

***Facultad  
de  
Ciencias***

**Resolución estructural del formiato de  
cobre (II) de guanidinio a partir de datos de  
difracción de rayos X de monocristal en  
sincrotrón: comparación con datos de  
difractómetro de laboratorio**

**Structural resolution of guanidinium copper (II)  
formate from synchrotron single-crystal X-ray  
diffraction data: comparison with laboratory  
diffractometer data**

**Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al**

**GRADO EN FÍSICA**

**Autora: Tania Prendes Vila**

**Director: Javier Ruiz Fuertes**

**Co-Director: Fernando Aguado Menéndez**

**Julio - 2024**

# Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores, Javier Ruiz y Fernando Aguado, por su orientación, apoyo y asesoramiento durante todo el desarrollo de este trabajo. Su dedicación y guía fueron fundamentales para alcanzar los objetivos planteados.

Agradezco también a mis compañeros y amigos de la carrera, que han sido un sostén inestimable a lo largo de estos años. Ellos han hecho toda esta experiencia inigualable, cuatro años de aprendizaje, estudio y mucha diversión. Gracias por apoyarme en los momentos de estrés, ayudarme y estar ahí siempre cuando más nos necesitábamos.

A mis padres, Lucinda, abuelos, Lucas, amigos... quiero agradecerles profundamente vuestro amor incondicional, vuestra paciencia y vuestro respaldo absoluto. Sin vuestra ayuda y motivación, este logro no habría sido posible. Gracias por escucharme siempre, por facilitarme las cosas y por comprenderme cuando ni yo misma soy capaz.

Finalmente, agradezco a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a este proyecto y a lo largo de mi carrera universitaria. Vuestra colaboración y apoyo fueron fundamentales para mi crecimiento académico y personal.

# Resumen

En este trabajo se ha resuelto la estructura cristalina de una muestra de formiato de cobre (II) de guanidinio,  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ , a partir de datos de difracción de rayos X en monocristal medidos en línea ID15B del sincrotrón ESRF, a presión y temperatura ambiente. Para ello, se ha seguido un proceso de análisis de las imágenes de difracción de rayos X utilizando el software *CrysAlis* y se ha realizado su correspondiente refinamiento haciendo uso del software *WinGX*.

A su vez, se han comparado los resultados con los obtenidos a partir de datos procedentes de un difractómetro de cuatro círculos equipado con un tubo de Mo, estudiando las diferencias en los dispositivos experimentales, las limitaciones de sus configuraciones y su efecto en la resolución de estructuras.

Finalmente, se han realizado medidas de absorción óptica a presión ambiente para relacionar las propiedades estructurales estudiadas con las propiedades ópticas del material. En particular, se analizaron las bandas correspondientes a las transiciones  $d \rightarrow d^*$  internas del  $\text{Cu}^{2+}$ , dadas por los desdoblamientos de los niveles energéticos inducidos por la presencia de la distorsión Jahn-Teller en el cristal.

## Abstract

The crystal structure of a sample of guanidinium copper(II) formate,  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ , has been solved using single-crystal X-ray diffraction data obtained at the ESRF synchrotron, ID15B beamline, under ambient pressure and temperature conditions. This was achieved through analysis of X-ray diffraction images using the *CrysAlis* software, followed by refinement using *WinGX*.

Furthermore, the results obtained were compared with those from data measured on a four-circle diffractometer, exploring differences in experimental setups, their limitations and the effect on structural solutions.

