, algunas propiedades físicas de interés para distintas aplicaciones ocurren principalmente en sistemas no-centrosimétricos, por tanto estas propiedades están ligadas a la ausencia de centros de inversión en su estructura cristalina. Estas suelen ser las características más importantes para distintas aplicaciones físicas y estudios estructurales ya que son una consecuencia de la ausencia de centro de simetría [12].

Por otro lado, resulta fundamental entender el término *quiral*, el cual se refiere a la ausencia de rotaciones impropias (rotoinversiones, roto-reflexiones) en un cristal o molécula. Así, los pares de enantiómeros se designan a menudo como dextrógiro/“diestro”/mano derecha y levógiro/“zurdo”/mano izquierda (Figura 1.3). Ambas formas no pueden superponerse por lo que las únicas propiedades de simetría permitidas en los objetos quirales son las rotaciones propias. También se puede señalar que químicamente es posible sintetizar moléculas quirales con una u otra quiralidad. Sin embargo, la separación de moléculas quirales, aunque es posible, es verdaderamente costosa.

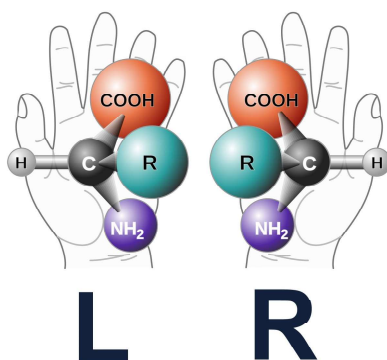


Figura 1.3: Imágenes especulares de un aminoácido quiral [13].

Las mezclas racémicas, aquellas que contienen el mismo número de moléculas de cada quiralidad, pueden cristalizar en formas no-enantiomórficas o centrosimétricas. El proceso de racemización puede tener lugar durante la cristalización, con lo que se tienen cristales no-enantiomórficos.

De esta manera, los objetivos buscados con la realización de este trabajo son:

- Sintetizar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos formados por cationes globulares y aniones tetrahalometalato de cobalto, Co, que sean susceptibles de formar ordenamientos magnéticos tridimensionales y ferroelectricidad.

- Caracterizar los materiales sintetizados: caracterización estructural y fisicoquímica. Esto incluye una caracterización óptica (espectrofotometría UV-visible e IR), estructural (difracción de rayos X y neutrones en monocristal), magnética (medidas de susceptibilidad y magnetización) y térmica (DSC).
- Establecer una correlación entre las propiedades determinadas con la caracterización y su estructura.

1.3. Anión inorgánico: compuesto con metales de transición (CoCl₂)

Los metales de transición tienen propiedades únicas debido a las subcapas d incompletas que presentan (Cuadro 1.2). Consecuentemente, la mayoría de los iones de metales de transición, iones complejos y aniones que contienen metales de transición son coloreados debido a las transiciones electrónicas que involucran a esos electrones de la subcapa d. Además, pueden adquirir diversos estados de oxidación en sus compuestos por la pérdida de uno o más electrones, lo cual también favorece sus propiedades catalíticas.

	Mn	Fe	Co	Ni
Número atómico	25	26	27	28
Radio metálico /pm	124	124	125	125
Primera energía de ionización /kJ/mol	717	759	758	737
E ₀ /V	-1.180	-0.440	-0.277	-0.257
Estados de oxidación positivos	2, 3, 4, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3
Densidad /g/cm ³	7.43	7.87	8.90	8.91
Conductividad eléctrica /S/m	1	16	25	23

Cuadro 1.2: Principales propiedades de algunos metales de transición [14].

La mayoría de este tipo de materiales tienen una estructura compacta y altos puntos de fusión y ebullición. Los iones de los metales de transición son ácidos de Lewis (sustancias que pueden aceptar un par de electrones) y forman complejos. En cuanto a su comportamiento magnético, resultan ser paramagnéticos al tener electrones desapareados en la subcapa d. En este caso, la sal metálica empleada es CoCl₂. Se trabaja además con uno de los aniones de complejos metálicos con el valor más alto de espín (Cuadro 1.3).

Ion	Configuración	$\mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)} / \mu_B$	μ_{obs} / μ_B
Mn(II)	d ⁵ (e ² t ₂ ³)	$\sqrt{35} = 5.92$	5.9-6.2
Fe(II)	d ⁶ (e ³ t ₂ ³)	$\sqrt{24} = 4.90$	5.3-5.5
Co(II)	d ⁷ (e ⁴ t ₂ ³)	$\sqrt{15} = 3.88$	4.2-4.8
Ni(II)	d ⁸ (e ⁴ t ₂ ⁴)	$\sqrt{8} = 2.83$	3.7-4.0

Cuadro 1.3: Comparación del momento magnético de espín, μ_{so} , y el valor experimental, μ_{obs} , para algunos complejos tetraédricos [15, 16].

Capítulo 2

Procedimiento experimental

“I was taught that the way of progress was neither swift nor easy.”

Marie Curie.

2.1. Procedimiento de síntesis

Durante la realización del trabajo presentado en este informe, se han sintetizado y después caracterizado diferentes compuestos. En este apartado, se explica el método de síntesis empleado para cada uno de ellos. Cabe indicar que la sal metálica, CoCl_2 , y las moléculas orgánicas fueron compradas a distintas empresas comerciales y utilizadas sin realizar ningún tipo de proceso adicional con ellas. El procedimiento general consiste en elaborar dos disoluciones, una de la sal metálica y otra de la sal orgánica, en metanol utilizando dos matraces de fondo redondo y un agitador magnético. Posteriormente, ambas se mezclan en un matraz de fondo redondo. Para la disolución del compuesto orgánico es necesario molerlo previamente con un mortero.

- Compuesto **1** (Figura 2.1): Se disuelve clorhidrato de **quinuclidina** (1,5 mmol; 221,48 mg) en 20 ml de metanol y CoCl_2 (0,75 mmol; 97,45 mg) en 30 ml de metanol. Tras mezclar ambas disoluciones con un agitador magnético, se obtiene la disolución del compuesto final, $(\text{quinuclidinio})_2[\text{CoCl}_4]$, la cual tiene color morado. Análisis de las bandas IR características (cm^{-1}): 3382 (C-H), 2943 (C-H), 1470 (C-H sp^2), 1390 (C-H sp^2), 1042 (N-C), 961 (N-C3), 841 (N-C3), 600 (N-C2), 420 (N-C2) (ver Anexo 1) [11, 17, 18].
- Compuesto **2** (Figura 2.2): Se disuelve diclorhidrato de **3-aminoquinuclidina** (2,5 mmol; 497,80 mg) en 20 ml de metanol y CoCl_2 (2,5 mmol; 324,83 mg) en 30 ml de metanol. Tras mezclar ambas disoluciones con un agitador magnético, se obtiene la disolución del compuesto final, $(3\text{-aminoquinuclidinio})[\text{CoCl}_4]$, la cual tiene un color morado. Análisis de las bandas IR características (cm^{-1}): 3420 (C-H), 3111 (N-H), 3052 (C-H), 2950 (C-H), 2830 (C-H), 1590 (C-H sp^2), 1472 (C-H sp^2), 1410 (C-H sp^2), 1320 (C-H sp^2), 1110 (C-H sp^3), 1060 (N-C), 1045 (N-H), 940 (N-C3), 852 (N-C3), 625 (N-C2), 410 (N-C2) (ver Anexo 1) [17, 19, 20].
- Compuesto **3** (Figura 2.3): Se disuelve clorhidrato de **(R)-(-)-3-quinuclidinol** (3 mmol; 490,95 mg) en 20 ml de metanol y CoCl_2 (1,5 mmol; 194,90 mg) en 30 ml de metanol. Tras mezclar ambas disoluciones con un agitador magnético, se obtiene la disolución del compuesto final, $((\text{R})\text{-}(-)\text{-}3\text{-hidroxiquinuclidinio})_2[\text{CoCl}_4]$, la cual tiene color morado. Análisis

de las bandas IR características (cm^{-1}): 3341 (O-H), 3250 (C-H), 2915 (C-H), 1460 (C-H sp^2), 1411 (C-H sp^2), 1110 (C-H sp^3), 1022 (C-O), 961 (N-C3), 860 (N-C3), 632 (N-C2) (ver Anexo 1) [7, 17].

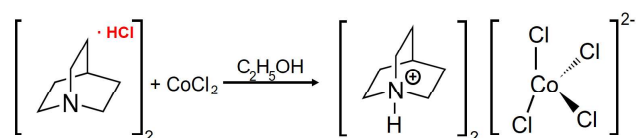


Figura 2.1: Reacción de síntesis de $(\text{quinuclidinio})_2[\text{CoCl}_4]$.

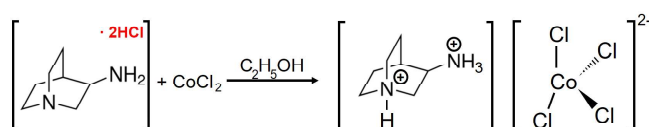


Figura 2.2: Reacción de síntesis de $(\text{3-aminoquinuclidinio})[\text{CoCl}_4]$.

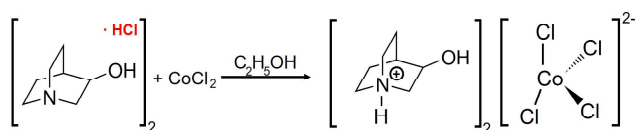


Figura 2.3: Reacción de síntesis de $((R)-(-)\text{-3-hidroxiquinuclidinio})_2[\text{CoCl}_4]$.

Una vez se tienen las disoluciones, es posible proceder de dos formas distintas en función de la forma final que se quiera obtener del compuesto:

- Si se desea obtener **monocristales**, la disolución se pone a cristalizar en viales con parafilm donde se realizan agujeros para favorecer el proceso de evaporación lenta. Tras aproximadamente un mes, parte del solvente se ha evaporado dando lugar a monocristales del producto deseado de tamaño adecuado para su medida mediante difracción de rayos X y neutrones.



Figura 2.4: Rotavapor de la marca Heidolph tipo VV2000 empleado.

- Si se desea obtener el compuesto final en forma **policristalina**, se facilita la evaporación del solvente usando un rotavapor (Figura 2.4). Tras ello, la muestra se extrae del matraz usado. De este modo, se consigue la eliminación eficiente y no brusca de los solventes de las muestras por evaporación.



Figura 2.5: Reactivos orgánicos empleados así como las muestras obtenidas en polvo y disolución para la cristalización.

Gracias a la síntesis de los compuestos en diferentes formas, es posible acceder a distintas técnicas de caracterización de forma eficiente.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía permite el análisis de la interacción de la radiación electromagnética y la materia cuando tiene lugar un cambio de energía. Específicamente, la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es de tipo electrónico, por lo que se fundamenta en el tránsito de electrones de valencia desde el nivel fundamental hasta los primeros estados excitados. Estos tránsitos electrónicos involucran un cambio en el momento dipolar de las moléculas [21]. La espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. La *ley de Lambert-Beer* establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución [22]:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L = -\log(\%T) \quad (2.1)$$

En esta expresión, A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L es la longitud del camino óptico,

ϵ es una constante conocida como absorptividad molar o coeficiente de extinción y c es la concentración de las especies absorbentes. El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Este mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra, I , y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra, I_0 . La relación I/I_0 se llama transmitancia y se expresa habitualmente como un porcentaje, $\%T$.

Las medidas se llevaron a cabo con un espectrómetro UV-Vis Varian Cary 4000 (Figura 2.6 (a)) entre 300 y 900 nm a temperatura ambiente. Se trata de un instrumento de doble haz: un haz se utiliza como referencia y el otro haz de luz pasa a través de la muestra.

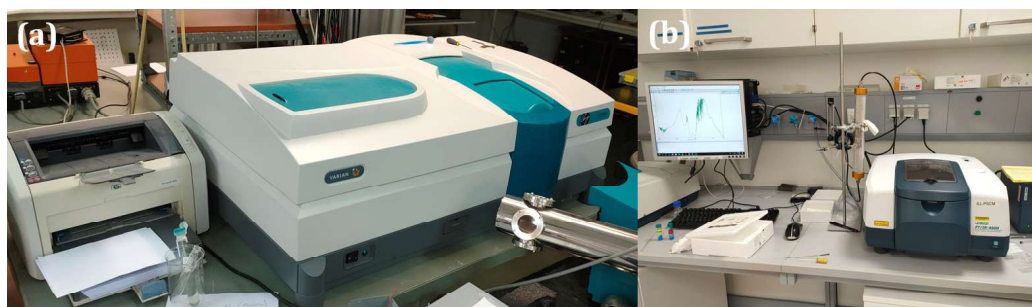


Figura 2.6: (a) Espectrómetro UV-Vis Varian Cary 4000, (b) espectroscopio FT/IR-4600 (Jasco).

2.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se basa en la absorción de la radiación infrarroja, IR, por las moléculas en vibración. Una molécula absorbe la energía de un haz de luz IR cuando dicha energía incidente es igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula, ya que los enlaces entre átomos no son estáticos y pueden vibrar. Se produce así el fenómeno de resonancia y la vibración supone un cambio en el momento dipolar [23]. Pueden distinguirse dos tipos de vibraciones: de tensión (cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos) y de flexión (cambios en el ángulo que forman dos enlaces). En ambos casos, los niveles de energía asociados pertenecen al rango del IR. Además, como cada sustancia presenta una combinación única de átomos, no hay dos compuestos con el mismo espectro asociado, lo cual permite realizar un análisis cualitativo de las moléculas presentes en el material y la cantidad correspondiente presente según el tamaño de las bandas [24].

El instrumento que comúnmente se emplea para este tipo de caracterización se denomina espectrómetro dispersivo. Su funcionamiento se basa en el uso de un haz único de luz monocromática y la medida de la cantidad de dicho haz que llega al detector para cada una de las longitudes de onda. En el caso de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, se hace uso de un haz formado por luz de varias frecuencias el cual es parcialmente absorbido por la muestra medida. Para obtener cada uno de los puntos que se representan, se modifica el haz introduciendo diferentes combinaciones de frecuencias con lo que posteriormente se determina el valor de la absorción para cada una de las longitudes de onda analizadas. Esto último se consigue con un interferómetro cuyo funcionamiento está basado en la transformada de Fourier ya que, una vez separado el haz en dos, se vuelve a juntar dando lugar a un patrón de interferencia [25].

Las medidas fueron llevadas a cabo con un espectroscopio infrarrojo por transformada de Fourier (FT/IR-4600 (Jasco)) (Figura 2.6 (b)) en el Institut Laue-Langevin, Grenoble. Las medidas se desarrollaron en el rango de los $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Además, este dispositivo contiene un interferómetro Michelson con espejos recubiertos por aluminio y un divisor de haz de Ge/KBr. La fuente de alta intensidad es de naturaleza cerámica y el detector es de tipo piroeléctrico.

2.2.3. Medidas magnéticas: MPMS

La determinación de las propiedades magnéticas de las muestras es una parte fundamental de este trabajo y el método empleado para hallar la naturaleza magnética de las muestras pasa por el estudio de la susceptibilidad magnética, χ , cuando se realizan distintos tipos de medidas variando el campo magnético aplicado, H , y/o la temperatura. Entonces, se cumple que [25]:

$$\chi = \frac{M}{H} \longrightarrow \chi_m(\text{emu mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}) = \frac{M(\text{emu})}{H(\text{Oe})} \frac{M_w(\text{g mol}^{-1})}{m(\text{g})} \quad (2.2)$$

Donde M es la imanación o densidad de momentos magnéticos. Además, pueden realizarse ajustes para determinar algunos parámetros importantes, como la temperatura de Curie paramagnética, θ_p , y el momento magnético efectivo, μ_{eff} , a partir de la *ley de Curie-Weiss* [25]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C} \longrightarrow \text{Constante de Curie, } C = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} N \mu_0 \quad (2.3)$$



Figura 2.7: MPMS empleado.

Las medidas han sido tomadas con un MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) del departamento CITIMAC de la Universidad de Cantabria. El MPMS es un magnetómetro especialmente sensible debido al uso de un SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*), cuyo funcionamiento se basa en el efecto Josephson y que es enfriado con helio líquido. Así, permite medir cambios en el flujo magnético (de hasta 10^{-8} emu), que se convierten y se miden como corriente, mientras la muestra se mueve en un detector formado por una bobina superconductora [26]. Para las medidas, la muestra es introducida en una cápsula polimérica y se mantiene en vacío. Se genera entonces un campo magnético según la ley de Faraday, con lo que se interacciona con los

momentos magnéticos de la muestra induciendo (o no) una imanación neta que se mide con respecto al campo aplicado o la temperatura. Se llevan a cabo medidas de susceptibilidad magnética DC entre 2 y 300 K con un campo magnético de 1 kOe. Además, se mide la magnetización como función del campo, H , para campos aplicados entre -50 y 50 kOe a una temperatura de 2 K tras enfriar la muestra a campo nulo.

2.2.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Existen diversas técnicas para llevar a cabo el análisis térmico de una muestra. Para ello, se siguen los cambios en las propiedades físicas y químicas de una sustancia o mezcla de sustancias en función de la temperatura y/o del tiempo mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada. Entonces, los distintos eventos o cambios en las propiedades se aprecian como variaciones más o menos bruscas de la señal de medida [27].

La Calorimetría Diferencial de Barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) permite determinar la diferencia de energía absorbida o liberada por una muestra y una sustancia inerte cuando son calentadas o enfriadas midiendo la diferencia en la cantidad de calor aportada a la muestra y la referencia inerte para mantenerlas a la misma temperatura. Además, para reacciones que suponen una variación de masa, esta no es una técnica estrictamente cuantitativa ya que la masa eliminada extrae calor fuera del sistema y el cambio de las propiedades térmicas del material que queda afecta a la transferencia de calor hacia él [25].

Se sabe que, durante una transición de fase, la temperatura no se modifica. Esto no sucede con el flujo térmico, el cual aumenta o disminuye según se produzca un proceso endotérmico o exotérmico. Así, esta técnica resulta especialmente útil para el análisis de transiciones de fase cuando se controla la atmósfera de trabajo, la velocidad del calentamiento o enfriamiento, la cantidad de sustancia o la conductividad térmica de la muestra [27].

Las medidas fueron llevadas a cabo en un dispositivo DSC131 (Setaram) en el Institut Laue-Langevin, Grenoble, entre 150 K y 400 K con una velocidad de análisis de 10 K/min. Para este experimento, se emplearon unos 18 mg de compuesto.

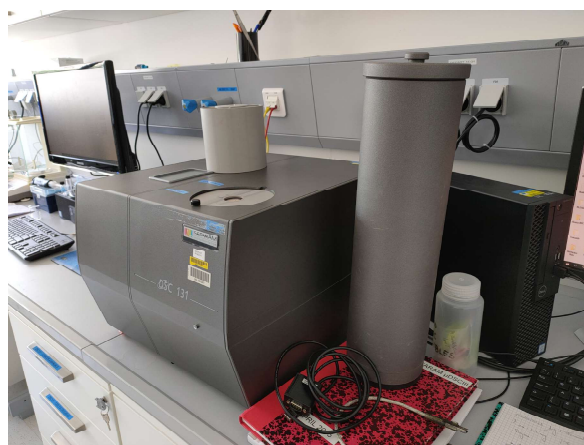


Figura 2.8: Dispositivo DSC131 (Setaram) usado para las medidas de DSC.

2.2.5. Difracción de Rayos X en monocristal (SCXRD)

La difracción de rayos X (*X-ray powder diffraction*, XRD) es la primera técnica que se ha usado históricamente para modelizar la estructura molecular, así como establecer una gran cantidad de parámetros referidos a dicha estructura. Esta técnica se basa en el proceso de difracción, que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina. Entonces, tiene lugar una dispersión coherente del haz por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y, además, se da interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Para poder entender este proceso, se parte de la *ley de Bragg*, la cual predice los ángulos, θ , para los que se tiene dicha interferencia constructiva: $2d\sin\theta=n\lambda$ [28].

Entonces, la SCXRD constituye una técnica no destructiva que permite deducir la estructura de una muestra tomando una pequeña cantidad de la misma al hacerla interaccionar con una radiación cuya longitud de onda es del orden de la distancia interatómica. En este caso, se emplean cobre, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha)=1.54178 \text{ \AA}$, y plata, $\lambda(\text{Ag-K}\alpha)=0.56086 \text{ \AA}$. Además, la calidad de los datos obtenidos depende directamente de la calidad del cristal analizado por lo que se debe poseer un cristal estable de un tamaño adecuado con celdas idénticas y orientadas en la misma dirección, orden interno, sin aglomeraciones, transparente, con caras bien definidas, bordes regulares y sin defectos [29]. Así, es posible identificar la sustancia gracias a la determinación de la celda unidad, la composición, la geometría molecular, la configuración absoluta...

El dispositivo utilizado es un difractómetro D8 VENTURE-Bruker y las medidas son realizadas a 100 K, 298 K y 400 K. Los cristales seleccionados tienen dimensiones de unos 0.1 mm x 0.1 mm x 0.08 mm. Todas las estructuras fueron refinadas usando el método matricial de mínimos cuadrados en F^2 incluyendo todas las reflexiones (SHELXL97). La representación gráfica de las fases observadas en cada uno de los compuestos analizados se lleva a cabo empleando el software DIAMOND, versión 4.6.5, y el programa VESTA, versión 3.5.7.



Figura 2.9: Difractómetro D8 VENTURE-Bruker empleado.

2.2.6. Difracción de neutrones en monocristal (SCND)

La difracción de neutrones resulta especialmente útil para determinar la estructura magnética de compuestos que presentan orden magnético a largo alcance. Cuando se incide con un haz de

neutrones (con espín $1/2$, sin carga y momento dipolar magnético $\mu_n = -1.913 \mu_N$), estos pueden interactuar con la materia de dos maneras: con el núcleo (interacción fuerte, corto alcance) y con los electrones no apareados (interacción dipolar magnética). Además, es posible complementar la información extraída mediante este método con aquella determinada por SCXRD, aunque el uso de neutrones supone varias ventajas. Por ejemplo, el neutrón resulta ser ventajoso en el estudio de materiales ya que la interacción con el núcleo es más simple al tener una gran capacidad de penetración en la materia. Por otro lado, la longitud de dispersión, b , no varía con el número atómico, Z , sino de manera irregular pero aproximadamente constante [25, 30].

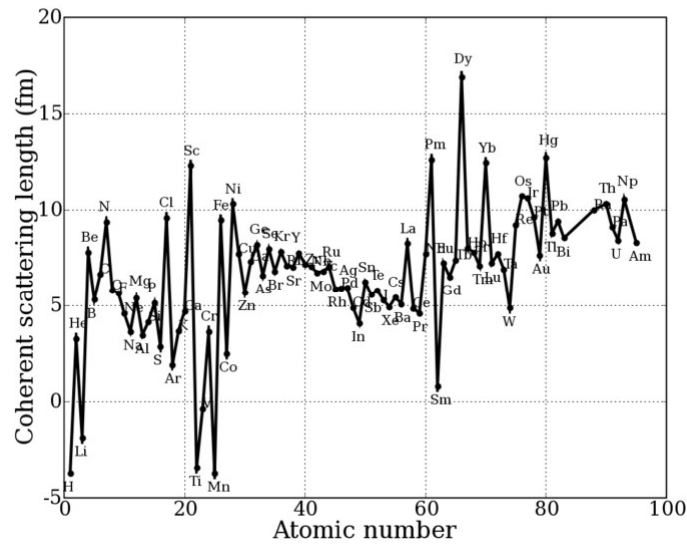


Figura 2.10: Longitud de dispersión de neutrones, b , para diferentes elementos [31].

En rasgos generales, se considera que la visibilidad de los diagramas es proporcional a la masa del elemento en cuestión. Esto es útil también para determinar estructuras con átomos ligeros o diferencias entre isótopos de un mismo elemento. También cabe señalar que el factor de forma en este caso no decrece con el ángulo de dispersión.

El dispositivo empleado para las medidas es el difractómetro de múltiple CCD llamado CYCLOPS del Institut Laue-Langevin, Grenoble. Con él se mide la evolución con la temperatura del monocristal correspondiente entre 2 K y 300 K mediante difracción de Laue de neutrones en monocristal. El cristal seleccionado tiene dimensiones de $2 \times 2 \times 0.07 \text{ mm}^3$ y es dispuesto en una punta de aluminio e introducido en un criostato naranja estándar. La ventaja del instrumento usado es que permite llevar a cabo una rápida exploración del espacio recíproco como función de un parámetro externo, en este caso la temperatura [32]. Con el fin de centrar la muestra en el haz de neutrones, se llevan a cabo varias medidas en las direcciones XYZ hasta tener una intensidad máxima en algunas intensidades fuertes observadas. Por conveniencia, se mide 15 minutos cada 4 K el patrón de Laue de difracción. Finalmente, la visualización gráfica de los patrones de Laue se lleva a cabo con el software *ESMERALDA* del ILL. En el Anexo 2 de este documento se recoge información sobre el instrumento y el experimento llevado a cabo.

Capítulo 3

Resultados: análisis y discusión

“Life need not be easy, provided only that it is not empty.”

Lise Meitner.

Se presentan en este apartado los resultados obtenidos en función del tipo de medida realizada para cada uno de los compuestos sintetizados: (quinuclidinio)₂[CoCl₄] (Compuesto **1**), (3-aminoquinuclidinio)[CoCl₄] (Compuesto **2**) y ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)₂[CoCl₄] (Compuesto **3**).

Inicialmente, la presencia de anión [CoCl₄]²⁻ se confirma mediante espectroscopía UV-Vis.

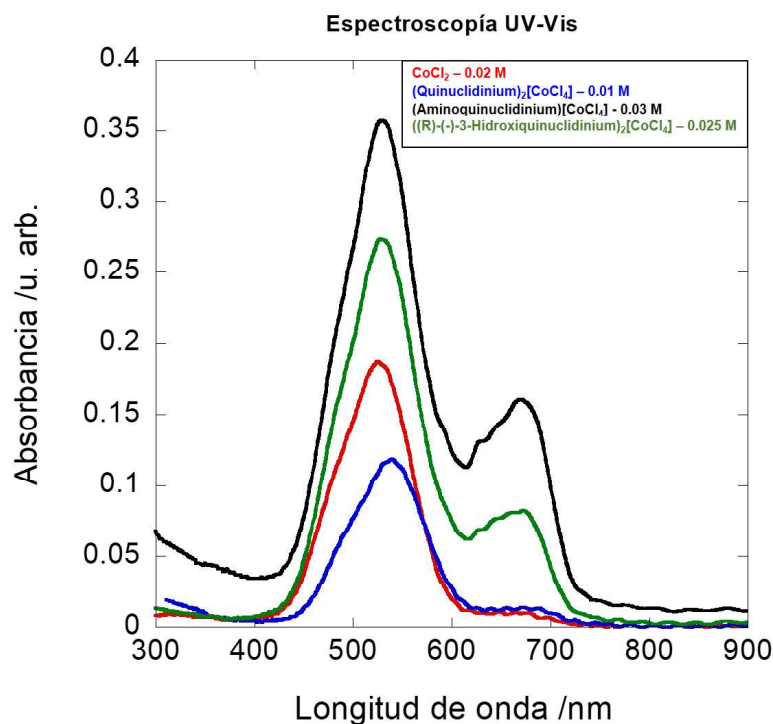


Figura 3.1: Espectro UV-Vis de cada uno de los compuestos sintetizados y del CoCl₂.

En el siguiente cuadro se recogen los datos extraídos de cada uno de los compuestos y las transiciones asignadas:

Referencia $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ /nm	Compuesto 1 /nm	Compuesto 2 /nm	Compuesto 3 /nm	Transición asignada
530	530	535	528	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
625	625	624	629	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$
662	665	673	670	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \longrightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$
691	697	698	698	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$

Cuadro 3.1: Datos relativos a cada una de las transiciones observadas en los espectros UV-Vis de los compuestos sintetizados [33].

3.1. Caracterización estructural

El compuesto **1** estudiado se obtiene a partir de la molécula de quinuclidina, una molécula con un carácter altamente globular. El objetivo es verificar lo que sucede al combinar un catión globular con un anión tetraédrico debido a que se han encontrado interesantes propiedades al realizar distintas combinaciones de este tipo de iones. La evolución con la temperatura de este compuesto muestra que no existe transición de fase. A continuación, se presentan los resultados obtenidos a temperatura ambiente.

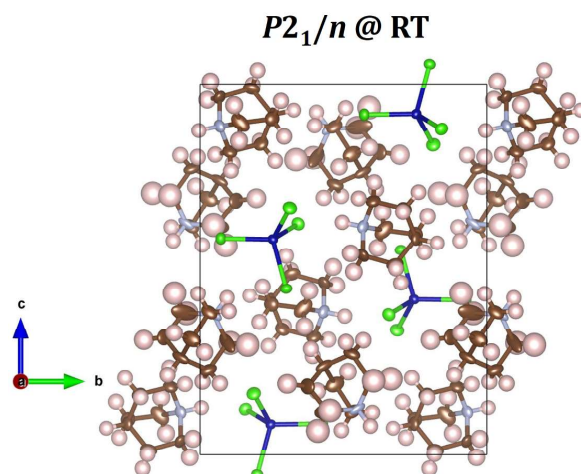


Figura 3.2: Estructura del compuesto **1** a temperatura ambiente determinada mediante SCXRD.

Los parámetros de celda a temperatura ambiente pueden ser descritos usando un sistema cristalino monoclinico con parámetros de celda $a = 9.6452(15)$ Å, $b = 12.4497(19)$ Å y $c = 16.168(2)$ Å y un volumen de celda unidad de $1939.1(5)$ Å³ al ser $\beta = 92.796(5)^\circ$. La indexación de los datos de SCXRD sugiere que el compuesto cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ (Figura 3.2). Además, cabe señalar que la simetría local de la molécula empleada puede promover la cristalización en grupos espaciales centrosimétricos. Este tipo de compuestos pueden presentar fases plásticas debido a sus constituyentes globulares, como ya se ha estudiado previamente para otras estructuras cristalinas [11]. Con el fin de cumplir con la neutralidad de carga, la unidad asimétrica consiste en un anión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y dos cationes (quinuclidinio)⁺. Se verifica que a bajas temperaturas no tiene lugar ningún tipo de transición en la estructura. Dicha ausencia de transición de fase se ha comprobado mediante difracción de rayos X a 100 K y los resultados derivados de dichas medidas pueden ser consultados en los datos del *Análisis 2* del Anexo 3. El único cambio de dimensión que

se aprecia se debe principalmente a la contracción térmica que experimenta el compuesto, pues el volumen de la celda unidad disminuye un 4.08 %.