Lastly, optical absorption measurements at ambient pressure were conducted to correlate the studied structural properties with the optical properties of the material. Bands corresponding to internal  $d \rightarrow d^*$  transitions of  $\text{Cu}^{2+}$  were analyzed, paying attention to the energy level splittings due to the Jahn-Teller distortion present in the crystal.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Relevancia de las perovskitas metal-orgánicas . . . . .	1
1.2. Enfoque y objetivos del trabajo . . . . .	3
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>5</b>
2.1. Difracción de rayos X . . . . .	5
2.1.1. Difracción en monocristal . . . . .	9
2.2. Métodos de resolución . . . . .	10
2.2.1. Métodos directos . . . . .	11
2.3. Efecto Jahn-Teller . . . . .	13
<b>3. Dispositivos experimentales</b>	<b>17</b>
3.1. Difracción de rayos X . . . . .	17
3.1.1. Sincrotrón . . . . .	17
3.1.2. Difractómetro de monocristal . . . . .	19
3.2. Espectroscopía de absorción óptica . . . . .	21
<b>4. Resultados</b>	<b>22</b>
4.1. Métodos de análisis . . . . .	22
4.1.1. Indexación y determinación del grupo espacial con datos de sincrotrón . . . . .	22
4.1.2. Determinación de la estructura y refinamiento estructural . . . . .	30
4.2. Análisis de la estructura resuelta . . . . .	35
4.3. Medidas de absorción óptica . . . . .	38
<b>5. Discusión</b>	<b>41</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>46</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>
<b>Apéndices</b>	<b>51</b>
<b>A. Síntesis de la muestra</b>	<b>51</b>
<b>B. Grupo espacial <math>Pna2_1</math></b>	<b>52</b>
<b>C. Archivos dados por ShelX - sincrotrón</b>	<b>55</b>



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Relevancia de las perovskitas metal-orgánicas

Los compuestos híbridos metal-orgánicos, MOF, son materiales cristalinos formados por una combinación de bloques orgánicos e inorgánicos, que muestran estructuras extendidas con enlaces de coordinación, formando redes periódicas en tres dimensiones. En la última década han suscitado un gran interés en el área de la materia condensada, ya que la combinación de las características asociadas a las partes orgánicas e inorgánicas puede dar lugar a nuevas e interesantes propiedades y aplicaciones. Así, una de las áreas de aplicación con mayor interés es el magnetismo, ya que la utilización de MOF permite modular el acoplamiento magnético en estos materiales [1].

Un grupo interesante dentro de los MOF es el de los materiales derivados de la estructura perovskita. Esta familia de compuestos, con fórmula general  $ABX_3$ , está basada en una red tridimensional de octaedros  $BX_6$  unidos por los vértices. En la estructura ideal los aniones A se sitúan en las cavidades de coordinación doce, como se muestra en la Figura 1.1. En este caso la simetría es cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) y la celda unidad se puede describir en función de tres átomos de motivo únicamente: A: (0,0,0), B: (1/2,1/2,1/2), X: (1/2,1/2,0). Se puede apreciar que el ángulo B-X-B es  $180^\circ$  en todos los casos. La incorporación de iones de distinto tamaño puede llevar a diferentes tipos de distorsiones estructurales, basadas en el giro de los octaedros, en la deformación de los mismos (por ejemplo debido al efecto Jahn-Teller, como veremos más adelante) o en movimientos tipo off-center de los cationes A o B. Todas estas distorsiones pueden dar lugar a nuevas propiedades en el material [4].

Partiendo de esta estructura, existe la posibilidad de obtener otras derivadas utilizando bloques orgánicos, es decir, perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas como las que se pretende estudiar en este trabajo. Así, se pueden observar propiedades interesantes al reemplazar el catión A y/o el anión X por cationes y ligandos orgánicos, produciendo como consecuencia de su disposición, polarización y orden eléctrico. Por otro lado, la parte inorgánica, que puede contener iones magnéticos con un orbital  $d$  parcialmente lleno, sería la responsable del magnetismo y del orden magnético [2].

Este diseño estructural da lugar a propiedades únicas, como las observadas en el formiato de cobre (II) de guanidinio ( $CuGF$ ) objeto de estudio. Se trata de una estructura metal-orgánica de tipo  $ABX_3$ ,  $[C(NH_2)_3]Cu(HCOO)_3$ , que presenta una conectividad huésped-anfitrión entre los iones

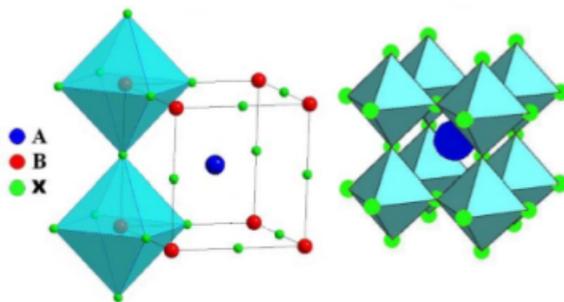


Figura 1.1: Estructura ideal de una perovskita  $ABX_3$ .

de guanidinio y formiato [3]. Los aniones X corresponderían en este caso al formiato que, debido a su tamaño, permite sólo interacciones magnéticas débiles entre los iones magnéticos vecinos, lo que resulta en un orden magnético de largo alcance únicamente por debajo de 50 K. Asimismo, los cationes A corresponderían a la amina, que tiene seis átomos de hidrógeno, pudiendo formar tres pares de enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno en los puentes de formiato.