En este compuesto, se tiene Co(II) con coordinación tetraédrica de manera que las distancias Co-Cl se encuentran en el rango entre los 2.2546(16) y 2.2810(16) Å (ver Tabla 3 del Anexo 3). Estos resultados se encuentran en el rango que aparece en la bibliografía consultada [34, 35, 36, 37]. La red formada por los cationes de (quinuclidinio)⁺ forma planos hexagonales corrugados de tipo *honeycomb* que se extienden en el plano *ac* y se apilan a lo largo del eje *b* siguiendo una secuencia *ABAB*, como se observa en la red topológica mostrada donde los cationes se representan por un punto en su centro de masas (Figura 3.3). La distancia entre los centros de masa de los cationes orgánicos es de unos 6 Å y en los huecos de la red se encuentran los aniones inorgánicos.

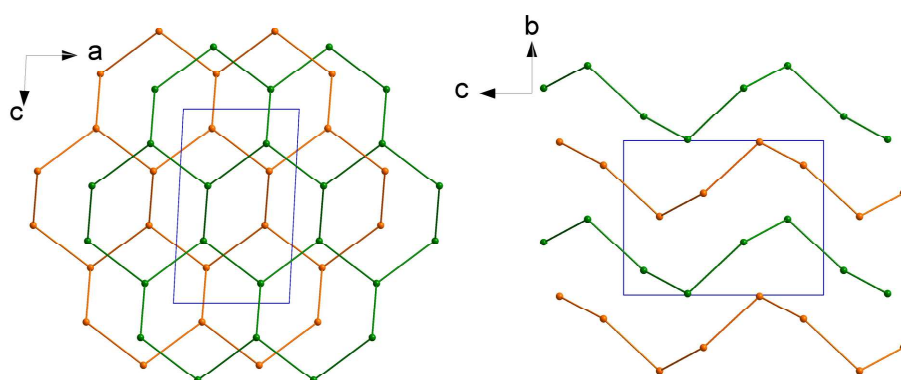


Figura 3.3: Distintas orientaciones de la red formada por los cationes orgánicos del compuesto **1**.

Por otro lado, la estructura inorgánica está formada por apilamientos de planos (4, 4) a lo largo del eje *a*. La distancia entre átomos de cobalto es de unos 8 Å en cada plano.

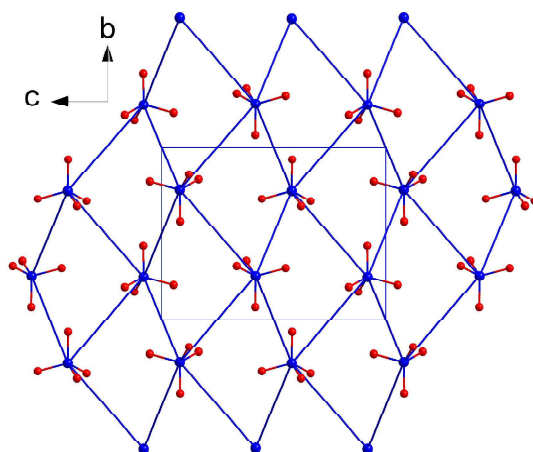


Figura 3.4: Distintas orientaciones de la red formada por los aniones inorgánicos del compuesto **1**.

Entonces, la estructura compacta de este compuesto se forma a partir de la interpenetración de ambos tipos de redes (aniónica y catiónica).

A continuación, se analiza el compuesto **2**. En este caso, se ha seleccionado la aminoquinuclidina que es una modificación de la molécula de quinuclidina en la que se ha añadido un grupo -NH_2 . La inclusión del grupo NH_2 rompe la simetría local de la quinuclidina ya que se reduce su carácter globular con respecto al del compuesto **1**.

Al igual que en el compuesto anteriormente descrito, tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas (medidas realizadas a 100 K), se tiene la misma estructura cristalina para este compuesto. Por simplicidad, en las siguientes líneas se describen los detalles estructurales correspondientes al modelo refinado a temperatura ambiente.

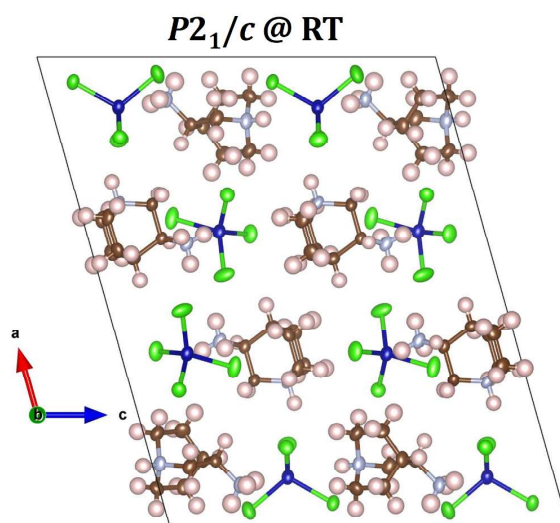


Figura 3.5: Estructura del compuesto **2** a temperatura ambiente obtenida mediante SCXRD.

A temperatura ambiente, los parámetros de celda pueden ser descritos usando un sistema cristalino monoclinico con parámetros de celda $a = 21.3808(10)$ Å, $b = 7.4169(4)$ Å y $c = 17.3966(9)$ Å y un volumen de celda unidad de $2654.6(2)$ Å³ al ser $\beta = 105.792(3)^\circ$. La indexación de los datos de SCXRD sugiere que la cristalización tiene lugar en el grupo espacial $P2_1/c$ (Figura 3.5). Con el fin de cumplir con la neutralidad de carga, la unidad asimétrica consiste en dos aniones $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y dos cationes (aminoquinuclidinio)⁺, por lo que se tiene un anión más que en el caso del compuesto **1**. Las distancias Co-Cl para ambos aniones se encuentran entre 2.242(18) y 2.297(16) Å (ver Tabla 5 del Anexo 3), que es un intervalo algo más amplio que el del compuesto anterior, pero siguen estando dentro del rango que se menciona en la bibliografía consultada. Sin embargo, como en el caso anterior, al disminuir la temperatura, el volumen de la celda disminuye un 2.29 % debido principalmente a la contracción térmica del material (ver *Análisis 4* del Anexo 3).

Analizando en detalle esta estructura, se comprueba que puede describirse la parte orgánica como un conjunto de planos apilados a una distancia de 8 Å en los que las moléculas están separadas unos 7 Å. Se tiene una secuencia AAA, tal y como se observa en la red topológica representada a partir de los centros de masas.

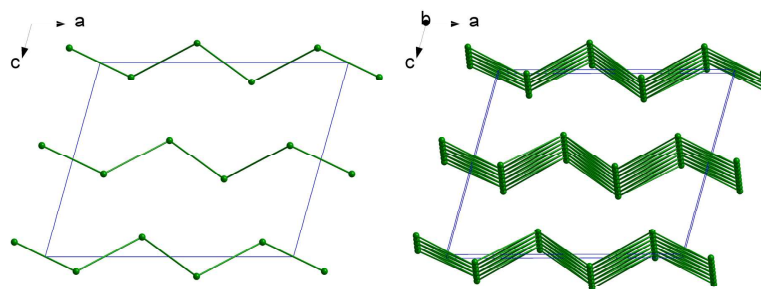


Figura 3.6: Red formada por los cationes orgánicos del compuesto **2**.

Considerando la red aniónica y tomando una distancia máxima de enlace de unos 8 Å, se aprecia la estructura topológica representada en la Figura 3.7. Esta puede describirse como un conjunto de planos hexagonales en zigzag en cuyas cavidades se encuentran los cationes orgánicos.

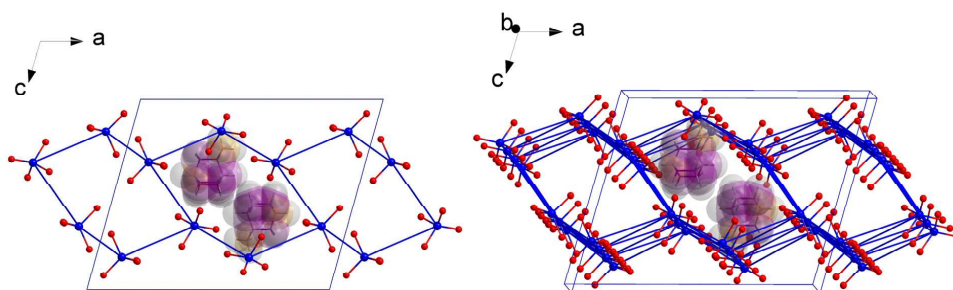


Figura 3.7: Red formada por los aniones inorgánicos del compuesto **2** y posiciones de los cationes orgánicos en la misma.

Si se toma la estructura global del compuesto, permitiendo la existencia de enlaces de puentes de hidrógeno del tipo C-H...Cl (con distancias máximas $\text{dist}_{\text{máx}}(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3.6 \text{ Å}$ y $\text{dist}_{\text{máx}}(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.6 \text{ Å}$, siguiendo los datos consultados en la bibliografía [38, 39]), se obtienen dobles cadenas de puentes de hidrógeno que crecen a lo largo del eje *b* a partir de los átomos de H presentes en los cationes de NH_3^+ .

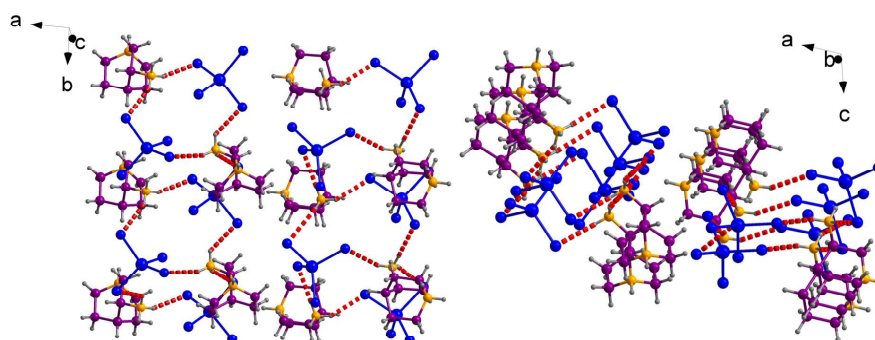


Figura 3.8: Distintas orientaciones de la red intrincada del compuesto **2** al considerar los puentes de hidrógeno del tipo C-H...Cl.

Finalmente, se describe la estructura del compuesto **3**. En dicho compuesto, la molécula de quinuclidina ha sido modificada al añadirle un grupo $-\text{OH}$. Si se emplea un ligando quiral pero que no sea enantiomórficamente puro (no homoquiral), la estructura puede ser centrosimétrica. En este caso, dicho ligando es homoquiral. Entonces el hecho de que la molécula no sea centrosimétrica obliga a que la estructura sea no centrosimétrica. Además, si la molécula es dextrógira (o levógira) el cristal tendrá la misma quiralidad¹.

Este compuesto está constituido por moléculas que, aunque fueron modificadas para ser quirales, mantienen una importante libertad orientacional. Esto se debe principalmente a que gran parte de las mismas siguen manteniendo la globularidad que fomenta la aparición de fases plásticas por encima de temperatura ambiente. Además, la alta flexibilidad del compuesto permite la existencia de varias transiciones de fase estructurales. Esto se ve corroborado por las medidas de DSC que se muestran en el Apartado 3.3.

En esta sección, se describen las diferentes fases observadas en este compuesto analizadas por cristalografía de rayos X en monocristal (SCXRD) en función de la temperatura. Por convenio, la fase sólida a mayor temperatura se denomina fase **I** y, consecuentemente, a medida que se desciende en temperatura se encuentran las fases **II** y **III**.

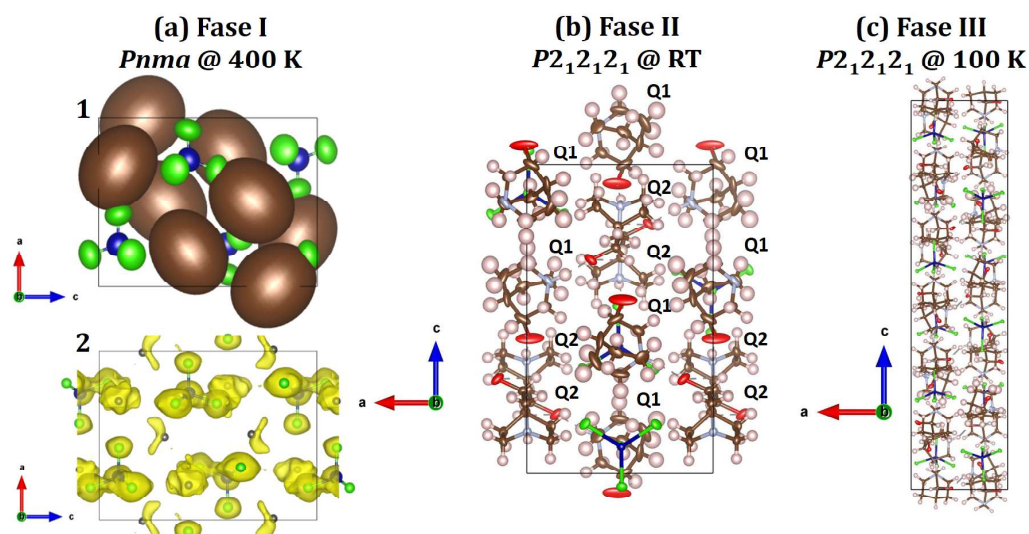


Figura 3.9: Estructura del compuesto **3** obtenida mediante SCXRD a distintas temperaturas, donde Q1 y Q2 representan los cationes de ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)⁺ que contienen los átomos de nitrógeno N1 y N2 de la unidad asimétrica, respectivamente, acorde a los datos cristalográficos.

Desde 400 a 355 K se mantiene la fase **I**. En dicho intervalo, el compuesto cristaliza en un grupo espacial ortorrómbico con parámetros de celda $a = 12.8461(13)$ Å, $b = 9.8389(9)$ Å y $c = 16.5685(18)$ Å y un volumen de celda unidad de $2094.1(4)$ Å³. La indexación de los datos de SCXRD sugiere que el compuesto cristaliza en el grupo espacial *Pnma* (Figura 3.9 (a) 1). Principalmente se observa que la orientación de los cationes orgánicos es altamente desordenada, lo cual está en buen acuerdo con el carácter isotópico de las rotaciones descritas para fases plásticas. Cabe

¹Como método complementario de análisis, podría emplearse la espectroscopía de dicroísmo circular (CD) en el rango de absorción del UV-Vis.

señalar que la libre rotación del catión ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)⁺ da lugar a una estructura cristalina promedio centrosimétrica.