El CuGF posee una particularidad respecto al resto de compuestos de la familia  $[C(NH_2)_3]M(HCOO)_3$ , con M: Mn, Fe, Ni, Co, Cu ó Zn. Aunque la estructura es similar en todos los casos, todos estos compuestos cristalizan en el grupo espacial  $Pnna$  a excepción del CuGF, que cristaliza en el grupo espacial  $Pna2_1$ , de acuerdo con estudios previos [1]. Esta peculiaridad estructural parte del efecto Jahn-Teller presente en los iones  $Cu^{2+}$ , lo que da lugar a una estructura tipo perovskita distorsionada, con presencia de octaedros  $CuO_6$  que presentan cuatro enlaces cortos Cu-O (ecuatoriales) y dos enlaces largos Cu-O (axiales). Dicha estructura puede entenderse como una red compuesta por cadenas Cu-formiato unidas por enlaces Cu-O secundarios, de forma que dentro de la cadena las unidades  $CuO_4$  plano-cuadradas se conectan mediante unidades  $HCOO$ , como puede observarse en las Figuras 1.2 y 1.3.

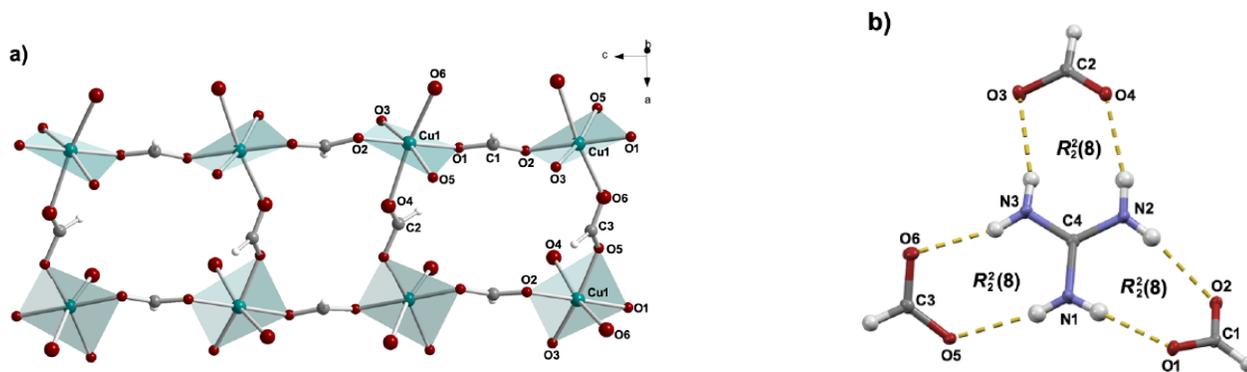


Figura 1.2: Cadenas de  $CuO_4$ , definidas por dos longitudes de enlace Cu-O medianas y dos cortas. También, se muestran los conjuntos formados por el catión guanidinio, representando los enlaces de hidrógeno con líneas amarillas discontinuas, y donde  $R_2^2(8)$  describe el grupo puntual con un eje de rotación de orden 2 (la simetría se mantiene después de una rotación de  $180^\circ$  alrededor del eje) y ocho operaciones de simetría adicionales. [2]

Este grupo espacial  $Pna2_1$  pertenece al sistema ortorrómbico, presentando una celda unidad

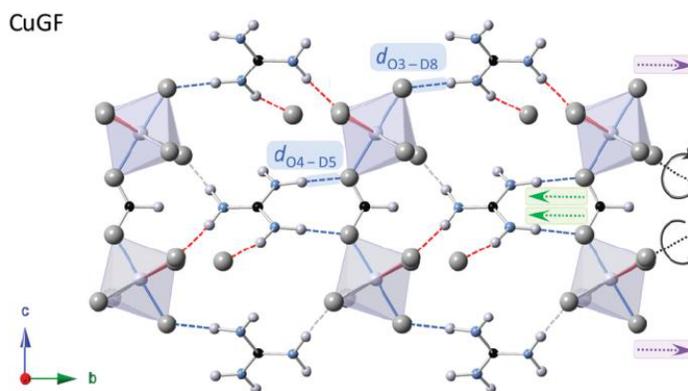


Figura 1.3: Disposición del  $[C(NH_2)_3]Cu(HCOO)_3$  sobre el plano  $bc$ , donde se aprecia el efecto del desplazamiento de los iones guanidinio debido a la disposición de los octaedros y la interacción con los enlaces de hidrógeno “huésped-anfitrión”. [3]

primitiva, esto es, con los tres vectores de red perpendiculares entre sí, de manera que los ángulos de la celda serían  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Además, forma parte del grupo puntual  $mm2$ , con los dos planos especulares perpendiculares a los ejes  $x$  e  $y$ , junto con un eje de rotación de orden 2 paralelo a  $z$ , perteneciendo a la clase de Laue  $mmm$ . En cuanto a los elementos de simetría, este grupo espacial presenta un plano de deslizamiento  $n$  perpendicular al eje  $a$ , un plano de deslizamiento  $a$  perpendicular al eje  $b$  y un eje helicoidal  $2_1$  paralelo al eje  $c$  (ver Apéndice B para más detalles). Este grupo espacial es polar, lo que resulta de gran interés desde el punto de vista de las propiedades del material, en particular de las aplicaciones por sus posibles propiedades ferroeléctricas y multiferroicas (atendiendo también a su magnetismo) [1].

En este trabajo se ha abordado la asignación del grupo espacial analizando las posibles alternativas y su implicación en las estructuras obtenidas, en el marco del objetivo general, que es la resolución y análisis de la estructura del formiato de cobre(II) de guanidinio, partiendo de una muestra monocristalina (Figura 1.4). Dicha muestra se preparó siguiendo el procedimiento de síntesis descrito en el Apéndice A.

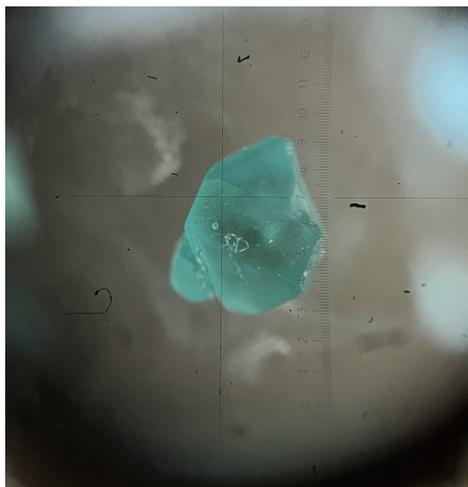


Figura 1.4: Muestra del cristal  $[C(NH_2)_3]Cu(HCOO)_3$  estudiada.

## 1.2. Enfoque y objetivos del trabajo

El objetivo principal de este estudio es la resolución de la estructura cristalina de una muestra de formiato de cobre (II) de guanidinio a partir de los datos de difracción de rayos X con monocristal medidos en un sincrotrón a presión y temperatura ambiente, de los que previamente se disponía. Asimismo, se han comparado estos resultados con otros publicados anteriormente, que fueron medidos con difractor de laboratorio con una fuente de molibdeno [1], y con otros datos proporcionados por el Dr. Eiken Haussühl que también fueron medidos con este tipo de difractor. Como se explicará en el capítulo de discusión, la medida de difracción con monocristal en un sincrotrón sin difractor disminuye el número de reflexiones medidas, pero aumenta la calidad de las reflexiones correspondientes a espaciados interplanares muy cortos, y que suelen ser muy débiles. Por lo tanto, el trabajo presente pretende estudiar esta diferencia.

Para ello, se dispuso de datos medidos en la línea ID15B del sincrotrón ESRF en Grenoble, donde se llevó a cabo la difracción por rayos X del monocristal. El análisis se llevó a cabo mediante el programa CrysAlis para la integración e indexación, para finalmente poder determinar el grupo espacial. Seguidamente, haciendo uso del método directo con ayuda del programa WinGX, que implementa el paquete ShelXT, se pudo resolver y determinar la estructura, realizando su posterior refinamiento con el paquete ShelXL.