Esta fase ha sido modelizada usando una serie de celdas esféricas centradas en las posiciones de Wickoff 4c $[(-x+1/2, 3/4, z+1/2), (-x, 3/4, -z)]$, de manera que se ha procedido a usar armónicos esféricos adaptados restringidos a formas esféricas. Así se percibe un comportamiento rotatorio complejo para los cationes orgánicos de este compuesto (Figura 3.9 (a) 2). El ajuste obtenido en este caso es peor que el alcanzado mediante el refinamiento de ShelX, por lo que puede concluirse que el movimiento térmico de las moléculas orgánicas dista bastante de ser una rotación puramente isotrópica y que, por tanto, pueda modelizarse suponiendo distintas capas esféricas concéntricas que rotan alrededor de un mismo punto. En este caso, debido a la coordinación tetraédrica existente las distancias Co-Cl se encuentran en el rango entre 2.255(10) y 2.317(15) Å (ver Tabla 9 del Anexo 3). Así, algunas de ellas son superiores a las encontradas para los compuestos anteriormente descritos y en la bibliografía. Esto está directamente relacionado con la existencia de una fase plástica y la rotación ya mencionada. Como se observa en la Figura 3.9 (a) 2, es posible distinguir los iones de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, pero los parámetros de agitación térmica tanto del Co como de los Cl son bastante grandes. Esto implica que si bien no están completamente rotando, como le ocurre a la molécula orgánica a esa temperatura, estos están moviéndose pero sin llegar a hacerlo de forma completamente libre.

Entre 355 K y 200 K, se encuentra la fase **II** del compuesto. La estructura cristalina según los datos de SCXRD puede ser descrita según el grupo espacial ortorrómbico no centrosimétrico $P2_12_12_1$ con parámetros de celda $a_{RT} = 9.5688(2)$ Å, $b_{RT} = 12.9473(3)$ Å y $c_{RT} = 15.9128(3)$ Å y un volumen de celda unidad de 1971.44(7) Å³ a temperatura ambiente, con lo que dicho volumen se ha reducido en un 5.86 % con respecto al de la fase **I**. Con las medidas de DSC del Apartado 3.3 se justifica la transición nuclear de la fase **I** a la fase **II**. Se trata de un cambio de estructura ordenada a desordenada. Además, con el fin de cumplir con la neutralidad de carga, la unidad asimétrica consiste en un anión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y dos cationes ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)⁺ (Figura 3.9 (b)). Dicho orden existente también se verifica con las distancias Co-Cl, cuyo rango en este caso está entre 2.258(13) y 2.300(19) Å (ver Tabla 11 del Anexo 3), por lo que se tienen valores próximos a los de la bibliografía y algo inferiores a los de la fase **I** ya descrita. Sin embargo, la disminución de las distancias Co-Cl es esperada debido a que en esta fase los iones de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se encuentran más fijos o anclados que en la fase **I**, donde los movimientos moleculares son bastante relevantes.

Estudiando en detalle esta estructura, se comprueba que puede describirse como un conjunto de cadenas helicoidales con paso 1/2 formadas por los cationes orgánicos enlazados entre sí entre las cuales se encuentran los aniones inorgánicos. La estructura 3D está mantenida por un conjunto de interacciones electrostáticas y no covalentes que incluyen enlaces de puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Concretamente, con la aparición de puentes de hidrógeno entre el oxígeno y el nitrógeno de diferentes moléculas orgánicas, se tienen cadenas de tipo zigzag con ejes helicoidales en la dirección del eje *c* (Figura 3.10). En cada cadena se alternan las moléculas orgánicas Q1 y Q2 ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)⁺ con los átomos de nitrógeno N1 y N2 de la unidad asimétrica, respectivamente, acorde a los datos cristalográficos con distinta orientación y distinto orden en cada caso.

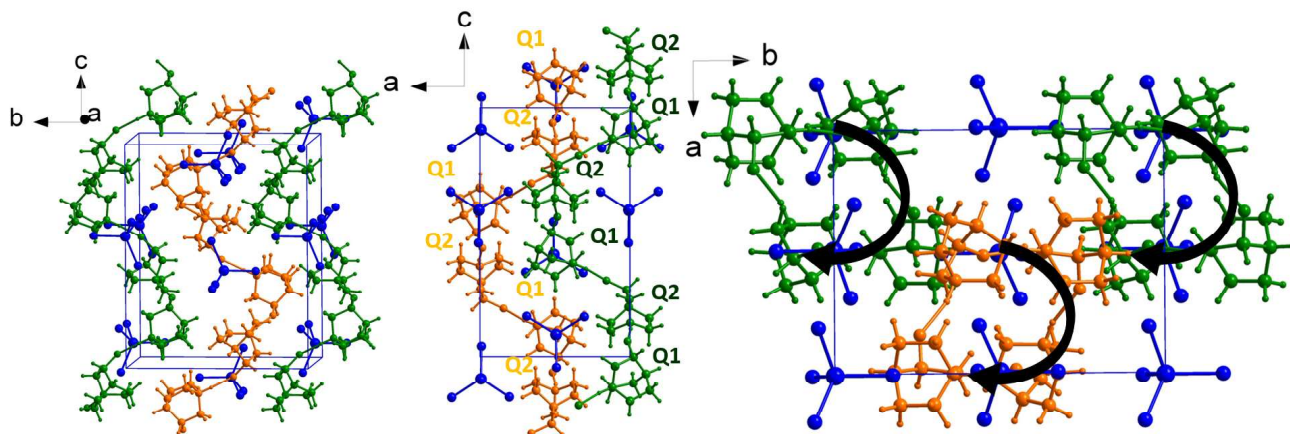


Figura 3.10: Distintas orientaciones de la estructura helicoidal de la fase **II**.

Finalmente, entre unos 200 K y 2 K el compuesto cristaliza en la fase **III**. La transición nuclear entre las fases **II** y **III** es confirmada mediante los datos de SCXRD y difracción Laue de neutrones, por lo que podría decirse que la señal observada en las medidas de DSC no es totalmente concluyente, como se discute en el Apartado 3.3. Así, empleando difracción Laue de neutrones se han podido analizar las reflexiones en una determinada orientación del monocristal y evaluar la evolución de las mismas entre 2 K y 300 K (Figura 3.11).

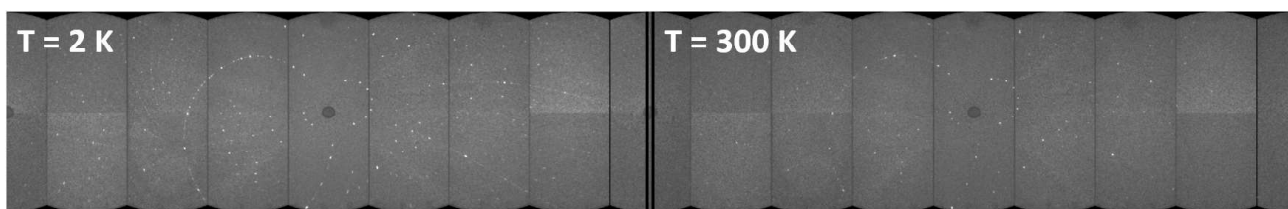


Figura 3.11: Imágenes de difracción de neutrones en CYCLOPS del compuesto **3** a 2 K y 300 K.

La estructura de la fase **III** fue resuelta mediante difracción de rayos X en monocristal a 100 K. El modelo obtenido se corresponde al grupo espacial ortogonal $P2_12_12_1$ con parámetros de celda $a_{100K} = 9.5314(12)$ Å, $b_{100K} = 15.705(2)$ Å y $c_{100K} = 38.490(5)$ Å y un volumen de celda unidad de $5761.6(12)$ Å³, con lo que uno de los ejes ha triplicado su longitud (con la notación empleada, se tiene que: $b_{100K} \approx c_{RT}$ y $c_{100K} \approx 3b_{RT}$) y, por tanto, el volumen de la celda unidad también se ha triplicado. En este caso, la unidad asimétrica consiste en tres aniones $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y seis cationes ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)⁺ (Figura 3.9 (c)). A esta temperatura, las distancias Co-Cl se encuentran en el rango de los 2.2620(3) y 2.3030(3) Å (ver Tabla 13 del Anexo 3), por lo que se vuelven a tener valores algo superiores a los de los otros compuestos y la bibliografía, lo cual puede deberse al cambio dimensional de la celda unidad del compuesto a bajas temperaturas.

Analizando la variación de la intensidad de las reflexiones, se comprueba que, a medida que la temperatura aumenta, las reflexiones asociadas a la superestructura desaparecen², lo que es compatible con la desaparición del triplicado a lo largo del eje c . Además, se observa un ligero

²Realmente, este tipo de reflexiones están relacionadas con el aumento del volumen de la celda unidad a baja temperatura. Por tanto, una vez el compuesto transita a la fase con volumen menor, estas reflexiones desaparecen.

desdoblamiento de las reflexiones que permanecen tras finalizar la transición de fase, que son las reflexiones principales (Figura 3.12 (a)). Como aclaración, se denominan reflexiones de superestructura solo aquellas que desaparecen (Figura 3.12 (b)). Esto último puede estar ligado a que la estructura analizada está formada por monodominios cuya orientación varía cuando aumenta la temperatura. De este modo, cada una de esas reflexiones está compuesta realmente por varias reflexiones muy próximas a bajas temperaturas. Además, alrededor de los 200 K es donde tiene lugar la transición de fase que se observa en la gráfica del DSC, como se discute en el Apartado 3.3. El hecho de que la intensidad total de las reflexiones decaiga con la temperatura puede explicarse mediante el factor de Debye-Waller³. Así, con el aumento de la temperatura se está produciendo mayor movimiento en la estructura por lo que el cristal difracta menos. Concretamente, el desplazamiento de los átomos del compuesto debido a vibraciones térmicas hace que disminuya la difracción coherente del sistema.

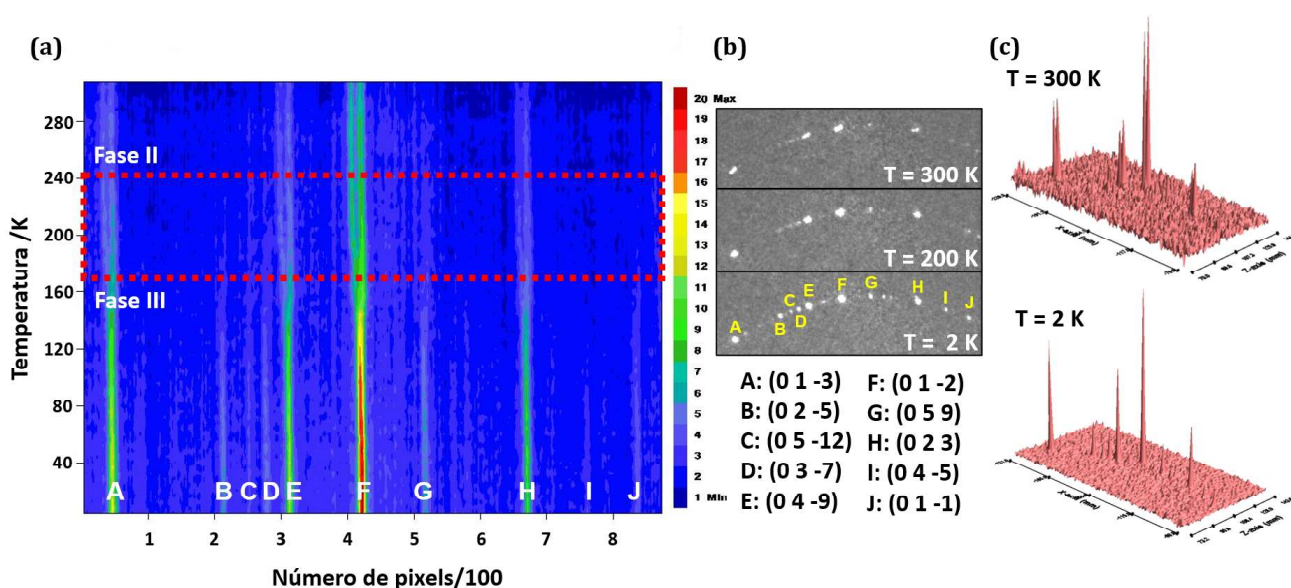


Figura 3.12: Resultados obtenidos para el compuesto **3** mediante el análisis con difracción de neutrones en monocristal.

Por otro lado, al no apreciarse ningún cambio de intensidad en las reflexiones a baja temperatura (ni la aparición de reflexiones nuevas), podemos concluir que en el rango de temperaturas estudiado la muestra no presenta orden magnético de largo alcance, tal y como sugieren los datos de magnetometría que se discuten en el Apartado 3.2.

Además, esta estructura puede describirse como un conjunto de cadenas helicoidales con características similares a las del caso anterior, pero con el eje helicoidal en el eje *b*. Se tienen 6 moléculas orgánicas, *Qi* (la notación indica que cada una contiene el átomo de nitrógeno *Ni* de la unidad estructural acorde a los datos cristalográficos), con diferente orientación (la cual va variando en

³El factor de Debye-Waller es un parámetro empleado en la descripción del efecto de los movimientos de los átomos de un sólido cristalino en la difracción de una onda electromagnética. Dichos desplazamientos causan un cambio de fase de la onda difractada dependiente del ángulo de difracción; por lo que disminuye la difracción coherente [40].

sentido levógiro en el caso de las cadenas verdes y dextrógiro para las rojas) y se determina que la secuencia de cada una de las cadenas es en realidad diferente dentro de la celda unidad:

- Cadena 1: Q1Q2Q3Q4.
- Cadena 2: Q5Q6Q5Q6.
- Cadena 3: Q3Q4Q1Q2.
- Cadena 4: Q4Q3Q2Q1.
- Cadena 5: Q6Q5Q6Q5.
- Cadena 6: Q3Q2Q1Q4.

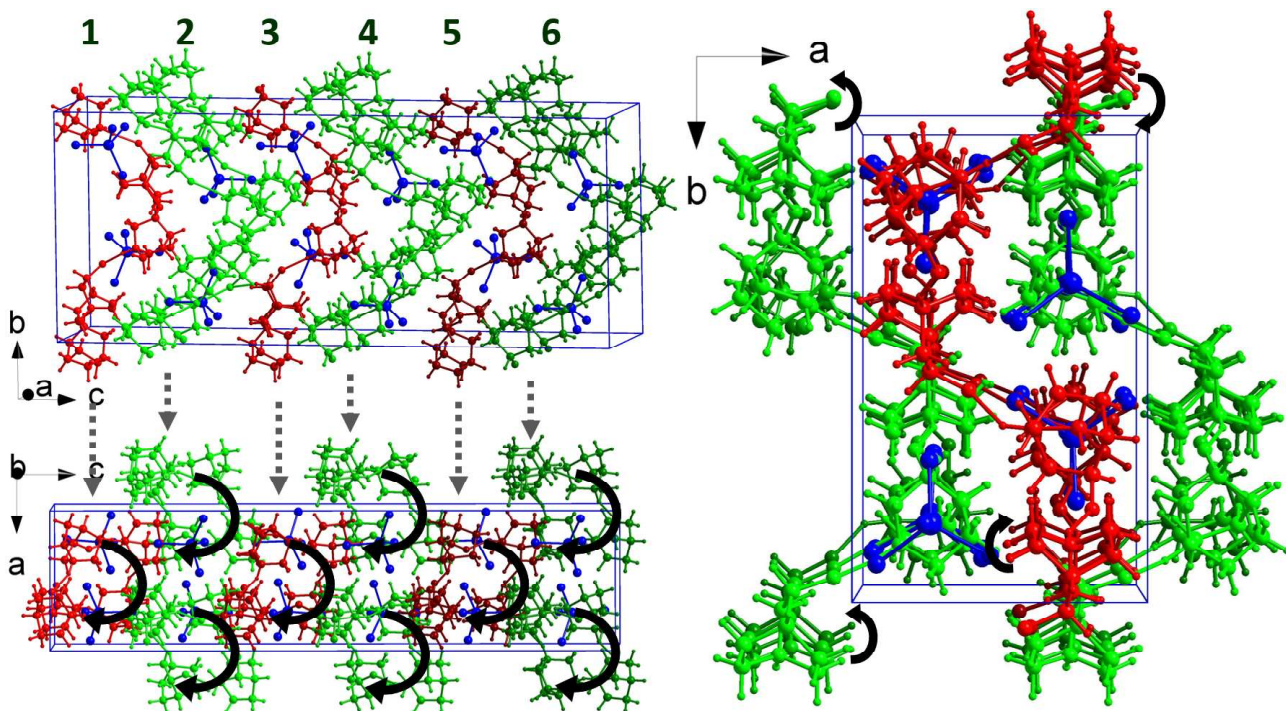


Figura 3.13: Distintas orientaciones de la estructura helicoidal de la fase **III**. En la imagen de la derecha se observa que a lo largo del eje c las cadenas van rotando ligeramente, es decir, no se solapan.