Además, se realizó un análisis de la estructura resuelta, estudiando la distorsión Jahn-Teller, característica en compuestos con elementos  $\text{Cu}^{2+}$ , obteniendo las propiedades estructurales y comparando los resultados obtenidos con estudios previos.

Con el fin de evaluar la eficacia de los dispositivos experimentales empleados en difracción de rayos X para la resolución estructural, determinando las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos, se compararon los resultados obtenidos de las estructuras resueltas a partir de los datos medidos en un sincrotrón y en un difractor de laboratorio con tubo de molibdeno. Así, se evaluó la resolución de la estructura obtenida con los datos provenientes de ambos instrumentos, teniendo en cuenta magnitudes características de estos como son el flujo, el rango dinámico, la longitud de onda empleada y los grados de libertad de cada dispositivo mencionado.

Finalmente, se buscó relacionar las propiedades estructurales con las propiedades ópticas del cristal, por medio del análisis de la espectroscopía de absorción óptica a presión ambiente de la muestra. De esta forma, se trató de poner de manifiesto el efecto Jahn-Teller presente en este sistema y comparando con algunos datos previos en distintos sistemas con presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

### 2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se puede entender como un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas, los rayos X, producido en determinadas direcciones del espacio al interactuar con un material cristalino. Se trata de una técnica de caracterización de materiales (no exclusivamente cristalinos), que permite determinar la forma y simetría (grupo espacial) de la celda unidad del cristal, así como sus dimensiones y contenido, conociendo las direcciones de los rayos difractados, determinadas por dicha celda [5]. Adicionalmente, se pueden obtener otro tipo de parámetros asociados a la microestructura del material para muestras que se encuentren en forma policristalina (polvo), aunque en este trabajo nos encontremos en la forma monocristalina.

Los rayos X, en el rango de todas las radiaciones electromagnéticas, se encuentran, energéticamente hablando, entre los rayos ultravioleta y los rayos  $\gamma$ , ya que implica un rango de longitudes de onda entre 0.2 Å y 2.5 Å, siendo la radiación  $\text{CuK}_\alpha$  la más típica y usual en experiencia de difracción, con  $\lambda = 1,5418\text{Å}$  ( $E = 8,047\text{ keV}$ ). Esta radiación se origina normalmente a partir de un tubo de RX en experimentos de laboratorio, pudiendo utilizar ánodos de otros metales (Mo, Fe...). Está constituido por una ampolla de vidrio donde se ha hecho un vacío, que tiene enfrentados un ánodo metálico y un filamento que hace de cátodo, donde se aplica una diferencia de potencial. De esta manera, los electrones emitidos por el filamento, previamente puesto incandescente, son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciéndose en la colisión la emisión de rayos X, debido a la pérdida de energía de los electrones. Este espectro de radiación producido en el proceso es continuo, espectro de Bremsstrahlung. Además, existen líneas de emisión discretas correspondientes a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos internos:  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta} \dots$ , distinguidas en la Figura 2.1, para el Mo y Cu; siendo estas energías las que justamente se emplean en los experimentos de difracción de rayos X en laboratorio. La línea  $K_\alpha$  es doble, pero no se aprecia en la figura porque la separación entre ellas es bastante pequeña. Otra forma de generar rayos X consiste en acelerar electrones a velocidades relativistas y forzarles a seguir una trayectoria circular. En este caso los rayos X son parte del espectro de radiación que emiten estos electrones al ver su trayectoria cambiada, proceso que se consigue en un sincrotrón. Existe un continuo de emisión de alta intensidad que requiere dispositivos adicionales para seleccionar una  $E$  en concreto (monocromador).