3.2. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de los tres compuestos se determinan en el rango de temperaturas de 2 a 300 K con un campo de 1 kOe mediante medidas de tipo ZFC (*zero field cool*) y FC (*field cool*). Se pueden representar varios parámetros en función de la temperatura, como la susceptibilidad magnética, χ_m , su inversa, $1/\chi_m$, y $\chi_m T$ (Figura 3.14).

En este caso, se observa que las muestras presentan un comportamiento fundamentalmente paramagnético, es decir, se tienen electrones localizados que interactúan débilmente y el origen de esto se basa en el movimiento orbital de dichos electrones en los átomos y sus espines, como es de esperar para el cobalto. Las medidas de $\chi_m T$ vs. T sugieren la presencia de interacciones antiferromagnéticas, sin embargo, en las curvas de χ_m vs. T no se observa ningún máximo, lo que

sería característico de un orden magnético de largo alcance antiferromagnético. Lo que se tiene en este caso es que $\chi_m T$ es prácticamente constante hasta una temperatura de 120 K para el compuesto **1**, 115 K para el compuesto **2** y 120 K para el compuesto **3**. A partir de los 30 K para el compuesto **1** y 45 K para los compuestos **2** y **3** comienzan a ser evidentes las interacciones antiferromagnéticas debido al descenso brusco que se percibe en las representaciones hasta llegar a un valor de $\chi_m T$ de 1.65 emu K Oe⁻¹ mol⁻¹ para el compuesto **1**, 1.10 emu K Oe⁻¹ mol⁻¹ para el compuesto **2** y 1.50 emu K Oe⁻¹ mol⁻¹ para el compuesto **3** a una temperatura de 2 K.

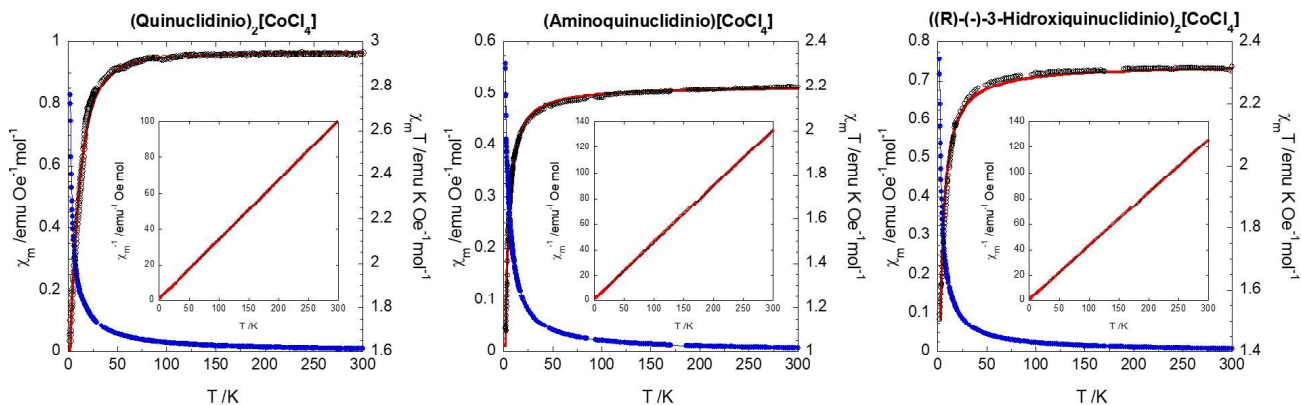


Figura 3.14: Representaciones relativas a χ_m en función de la temperatura para cada uno de los compuestos sintetizados. La línea roja representa el ajuste de $\chi_m T$ realizado con el software PHL.

Al tener lugar dicha disminución, esto es compatible con interacciones magnéticas de tipo antiferromagnético. Como las distancias entre cobaltos son largas, como se discute a continuación, estas interacciones quizás ocurren implicando otros tipos de enlaces, como $\text{CoCl} \cdots \text{CoCl}$, lo que explicaría que fuesen débiles y que no conduzcan a un orden magnético 3D [41]. Además, se determina que a temperatura ambiente el valor de $\chi_m T$ es:

	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 3
$\chi_m T$ / emu K mol ⁻¹ Oe ⁻¹	2.94	2.21	2.32

Cuadro 3.2: Valor de saturación de $\chi_m T$ a temperatura ambiente para cada uno de los compuestos sintetizados.

Estos valores son próximos al esperado (2.33 emu K mol⁻¹ Oe⁻¹ para iones de Co(II) con espín magnético $S = 3/2$ [42, 43]), lo cual es consistente con la presencia de Co(II) aislado de alto espín con una contribución del momento angular orbital al momento magnético total. Para obtener dichos valores se tiene en cuenta el diamagnetismo de la muestra según las constantes de Pascal e incluso puede incluirse la contribución de la cápsula empleada para las medidas con el SQUID para obtener un resultado más preciso.

Además, se ha llevado a cabo un análisis cuantitativo de los datos experimentales considerando el Hamiltoniano de espín para un sistema mononuclear con $S=3/2$ que incluye los términos de efecto Zeeman y ZFS (*Zero-Field Splitting*) que surgen de los acoplamiento espín-órbita fuertes cuando la simetría ligando-campo es inferior a la que se tiene en un sistema cúbico [42]:

$$H = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E[\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2] + \mu_B H g \hat{S} \quad (3.1)$$

Donde el término D se refiere al parámetro ZFS axial de segundo orden y el término E es el parámetro ZFS rómbico. También se determina el término de mean field, zJ , que da cuenta de la interacción con los átomos vecinos, y el factor de Landé, g . Para este estudio, se emplea el software PHI [44]. Los resultados obtenidos son los siguientes (Figura 3.14):

	D / cm^{-1}	E / cm^{-1}	g	zJ / cm^{-1}
Compuesto 1	13.15 ± 0.09	0 ± 2	2.5119 ± 0.0006	-0.049 ± 0.002
Compuesto 2	2.9 ± 1.6	-0.9 ± 1.7	2.1658 ± 0.0007	-0.197 ± 0.003
Compuesto 3	10.8 ± 0.9	-1 ± 3	2.2188 ± 0.0002	0.0041 ± 0.0007

Cabe señalar que el análisis de los datos experimentales con un valor de D negativo da como resultado un factor de bondad peor comparado con el dato obtenido partiendo de valores de D positivos. Por otro lado, el valor de E podría fijarse a 0 en todos los casos. Además, acorde con la geometría descrita en el Apartado 3.1, para el compuesto **1** se tiene que $J = -0.01225 \text{ cm}^{-1}$ ($z = 4$), para el compuesto **2** se llega a $J = -0.024625 \text{ cm}^{-1}$ ($z = 8$) y para el compuesto **3** se determina que $J = 0.00205 \text{ cm}^{-1}$ ($z = 2$). Los resultados obtenidos son próximos a los que se recogen en la bibliografía para iones de Co(II) tetraédrico [42]. Además, a partir del valor de la componente del mean field, se comprueba que las interacciones antiferromagnéticas son más destacadas en el caso del compuesto **2**, lo cual es compatible con el hecho de que sea aquel en el que las distancias entre átomos de cobalto son menores.

Por otra parte, se ajusta $1/\chi_m$ vs. T (Figura 3.14) según la ley de Curie-Weiss entre 30 K y 300 K (ya que a temperaturas inferiores el ajuste no puede realizarse correctamente debido a las interacciones antiferromagnéticas presentes) [45]. Así:

	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 3
μ_{eff}	$4.91 \mu_B$ por ion de Co	$4.25 \mu_B$ por ion de Co	$4.38 \mu_B$ por ion de Co
θ_p	-2.83 K	-2.69 K	-2.58 K

Cuadro 3.3: Datos extraídos de la ley de Curie-Weiss para cada uno de los compuestos sintetizados.

De este modo, mediante los ajustes de la ley de Curie-Weiss se obtiene que los valores del momento magnético efectivo obtenidos se encuentran o son próximos al rango experimental recogido en la bibliografía para iones de Co(II) tetraédrico cuya configuración electrónica es $3d^7$ ($e^4 t_2^3$) ($\mu_{\text{eff}} = 4.2 - 4.8 \mu_B$ por ion de Co(II) tetraédrico, ver Figura 1.3). Adicionalmente, se tiene una temperatura de Curie paramagnética negativa, lo que sugiere que predominan las interacciones antiferromagnéticas. En este caso, se podría considerar que se tienen interacciones de corto alcance que explican las mencionadas interacciones antiferromagnéticas.

La distancia más corta dentro de los planos de cobalto descritos en el Apartado 3.1 es de 7.97 Å para el compuesto **1** y 5.94 Å para el compuesto **2**. Además, la distancia entre cobaltos de planos adyacentes es de 12.45 Å para el compuesto **1** y 7.41 Å para el compuesto **2**. En el caso del compuesto **3**, la mínima distancia entre cobaltos es de 8.26 Å. Por tanto, considerando las distancias intra e inter-capas, las interacciones entre capas deben ser notablemente más débiles y entonces no tenidas en cuenta en los análisis realizados. Esto se ve favorecido por la existencia de espín deslocalizado en los átomos de cloro. Así, la interacción de espín es la responsable de

las interacciones antiferromagnéticas incluso con esas distancias tan largas, con las que podría hablarse de interacciones dipolares (débiles) o analizar directamente el comportamiento del ion aislado. Esto último se ha llevado a cabo pero el ajuste obtenido es notablemente peor. Además, dichas interacciones no se convierten en interacciones de largo alcance por encima de los 2 K, que es la temperatura más baja estudiada. Con los valores de temperatura de Curie paramagnética obtenidos podría entonces existir orden magnético pero a muy baja temperatura. Sin embargo, no es algo que se pueda concluir simplemente con estas medidas. Como las interacciones son débiles, el rango magnético de largo alcance no se tiene en el rango de temperaturas estudiado, lo cual es compatible con los resultados analizados de las medida de difracción de neutrones.

Por otro lado, para determinar la respuesta de la magnetización con el campo magnético aplicado, se miden las curvas $M(H)$ entre ± 50 kOe a una temperatura de 2 K.

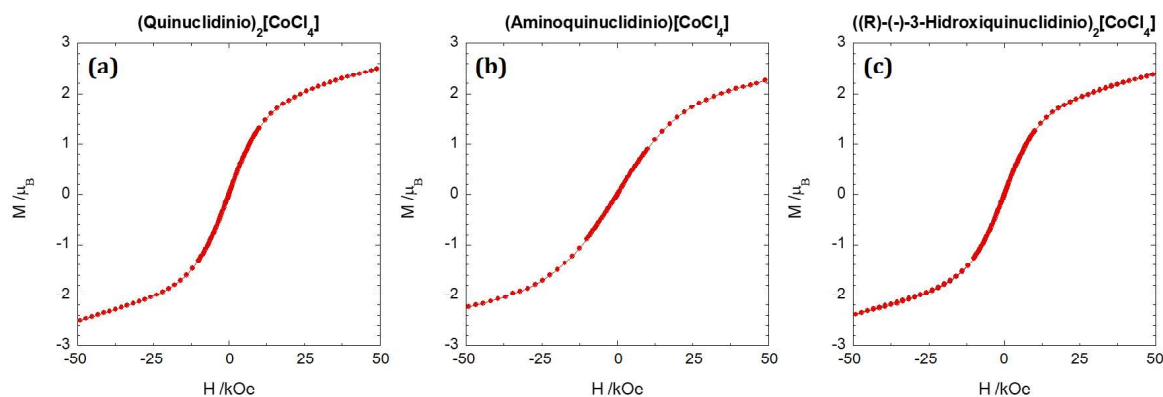


Figura 3.15: Curvas de imanación para cada uno de los compuestos sintetizados.

Se observa que el compuesto **2** es el que presenta una menor pendiente en el punto $H = 0$ kOe. Las curvas de imanación obtenidas presentan los siguientes valores de imanación de saturación, M_S :

	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 3
$M_S = M(H = 50 \text{ kOe}) / \mu_B$	2.52	2.27	2.38
$-M_S = M(H = -50 \text{ kOe}) / \mu_B$	-2.52	-2.23	-2.37

Estas cifras son ligeramente inferiores al valor para el caso totalmente saturado de espín de $3 \mu_B$ por átomo para el ion Co(II) . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en realidad la curva no ha saturado con 50 kOe, por lo que con la aplicación de campos más intensos podría llegarse a dicho valor. De hecho, si se sigue la tendencia lineal de la gráfica, se determina que el campo para el cual se alcanzaría el valor de $3 \mu_B$ es de 85 kOe para el compuesto **1**, 93 kOe para el compuesto **2** y 87 kOe para el compuesto **3**. Asimismo, es posible considerar que la magnetización no muestra histéresis, por lo que se descarta la existencia de un ordenamiento ferromagnético. Además, los resultados obtenidos se pueden comparar según las estructuras analizadas para cada uno de los compuestos ya que se aprecia la diferencia que supone la presencia de ciertos tipos de empaquetamiento, como cadenas helicoidales, planos... debidos a la existencia de interacciones débiles, como los puentes de hidrógeno.

3.3. Caracterización térmica

En este apartado, se describe el análisis térmico llevado a cabo del compuesto **3**. Las medidas de DSC fueron realizadas entre 150 K y 400 K y las señales observadas sugieren la presencia de alguna transición en la estructura de este compuesto alrededor de los 200 K y los 355 K. Las medidas de calentamiento y enfriamiento han sido realizadas a una velocidad constante de 10 K/min. Un desplazamiento de unos 30 K es observado en ambas señales. Esta histéresis térmica es compatible con los calores observados en los compuestos globulares previamente estudiados [7].

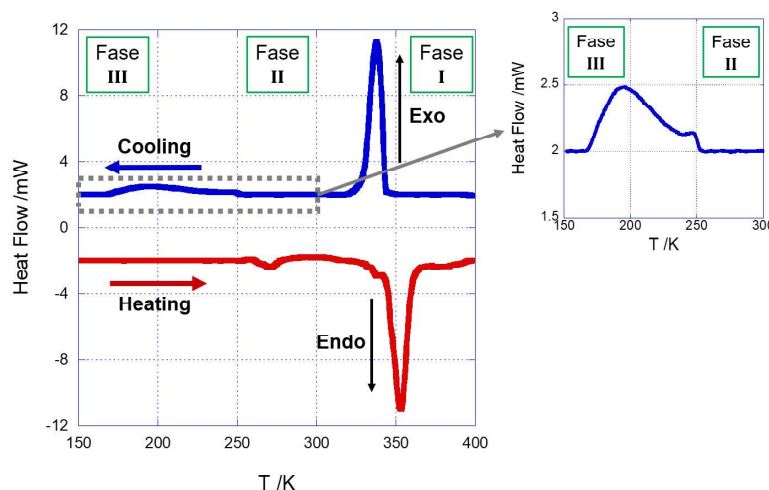


Figura 3.16: Medidas de DSC del compuesto **3**.

Se observa que desde los 400 K hasta los 355 K se tiene la anteriormente denominada fase **I** en cuya estructura cristalina se ha observado un importante movimiento de los constituyentes, principalmente de la molécula orgánica. Este comportamiento que difiere ligeramente del encontrado en otros estudios de halometalatos, como es el caso del ((R)-(-)-3-hidroxiquinuclidinio)[FeCl₄] [7]. De este modo, el tamaño considerable de la señal encontrada a unos 355 K puede deberse a las vibraciones que comienzan a ser destacadas en el compuesto y esto está ligado al parámetro de agitación térmica de los elementos empleados en este caso, con lo que se aprecia la evolución de la pérdida de cristalinidad que tiene lugar. Esto se puede verificar con las medidas de difracción de neutrones y rayos X.

Además, alrededor de los 200 K tiene lugar otra transición de fase, con lo que surge la fase **III**. Esta es aquella observada hasta 2 K, en la cual uno de los ejes cristalográficos se triplica. Consecuentemente tiene lugar a un triplicado del volumen de la celda unidad. En el intervalo señalado en la Figura 3.16, la estructura pierde cristalinidad que luego recupera a partir de los 250 K. Este proceso podría asociarse a una activación térmica ligada a la posterior recrystalización.

Por tanto, en los compuestos **1** y **2**, al no presenciarse una transición de fase en el rango térmico analizado, únicamente cabría esperar la presencia de una señal a altas temperaturas, cuya existencia se podría corroborar con otras técnicas de caracterización. Este pico está asociado a la transición a una fase plástica o parcialmente plástica donde se mueve principalmente el catión orgánico, como ya ha sido estudiado en otras ocasiones para este tipo de compuestos [7, 8].

Capítulo 4

Conclusiones

“Art and nature shall always be wrestling until they eventually conquer one another so that the victory is the same stroke and line: that which is conquered, conquers at the same time.”

Maria Sibylla Merian.

En este Trabajo Fin de Máster, se han sintetizado y caracterizado tres compuestos híbridos basados en moléculas globulares junto con tetrahalometalatos de cobalto. A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas:

- Se ha puesto en práctica el procedimiento descrito en la “teoría cuasi-esférica” para disminuir la simetría de los constituyentes moleculares añadiendo modificaciones a las moléculas globulares, en este caso formadas por contraiones de quinuclidinio. En combinación con iones de tetraclorocobalto, los compuestos cristalizan en distintos grupos espaciales cuando estos se encuentran por debajo de la fase plástica.
- Además, se ha comprobado que los métodos de síntesis empleados, basados en evaporación lenta o en el uso de un rotavapor, permiten obtener muestras mono y policristalinas adecuadas para su caracterización estructural y magnética, así como el estudio de sus propiedades físicas.
- El aumento de la energía térmica da como resultado el desarrollo de movimientos rotacionales en los constituyentes, con lo que se alcanza una fase plástica. Cabe destacar que en el caso de los compuestos quirales la fase plástica puede ser descrita en grupos espaciales centrosimétricos debido al alto desorden molecular. Esto es importante ya que puede dar lugar a transiciones de fase paraeléctricas a ferroeléctricas, las cuales además podrían ser controladas mediante un campo eléctrico externo.
- Los resultados experimentales han demostrado la posible existencia de diferentes fases, destacando la transición que tiene lugar a alta temperatura a partir de la cual los compuestos comienzan a comportarse como cristales plásticos. Dicha fase plástica se debe al aumento de la energía térmica que da como resultado el desarrollo de movimientos rotacionales en los constituyentes y aparece incluso en el caso en el que el catión orgánico es quiral, como en el compuesto **3**. En tal caso, además de tener una fase estable entre 200 K y 355 K, a temperaturas inferiores a 200 K se tiene otra transición de fase que implica el triplicado de la celda unidad a lo largo del eje *c*.

- A pesar de los distintos grupos espaciales que se tienen en cada uno de los compuestos sintetizados, las propiedades magnéticas de los mismos resultan ser similares. De este modo, puede hablarse de la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas en las capas constituyentes, descartando un ordenamiento magnético tridimensional en todos ellos en el rango de temperaturas estudiado. Si se comparan los resultados experimentales con aquellos que aparecen en la bibliografía, se verifica que estos se encuentran dentro de los rangos esperados. En los casos en los que existen ligeras diferencias, estas pueden deberse a la presencia de átomos diamagnéticos en los compuestos así como a las relativamente largas distancias que separan los iones de cobalto.
- El análisis de las estructuras de cada uno de los compuestos, permite correlacionar estas propiedades magnéticas con los resultados estructurales obtenidos. Así, la distancia de apilamiento de los planos constituyentes, formados por tetrahalogenuros de cobalto o por las unidades de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y la existencia de interacciones débiles como los puentes de hidrógeno son fundamentales ya que dan lugar a empaquetamientos cristalinos (planos, hélices...) que juegan un papel muy importante en las interacciones de intercambio magnético.
- El estudio realizado se puede extender a otras moléculas homoquirales basadas en la quinuclidina que puedan permitir la existencia de un comportamiento ferroeléctrico. Esto puede suponer un significativo avance en el desarrollo de materiales moleculares enantioméricos ferroeléctricos. Además, la investigación podría desarrollarse empleando otros metales de transición o analizando los cambios y la evolución de las estructuras de los compuestos en función de otros estímulos externos (por ejemplo, bajo cambios de presión). También podrían analizarse otras propiedades, como son la conductividad y el termocromismo, de cara a las futuras aplicaciones de este tipo de compuestos.

Anexo 1: Resultados de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

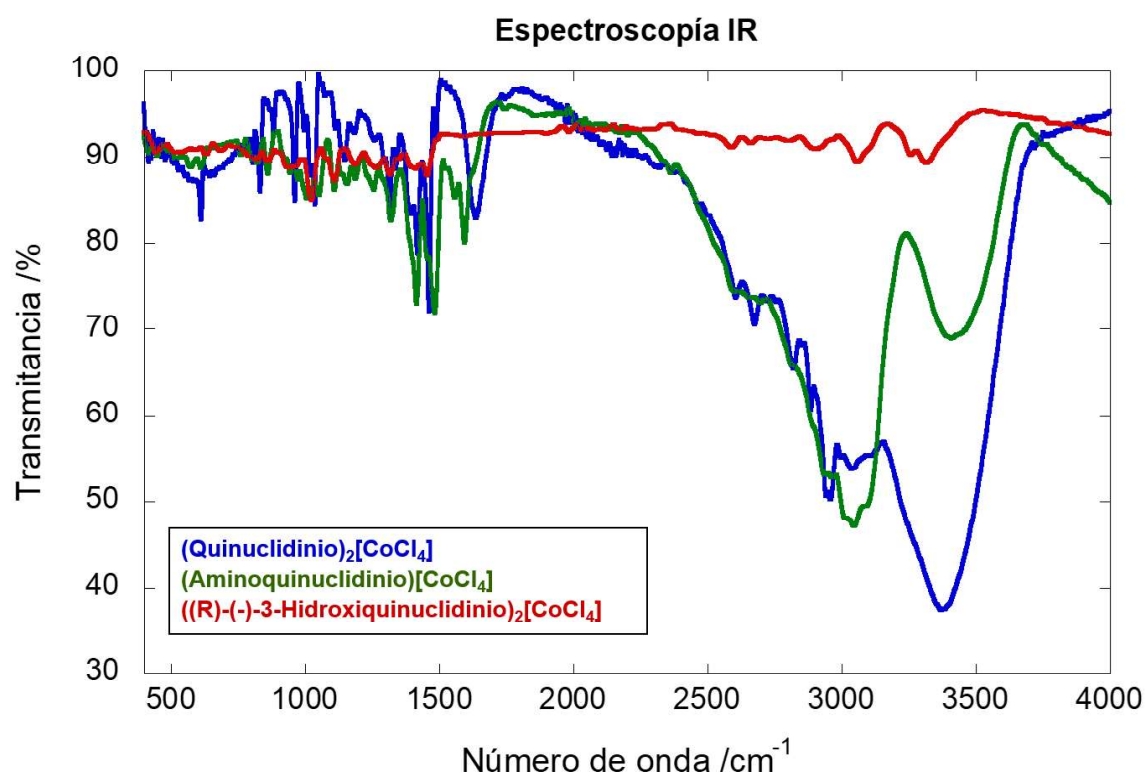


Figura 4.1: Espectro IR de cada uno de los compuestos sintetizados.

Anexo 2: CYCLOPS [32]

CYCLOPS (*CYlindrical Ccd Laue Octagonal Photo Scintillator*) es un difractómetro de Laue de monocristal con un conjunto de detectores de gran área formados por un doble array de detectores CCD octogonales dobles. Debido al hecho de que la muestra recibe un alto flujo de radiación de una fuente blanca de neutrones continua, este instrumento permite llevar a cabo una exploración a tiempo real del espacio recíproco y hacer así un refinamiento rápido de la estructura analizada. También es posible analizar la evolución de la estructura del monocristal en función de la temperatura, así como el estudio de transiciones de fase nucleares y magnéticas, scattering difuso y dominios magnéticos.

Su principio de funcionamiento se basa en que, cuando un monocristal es ubicado en un haz blanco, difracta neutrones en muchas direcciones. Los haces difractados alcanzan la superficie de los detectores produciendo puntos de Bragg de diferentes intensidades según la estructura atómica del material. La forma de dichos puntos permite obtener información sobre la calidad de la muestra y la posición y la intensidad de los mismos aporta información sobre la simetría de la red y la estructura del cristal.



Figura 4.2: Instrumento CYCLOPS del Institut Laue-Langevin.

Title: Evolution with temperature of (R)-(-)-3-Quinuclidinol[CoCl₄]

EASY-953

Main Proposer

Name and first name	Address	Phone	Email
Cantia BELLOSO CASUSO	ILL, GRENOBLE 71 AV DES MARTYRS CS 20156 38042 GRENOBLE INSTITUT LAUE-LANGEVIN		beloso-casuso@ill.fr

Local contact(s): FABELO ROSA Oscar Ramon

Main research area: Materials

Instruments

Requested instrument	Allocated time (in hours)
----------------------	---------------------------

CYCLOPS

Energy/Wavelength range:

Resolution in energy or wavelength:

Sample description

Substance/Formula: C₇H₁₃NOC_oCl₄

Mass: 16

Size: 3.5

State: single crystal

Surface area:

Space group: P2₁2₁2₁

Unit cell dimension

T (k) = RT

a = 9.5688

b = 12.9473

c = 15.9128

 $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$

Sample container: No container

Sample availability:

Safety aspects

No danger associated with this sample

To be filled in by ILL

Sample environment code	Comments by Health Physics Officer and Safety Engineer
CO	

Abstract

We would like to analyse the evolution with temperature of (R)-(-)-3-Quinuclidinol[CoCl₄]. We have already determined the existence of a phase change between RT and 100 K by using X-ray diffraction. This way, we could study the changes in the structure of this chiral compound with more detail.

Anexo 3: Datos cristalográficos y del refinamiento

Análisis 1. Crystal Structure Report for (Quinuclidinium)₂[CoCl₄] - RT

Identification code	(quinuclidinium) ₂ [CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₁₄ H ₂₈ Cl ₄ CoN ₂	
Formula weight	424.10 g/mol	
Temperature	299(2) K	
Wavelength	0.56086 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 1 2 ₁ / <i>n</i> 1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.6452(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 12.4497(19) Å	$\beta = 92.796(5)^\circ$
	<i>c</i> = 16.168(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1939.1(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.453 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.738 mm ⁻¹	
F(000)	880	

Theta range for data collection	1.63 to 18.15°	
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Reflections collected	9532	
Independent reflections	2772 [R(int) = 0.0632]	
Coverage of independent reflections	99.4%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Data / restraints / parameters	2772 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices	2078 data; I > 2σ(I)	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1241
	all data	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1434
Weighting scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0636P)^2 + 2.2811P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Largest diff. peak and hole	0.343 and -0.293 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.071 eÅ ⁻³	

Table 1. Bond lengths (Å) for (quinuclidinium)₂[CoCl₄]

Co1-Cl1	2.2546(16)	Co1-Cl4	2.2673(17)
Co1-Cl3	2.2803(15)	Co1-Cl2	2.2810(16)
N1-C2	1.423(10)	N1-C1	1.437(8)
N1-C3	1.459(12)	N2-C10	1.477(8)
N2-C8	1.467(9)	C2-C5	1.476(12)
N2-C9	1.477(9)	C4-C7	1.535(10)
C1-C4	1.488(9)	C6-C7	1.445(11)
C3-C6	1.448(14)	C9-C12	1.452(11)

Table 2. Bond angles (°) for (quinuclidinium)₂[CoCl₄]

Cl1-Co1-Cl4	113.26(7)	Cl1-Co1-Cl3	110.31(7)
Cl4-Co1-Cl3	106.81(6)	Cl1-Co1-Cl2	105.75(7)
Cl4-Co1-Cl2	112.86(7)	Cl3-Co1-Cl2	107.75(6)
C2-N1-C1	113.6(8)	C2-N1-C3	107.4(8)
C1-N1-C3	107.9(8)	C8-N2-C9	108.7(6)
C8-N2-C10	109.6(6)	C6-C7-C5	109.8(7)
C10-N2-C9	111.2(6)	C5-C7-C4	107.7(7)
N1-C1-C4	108.9(5)	N2-C8-C11	110.4(5)
N1-C2-C5	112.6(6)	C12-C9-N2	110.6(6)

C6-C3-N1	110.4(7)	N2-C10-C13	108.7(5)
C1-C4-C7	108.8(6)	C8-C11-C14	108.6(5)

C7-C5-C2	107.1(6)	C9-C12-C14	109.5(6)
----------	----------	------------	----------

Análisis 2. Crystal Structure Report for (Quinuclidinium)₂[CoCl₄] -

T = 100 K

Identification code	(quinuclidinium) ₂ [CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₁₄ H ₂₈ Cl ₄ CoN ₂	
Formula weight	425.11 g/mol	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.56086 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 1 2 ₁ /n 1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.4413(3) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 12.1521(5) Å	<i>β</i> = 93.5690(10)°
	<i>c</i> = 16.2434(7) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	1860.02(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.518 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.770 mm ⁻¹	
F(000)	884	

Theta range for data collection	1.65 to 23.63°	
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Reflections collected	18631	
Independent reflections	5664 [R(int) = 0.0723]	
Coverage of independent reflections	99.6%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Function minimized	Σ w(F _o ² - F _c ²) ²	
Data / restraints / parameters	5664 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F²	1.062	
Δ/σ_{max}	0.001	
Final R indices	4430 data; I > 2σ(I)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0989
	all data	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1095
Weighting scheme	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0430P) ²] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Largest diff. peak and hole	0.491 and -0.612 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.121 eÅ ⁻³	

Table 3. Bond lengths (Å) for (quinuclidinium) ₂ [CoCl ₄].			
Co1-Cl1	2.2707(7)	Co1-Cl2	2.2742(7)
Co1-Cl3	2.2785(7)	Co1-Cl4	2.2901(7)
N1-C1	1.506(3)	N1-C2	1.501(3)
N2-C8	1.490(3)	N2-C10	1.491(3)
C1-C4	1.536(4)	C4-C7	1.526(4)
C3-C6	1.533(4)	C6-C7	1.531(4)
C5-C7	1.534(4)	C8-C11	1.525(4)
C9-C12	1.519(4)	C10-C13	1.530(4)
C11-C14	1.536(3)	C12-C14	1.531(4)

Table 4. Bond angles (°) for (quinuclidinium) ₂ [CoCl ₄].			
Cl1-Co1-Cl2	111.45(3)	Cl1-Co1-Cl3	113.87(3)
Cl2-Co1-Cl3	105.91(3)	Cl1-Co1-Cl4	103.95(3)
Cl2-Co1-Cl4	108.36(3)	Cl3-Co1-Cl4	113.31(3)
C3-N1-C2	110.1(2)	C3-N1-C1	110.1(2)
C2-N1-C1	109.5(2)	C8-N2-C9	109.8(2)
C8-N2-C10	110.8(2)	C8-N2-H2	108.8
C10-N2-C9	109.9(2)	N1-C1-H1A	110.1
C10-N2-H2	108.8	C7-C6-H6A	109.9

Análisis 3. Crystal Structure Report for (Aminoquinuclidinium)[CoCl₄] - RT

Identification code	(aminoquinuclidinium)[CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₇ H ₁₆ Cl ₄ CoN ₂	
Formula weight	328.95 g/mol	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal size	0.050 x 0.100 x 0.100 mm	
Crystal habit	clear light blue plate-like	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 1 2 ₁ /c 1	
Unit cell dimensions	$a = 21.3808(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.4169(4)$ Å	$\beta = 105.792(3)^\circ$
	$c = 17.3966(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2654.6(2) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.646 g/cm ³	
Absorption coefficient	17.282 mm ⁻¹	
F(000)	1336	

Theta range for data collection	2.15 to 72.38°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 24, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	35203
Independent reflections	5150 [R(int) = 0.0928]
Coverage of independent reflections	98.1%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.4790 and 0.2770
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	5150 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.108

$\Delta/\sigma_{\max}$	0.001	
Final R indices	4104 data; $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0594$, $wR2 = 0.1179$
	all data	$R1 = 0.0800$, $wR2 = 0.1300$
Weighting scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 11.4528P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Largest diff. peak and hole	1.156 and -0.747 $e\text{\AA}^{-3}$	
R.M.S. deviation from mean	0.087 $e\text{\AA}^{-3}$	

Table 5. Bond lengths ($\text{\AA}$) for (aminoquinuclidinium)[CoCl ₄].			
Co1-Cl3	2.2444(18)	Co1-Cl2	2.2642(18)
Co1-Cl4	2.2766(16)	Co1-Cl1	2.2827(16)
Co2-Cl6	2.2418(16)	Co2-Cl5	2.2735(18)
Co2-Cl8	2.2878(16)	Co2-Cl7	2.2965(16)
N1-C5	1.488(7)	N1-C6	1.491(7)
N1-C7	1.505(7)	N3-C12	1.492(7)
N2-C4	1.510(7)	C1-C4	1.532(8)
N3-C14	1.487(7)	C3-C6	1.523(9)
N3-C13	1.499(7)	C8-C11	1.524(7)
N4-C11	1.491(7)	C10-C13	1.516(8)
C1-C2	1.505(8)	C1-C3	1.535(8)

Table 6. Bond angles ($^\circ$) for (aminoquinuclidinium)[CoCl ₄].			
Cl3-Co1-Cl2	107.83(8)	Cl3-Co1-Cl4	111.05(7)
Cl2-Co1-Cl4	113.60(7)	Cl3-Co1-Cl1	116.25(7)
Cl2-Co1-Cl1	105.46(6)	Cl4-Co1-Cl1	102.66(6)
Cl6-Co2-Cl5	109.04(7)	Cl6-Co2-Cl8	106.00(6)
Cl5-Co2-Cl8	119.22(8)	Cl6-Co2-Cl7	119.94(7)
Cl5-Co2-Cl7	100.89(7)	Cl8-Co2-Cl7	102.43(6)
C5-N1-C6	110.0(5)	C5-N1-C7	110.8(4)
C6-N1-C7	110.3(5)	C14-N3-C13	110.9(4)
C14-N3-C12	110.5(4)	C2-C1-C3	109.5(5)
C12-N3-C13	110.5(5)	N2-C4-C1	111.2(5)
C12-N3-H3	108.3	C9-C8-C10	108.7(5)
C2-C1-C4	110.3(5)	N4-C11-C8	113.3(4)
C4-C1-C3	106.0(5)	C6-C3-C1	109.5(5)
C1-C2-C5	110.1(5)	N2-C4-C7	110.3(5)

Análisis 4. Crystal Structure Report for (Aminoquinuclidinium)[CoCl₄] - T = 100 K

Identification code	(aminoquinuclidinium)[CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₇ H ₁₆ Cl ₄ CoN ₂	
Formula weight	328.95 g/mol	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 $\text{\AA}$	
Crystal size	0.050 x 0.100 x 0.100 mm	
Crystal habit	clear light blue plate-like	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P 1 2_1/c 1$	
Unit cell dimensions	$a = 21.1895(15) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.3617(5) \text{\AA}$	$\beta = 105.579(3)^\circ$
	$c = 17.2624(11) \text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2593.8(3) $\text{\AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.685 g/cm ³	
Absorption coefficient	17.687 mm ⁻¹	
F(000)	1336	
Theta range for data collection	4.33 to 72.73 $^\circ$	
Index ranges	-25 $\leq h \leq$ 26, -9 $\leq k \leq$ 9, -21 $\leq l \leq$ 21	
Reflections collected	28207	
Independent reflections	4893 [R(int) = 0.1134]	
Coverage of independent reflections	95.0%	

Absorption correction	Multi-Scan	
Max. and min. transmission	0.4720 and 0.2710	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Function minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Data / restraints / parameters	4893 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F²	1.325	
Final R indices	4125 data; I>2 σ (I)	R1 = 0.1205, wR2 = 0.2457
	all data	R1 = 0.1421, wR2 = 0.2563
Weighting scheme	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+67.8916P$] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Largest diff. peak and hole	0.997 and -0.997 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.174 eÅ ⁻³	

Table 7. Bond lengths (Å) for (aminoquinuclidinium)[CoCl ₄].			
Co1-Cl3	2.256(4)	Co1-Cl2	2.266(4)
Co1-Cl4	2.269(3)	Co1-Cl1	2.287(3)
Co2-Cl6	2.250(3)	Co2-Cl5	2.272(4)
Co2-Cl8	2.292(3)	Co2-Cl7	2.304(4)
N1-C5	1.490(16)	N1-C7	1.500(14)
N1-C6	1.514(16)	N3-C14	1.499(14)
N2-C4	1.502(14)	C1-C2	1.527(19)
N3-C12	1.496(15)	C3-C6	1.529(18)
N3-C13	1.506(14)	C8-C10	1.530(17)
N4-C11	1.508(14)	C10-C13	1.524(17)

Table 8. Bond angles (°) for (aminoquinuclidinium)[CoCl ₄].			
Cl3-Co1-Cl2	107.40(14)	Cl3-Co1-Cl4	111.20(14)
Cl2-Co1-Cl4	113.67(13)	Cl3-Co1-Cl1	116.96(14)
Cl2-Co1-Cl1	105.33(13)	Cl4-Co1-Cl1	102.32(13)
Cl6-Co2-Cl5	108.61(13)	Cl6-Co2-Cl8	106.11(13)
Cl5-Co2-Cl8	120.22(15)	Cl6-Co2-Cl7	120.02(14)
Cl5-Co2-Cl7	100.51(14)	Cl8-Co2-Cl7	102.14(13)
C5-N1-C7	110.1(9)	C5-N1-C6	110.3(10)
C12-N3-C14	109.6(9)	C12-N3-C13	110.3(9)
C14-N3-C13	111.6(9)	C4-C1-C3	106.2(11)
C4-C1-C2	110.2(11)	N2-C4-C7	109.7(10)
N2-C4-C1	112.0(10)	C9-C8-C11	111.4(10)
C1-C4-C7	110.1(9)	N1-C6-C3	108.4(9)

Análisis 5. Crystal Structure Report for ((R)-(-)-3-Aminoquinuclidinium)₂[CoCl₄] - T = 400 K

Identification code	((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₄₂ H ₈₃ Cl ₁₂ Co ₃ N ₆ O ₆	
Formula weight	1370.33 g/mol	
Temperature	400(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P n m a	
Unit cell dimensions	a = 12.8461(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.8389(9) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 16.5685(18) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2094.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	4.346 g/cm ³	
Absorption coefficient	33.574 mm ⁻¹	
F(000)	2840	

Theta range for data collection	4.36 to 43.93°
Index ranges	-9<=h<=11, -8<=k<=5, -12<=l<=14

Reflections collected	3290	
Independent reflections	822 [R(int) = 0.0554]	
Coverage of independent reflections	94.9%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Function minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Data / restraints / parameters	822 / 0 / 40	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.003	
Final R indices	253 data; I>2 σ (I)	R1 = 0.2051, wR2 = 0.4573
	all data	R1 = 0.2599, wR2 = 0.4828
Weighting scheme	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)$ +(0.2000P) ²] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Absolute structure parameter	0.000(13)	
Largest diff. peak and hole	0.558 and -0.971 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.134 eÅ ⁻³	

Table 9. Bond lengths (Å) for ((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄].			
Co1-Cl1	2.255(10)	Co1-Cl1	2.255(10)
Co1-Cl2	2.264(14)	Co1-Cl3	2.317(15)

Table 10. Bond angles (°) for ((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄].			
Cl1-Co1-Cl1	109.7(6)	Cl1-Co1-Cl2	108.3(4)
Cl1-Co1-Cl2	108.3(4)	Cl1-Co1-Cl3	109.3(4)
Cl1-Co1-Cl3	109.3(4)	Cl2-Co1-Cl3	111.9(6)

Análisis 6. Crystal Structure Report for ((R)-(-)-3-Aminoquinuclidinium)₂[CoCl₄] - RT

Identification code	((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₁₄ H ₂₈ Cl ₄ CoN ₂ O ₂	
Formula weight	457.11 g/mol	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal size	0.100 x 0.150 x 0.150 mm	
Crystal habit	clear intense blue Prism	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 9.5688(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.9473(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.9128(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1971.44(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.540 g/cm ³	
Absorption coefficient	11.888 mm ⁻¹	
F(000)	948	

Theta range for data collection	4.40 to 72.46°
Index ranges	-11<= <i>h</i> <=11, -15<= <i>k</i> <=15, -19<= <i>l</i> <=19

Reflections collected	15918
Independent reflections	3757 [R(int) = 0.0441]
Coverage of independent reflections	98.8%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.3830 and 0.2690
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	3757 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices	3279 data; I>2 σ (I) R1 = 0.0432, wR2 = 0.1063
	all data R1 = 0.0508, wR2 = 0.1107
Weighting scheme	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0.0386P)^2+1.3655P$] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Absolute structure parameter	0.026(6)
Largest diff. peak and hole	0.758 and -0.767 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0.065 eÅ ⁻³

Table 11. Bond lengths (Å) ((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium)₂[CoCl₄].

Co1-Cl2	2.2576(13)	Co1-Cl3	2.2640(13)
Co1-Cl1	2.2857(19)	Co1-Cl4	2.3000(19)
O1-C4	1.430(8)	O2-C11	1.429(12)
N1-C6	1.481(8)	N1-C7	1.492(6)
N1-C5	1.501(8)	N2-C12	1.498(11)
N2-C14	1.454(10)	C1-C2	1.519(10)
N2-C13	1.501(14)	C3-C6	1.507(10)
C1-C3	1.518(11)	C8-C11	1.514(15)
C1-C4	1.528(7)	C10-C13	1.469(18)
C2-C5	1.507(10)	C8-C9	1.518(14)
C8-C10	1.486(15)	C9-C12	1.464(15)

Table 12. Bond angles (°) for ((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium)₂[CoCl₄].

Cl2-Co1-Cl3	113.94(5)	Cl2-Co1-Cl1	110.61(8)
Cl3-Co1-Cl1	108.06(8)	Cl2-Co1-Cl4	105.70(8)
Cl3-Co1-Cl4	111.67(8)	Cl1-Co1-Cl4	106.64(7)
C6-N1-C7	110.3(6)	C6-N1-C5	109.8(4)
C7-N1-C5	109.8(6)	C14-N2-C13	109.0(6)
C12-N2-C13	110.6(8)	C3-C1-C4	108.1(6)
C3-C1-C2	108.1(5)	O1-C4-C1	110.9(5)
C2-C1-C4	109.7(5)	C10-C8-C9	108.6(11)
O1-C4-C7	108.0(5)	O2-C11-C8	109.3(7)
C7-C4-C1	108.3(4)	N1-C7-C4	110.0(4)
N1-C5-C2	108.9(5)	C10-C8-C11	106.1(8)
N1-C6-C3	109.1(5)	C11-C8-C9	110.5(7)

Análisis 7. Crystal Structure Report for ((R)-(-)-3-Aminoquinuclidinium)₂[CoCl₄] - T = 100 K

Identification code	((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄]	
Chemical formula	C ₄₂ H ₈₄ Cl ₁₂ Co ₃ N ₆ O ₆	
Formula weight	1371.34 g/mol	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 9.5314(12) Å	α = 90°
	b = 15.705(2) Å	β = 90°
	c = 38.490(5) Å	γ = 90°
Volume	5761.6(12) Å ³	
Z	4	

Density (calculated)	1.581 g/cm ³
Absorption coefficient	12.203 mm ⁻¹
F(000)	2844

Theta range for data collection	2.30 to 72.64°
Index ranges	-11<=h<=11, -19<=k<=19, -47<=l<=38
Reflections collected	50126
Independent reflections	11022 [R(int) = 0.0841]
Coverage of independent reflections	98.5%
Absorption correction	Multi-Scan
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	11022 / 0 / 623
Goodness-of-fit on F ²	1.151
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.001
Final R indices	9067 data; I>2 σ (I) R1 = 0.0968, wR2 = 0.2780
	all data R1 = 0.1156, wR2 = 0.3031
Weighting scheme	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0.1976P)^2+6.4781P$] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Absolute structure parameter	0.166(13)
Largest diff. peak and hole	1.746 and -0.923 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0.250 eÅ ⁻³

Table 13. Bond lengths (Å) for ((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄].			
Co1-Cl4	2.262(3)	Co1-Cl3	2.266(3)
Co1-Cl1	2.298(3)	Co1-Cl2	2.303(3)
Co2-Cl6	2.265(3)	Co2-Cl7	2.261(3)
Co2-Cl5	2.294(3)	Co2-Cl8	2.314(3)
Co3-Cl12	2.261(3)	Co3-Cl11	2.260(3)
Co3-Cl10	2.288(3)	Co3-Cl9	2.312(3)
O1-C3	1.442(13)	O2-C10	1.433(13)
O3-C17	1.416(12)	O4-C24	1.421(15)
O5-C31	1.439(17)	O6-C38	1.389(17)
N1-C7	1.502(13)	N1-C5	1.493(12)
N2-C12	1.483(14)	N2-C14	1.510(14)
N3-C21	1.496(13)	N3-C19	1.499(13)
N4-C26	1.493(13)	N4-C27	1.489(15)
N5-C35	1.489(13)	N5-C33	1.496(13)
N6-C41	1.42(2)	N6-C40	1.51(2)
C1-C2	1.514(15)	C1-C3	1.538(14)

Table 14. Bond angles (°) for ((R)-(-)-3-aminoquinuclidinium) ₂ [CoCl ₄]			
Cl4-Co1-Cl3	113.88(11)	Cl4-Co1-Cl1	109.46(10)
Cl3-Co1-Cl1	109.16(11)	Cl4-Co1-Cl2	106.57(11)
Cl3-Co1-Cl2	111.06(11)	Cl1-Co1-Cl2	106.42(11)
Cl6-Co2-Cl7	113.37(11)	Cl6-Co2-Cl5	108.00(12)
Cl7-Co2-Cl5	110.36(12)	Cl6-Co2-Cl8	113.62(11)
Cl7-Co2-Cl8	105.67(11)	Cl5-Co2-Cl8	105.55(12)
Cl12-Co3-Cl11	114.40(11)	Cl12-Co3-Cl9	111.86(11)
Cl11-Co3-Cl9	104.29(11)	Cl10-Co3-Cl9	107.13(12)
C7-N1-C5	110.3(8)	C7-N1-C6	108.7(8)
C12-N2-C14	110.1(9)	C12-N2-C13	111.1(9)
C14-N2-C13	110.1(8)	C21-N3-C20	110.7(8)
C21-N3-C19	110.9(8)	C26-N4-C28	110.1(9)

Bibliografía

- [1] Yakhontov, L. N.; *Quinuclidine Chemistry*. Adv. Heterocycl. Chem. 1970, 11, 463-523. DOI: [10.1016/S0065-2725\(08\)60778-3](#).
- [2] *Compound summary: Quinuclidine, (R)-(-)-3-Quinuclidinol and 3-Aminoquinuclidine*. PubChem. (2021) [Consulta 10-08-2021] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [3] (a) Gelman, D. et al.; *An aluminum-ionic liquid interface sustaining a durable Al-air battery*. J. Power Sources. 2017, 364, 110-120. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2017.08.014](#). (b) Kar, M. et al.; *Novel and versatile room temperature ionic liquids for energy storage*. Energy Environ. Sci. 2019, 12, 566-571. DOI: [10.1039/C8EE02437E](#). (c) Huang, X. et al.; *Morphological characterization and applications of phase change materials in thermal energy storage: A review*. Renew. Sust. Energ. Rev. 2017, 72, 128-145. DOI: [10.1016/j.rser.2017.01.048](#).
- [4] (a) Gupta, R. et al.; *Magnetically supported ionic liquids: a sustainable catalytic route for organic transformations*. Mater. Horiz. 2020, Advance Article. DOI: [10.1039/d0mh01088j](#). (b) Leu, M. K. et al.; *On the real catalytically active species for CO₂ fixation into cyclic carbonates under near ambient conditions: Dissociation equilibrium of [BMIm][Fe(NO)₂Cl₂] dependant on reaction temperature*. Appl. Catal. B-Environ. 2019, 245, 240-250. DOI: [10.1016/j.apcatb.2018.12.062](#).
- [5] (a) Vekariya, R. L.; *A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations*. J. Mol. Liq. 2017, 227, 44-60. DOI: [10.1016/j.molliq.2016.11.123](#). (b) Kore, R. et al.; *Group IIIA halometallate ionic liquids: Speciation and applications in catalysis*. ACS Catal. 2017, 7, 7014-7028. DOI: [10.1021/acscatal.7b01793](#). (c) Cano, I. et al.; *Paramagnetic ionic liquid-coated SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles - The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET*. Appl. Catal. B-Environ. 2020, 260, 118110. DOI: [10.1016/j.apcatb.2019.118110](#).
- [6] (a) Estager, J. et al.; *Halometallate ionic liquids-revisited*. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 3, 847-886. DOI: [10.1039/C3CS60310E](#). (b) Salgado-Beceiro, J. et al.; *Multifunctional properties and multi-energy storage in the [(CH₃)₃Sn][FeCl₄] plastic crystal*. J. Mater. Chem. C. 2020, 8, 13686-13694. DOI: [10.1039/D0TC04044D](#).
- [7] González-Izquierdo, P. et al.; *((R)-(-)-3-Hydroxyquinuclidium)[FeCl₄]; a plastic hybrid compound with chirality, ferroelectricity and long range magnetic ordering*. J. Mater. Chem. C. 2021, 29, 4453-4465. DOI: [10.1039/D0TC05800A](#).
- [8] Timmermans, J. J.; *Plastic crystals: A historical review*. Phys. Chem. Solids. 1961, 18, 1-8. DOI: [10.1016/0022-3697\(61\)90076-2](#).

- [9] Zhang, H. et al.; *Toward the Targeted Design of Molecular Ferroelectrics: Modifying Molecular Symmetries and Homochirality*. Acc. Chem. Res. 2019, 52, 7, 19281938. DOI: [10.1021/acs.accounts.8b00677](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00677).
- [10] González-Izquierdo, P. et al.; *Crystal and magnetic structure of the (trimim)/FeBr₄ molten salt: A temperature dependence study*. J. Mol. Liq. 2021, 331, 115716. DOI: [10.1016/j.molliq.2021.115716](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115716).
- [11] González-Izquierdo, P. et al.; *Temperature Evolution of (quinuclidinium)/FeCl₄; a Plastic/Polar Magnetic Hybrid Compound with Giant Dielectric Constant*. J. Mater. Chem. C. 2020, 8, 11389-11398. DOI: [10.1039/D0TC02341H](https://doi.org/10.1039/D0TC02341H).
- [12] The International Union of Crystallography; *International Tables for Crystallography. Vol. A, Space-group symmetry*. Ed. Springer (2005). ISBN 0-7923-6590-9.
- [13] Michael Gibson, C. et al., *Chirality (chemistry)*. WikiDoc. (2021) [Consulta 10-08-2021] URL: [https://www.wikidoc.org/index.php/Chirality_\(chemistry\)](https://www.wikidoc.org/index.php/Chirality_(chemistry)).
- [14] Antiñolo, A.; *Tema 9. Metales de transición*. Universidad de Castilla-La Mancha. (2021) [Consulta 10-08-2021] URL: https://blog.uclm.es/antonioantinolo/files/2017/02/Tema-9_IQ.pdf.
- [15] Buschow, K.; de Boer, F.; *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic Publishers (2004). ISBN 0-306-47421-2.
- [16] Lancashire, R. J.; *Magnetic Moments of Transition Metals*. Chemistry - LibreTexts. University of the West Indies. (2020) [Consulta 17-08-2021] URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Magnetic_Moments_of_Transition_Metals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Magnetic_Moments_of_Transition_Metals).
- [17] Sadok, I. B. H. et al.; *Crystal structure, optical and electrical properties of metal-halide compound [C₇H₁₆N₂]/[ZnCl₄]*. J. Phys. Chem. Solids. 2019, 129, 71-80. DOI: [10.1016/j.jpcs.2018.12.039](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.039).
- [18] Dikhtiarenko, A. et al.; *Series of 2D heterometallic coordination polymers based on ruthenium(III) oxalate building units: synthesis, structure, and catalytic and magnetic properties*. Inorg Chem. 2013, 52, 7, 3933-3941. DOI: [10.1021/ic302725v](https://doi.org/10.1021/ic302725v).
- [19] Hajlaoui, F. et al.; *Synthesis, crystal structures, second harmonic generation response and temperature phase transitions of two noncentrosymmetric Cu(II)-hybrid halides compounds: [(R)-C₇H₁₆N₂]/[CuX₄] (X = Cl or Br)*. J. Mol. Struct. 2019, 1182, 47-53. DOI: [10.1016/j.molstruc.2019.01.035](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.035).
- [20] Sadok, I. B. H. et al.; *Crystal packing, high-temperature phase transition, second-order non-linear optical and biological activities in a hybrid material: [(S)-C₇H₁₆N₂]/[CuBr₄]*. J. Mol. Struct. 2018, 1167, 316-326. DOI: [10.1016/j.molstruc.2018.05.011](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.011).
- [21] García Fabila, M.; *Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS)*. Facultad de Química. Posgrado en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma del Estado de México. (2016) [Consulta 12-08-2021] URL: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/68318/secme-1814.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

- [22] Abil Díaz, N. et al.; *8. Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. Universidad de Córdoba. [Consulta 06-08-2021] URL: https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf.
- [23] *Espectroscopia Infrarroja [IR]*. Universidad del País Vasco. (2006) [Consulta 18-02-2021] URL: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm#IR>.
- [24] Nakamoto K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Ed. John Wiley & Sons (1997). ISBN 9780471743392.
- [25] González-Izquierdo, P.; *Synthesis, Physico-Chemical and Magnetic Properties of Novel Magnetic Ionic Liquids*. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Cantabria. (2017). URI <http://hdl.handle.net/10902/12650>.
- [26] *Magnetic Properties Measurement System (MPMS)*. Zernike Institute for Advanced Materials. University of Groningen. (2018) [Consulta 15-01-2021] <https://qd-europe.com/at/en/product/physical-property-measurement-system-ppms/#:~:text=The%20PPMS%20is%20an%20automated,of%20merit%20and%20Seebeck%20Effect>.
- [27] Venegas Vásconez, D. F.; *Calorimetría Diferencial de Barrido*. Facultad de Ingeniería. Universidad de Concepción (Chile). (2017). DOI: [10.13140/RG.2.2.12849.79204](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12849.79204).
- [28] Fuentes, L.; *Introducción al Método de Rietveld*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C. - Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (2004) [Consulta 21-02-2021] URL: http://blogs.cimav.edu.mx/luis.fuentes/data/files/Curso_Cristalograf%C3%ADa/Fuentes_M%C3%A9todo_Rietveld.pdf.
- [29] Rodríguez Fernández-Pacheco, A.; *Difracción de rayos-X de monocristal*. Universidad de Castilla-La Mancha. (2019) [Consulta 21-02-2021] URL: <https://www.uclm.es/-/media/Files/C01-Centros/irica/UNISNT/pptx/RX-monocristal.ashx?la=es>.
- [30] HERCULES. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Volume I: Theory, instruments and methods*. EDP Sciences-Springer-Verlag (1993). ISBN 3-540-56561-2.
- [31] *Neutron scattering lengths*. GISAXS. (2021) [Consulta 21-02-2021] URL: http://gisaxs.com/index.php/Neutron_scattering_lengths.
- [32] *CYCLOPS: Neutron Laue diffractometer*. Institut Laue-Langevin, ILL. (2021) [Consulta 28-07-2021] URL: <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/cyclops/description/instrument-layout>.
- [33] Lommelen, R. et al.; *Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: a Coordination Chemistry Approach*. Inorg. Chem. 2019, 58, 18, 12289–12301. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.9b01782](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01782).
- [34] Decaroli, C. et al.; *(C₄H₁₂N₂)/[CoCl₄]: tetrahedrally coordinated Co²⁺ without the orbital degeneracy*. Acta Crystallogr. B, Structural science, crystal engineering and materials. 2015, 71, 1, 20-4. DOI: [10.1107/S2052520614024809](https://doi.org/10.1107/S2052520614024809).

- [35] Tahenti, M. et al.; *A tetrachlorocobaltate(II) salt with 2-amino-5-picolinium Synthesis, theoretical and experimental characterization*. J. Mol. Struct. 2020, 1207, 127781. DOI: [ff10.1016/j.molstruc.2020.127781](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127781).
- [36] Titi, A. et al.; *Intermolecular interaction in $[C_6H_{10}N_3]_2[CoCl_4]$ complex: Synthesis, XRD/HSA relation, spectral and catecholase catalytic analysis*. J. Mol. Struct. 2020, 1217, 128422. DOI: [ff10.1016/j.molstruc.2020.128422](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128422). [ffhal-02887895](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128422).
- [37] Liu, W. et al.; *Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440 °C and 600 bar: An in-situ XAS study*. Geochim. 2011, 75, 5, 1227–1248. DOI: [10.1016/j.gca.2010.12.002](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.002).
- [38] Aakeröy, C. B. et al.; *The $C-H \cdots Cl$ hydrogen bond: does it exist?* New J. Chem. 1999, 23, 145–152. DOI: [10.1039/A809309A](https://doi.org/10.1039/A809309A).
- [39] Ikeda, M. et al.; *$C-H \cdots Cl$ hydrogen bonds in solution and in the solid-state: $HgCl_2$ complexes with cyclen-based cryptands*. Dalton Trans. 2017, 46, 3800–3804. DOI: [10.1039/C6DT03390C](https://doi.org/10.1039/C6DT03390C).
- [40] Mossin, C.; *Intensidad de reflexión de los rayos X por cristales*. Homenaje a Julio Rey Pastor. 1946, 2, 97–110.
- [41] Lloret, F. et al.; *Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application*. Inorganica Chim. Acta. 2008, 361, 12–13, 3432–3445. DOI: [10.1016/j.ica.2008.03.114](https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.03.114).
- [42] Kowalkowska-Zedler, D. et al.; *Novel tetrahedral cobalt(II) silanethiolates: structures and magnetism*. RSC Adv. 2020, 10, 29100–29108. DOI: [10.1039/D0RA06036D](https://doi.org/10.1039/D0RA06036D).
- [43] Fabelo, Ó. et al.; *Cobalt(II) Sheet-Like Systems Based on Diacetic Ligands: from Subtle Structural Variances to Different Magnetic Behaviors*. Inorg. Chem. 2009, 48, 6086–6095. DOI: [10.1021/ic9004483](https://doi.org/10.1021/ic9004483).
- [44] Chilton, N. F. et al.; *PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes*. J. Comput. Chem. 2013, 34, 13, 1164–1175. DOI: [10.1002/jcc.23234](https://doi.org/10.1002/jcc.23234).
- [45] Jayanthi Narayanan, M.; *Estudio estructural, magnético, cinético y electroquímico de los compuestos de metales de transición con un macrociclo del tiempo tetra-aza*. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México. (2008) [Consulta 10-08-2021] URI: http://132.248.9.41:8880/jspui/handle/DGB_UNAM/TES01000636891.