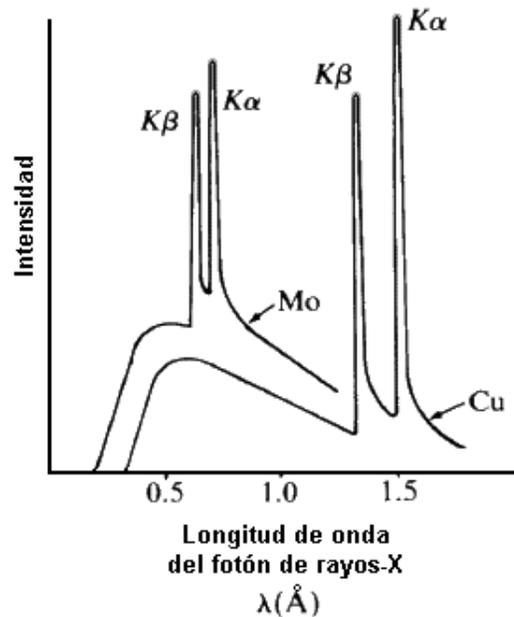


Figura 2.1: Espectro característico de rayos X del molibdeno y del cobre. Se aprecia la radiación de frenado y las líneas de emisión. [7]

En este trabajo, se hizo uso de los datos medidos en un sincrotrón, con  $\lambda = 0,4100\text{\AA}$ , y se compararon con los datos medidos en un difractómetro con un tubo de molibdeno, el cual emite radiación con una longitud de onda de  $\lambda = 0,7107\text{\AA}$ , correspondiéndose a la línea  $K_{\alpha}$ , como se aprecia en la Figura 2.1.

Max von Laue sugirió que la estructura periódica de un cristal podría usarse para difractar los rayos X, basándose en que los cristales son periódicos, que los rayos X son ondas, y que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales [6]. Estableció que cuando sobre un cristal incide un haz de rayos X, cada átomo se comporta como un radiador puntual que dispersa coherentemente la radiación en todas las direcciones del espacio, con simetría esférica. De este modo, una dirección de difracción es aquella en la que están completamente en fase las ondas dispersas por un conjunto de átomos del cristal; y en otras direcciones, las ondas se interfieren destructivamente, cancelándose la resultante en mayor o menor medida [5].

Posteriormente, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg sintetizaron las tres ecuaciones de Laue, considerando que como consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina, es posible bajo ciertas condiciones, construir conjuntos de planos paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas posiciones atómicas [6]. Esto impone la condición para que las ondas dispersas en todos los puntos de un mismo plano reticular ( $hkl$ ) estén en fase unas con otras, ya que no hay diferencias de camino entre las mismas. Sin embargo, las ondas dispersas por los sucesivos planos paralelos, separados una distancia  $d$ , sólo estarán en fase si sus diferencias de camino son múltiplos enteros de la longitud de onda, como se aprecia en la Figura 2.2.

Por tanto, se formará una interferencia constructiva cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados sea igual a un número entero de veces la longitud de onda, determinando la ley de Bragg:

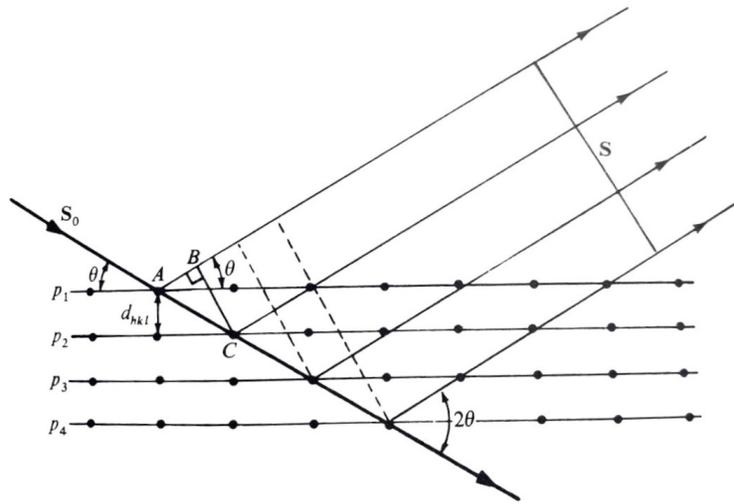


Figura 2.2: Difracción de rayos X en el conjunto de planos atómicos, explicando la ley de Bragg [5].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{2.1}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es un número entero,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos. Por otra parte, la esfera de Ewald en la Figura 2.3 es una alternativa práctica e intuitiva de interpretar geoméricamente la ley de Bragg. A partir de una esfera virtual en el espacio recíproco, centrada en el cristal y con radio  $\frac{2\pi}{\lambda}$ , se pueden determinar las direcciones de los haces difractados en un cristal cuando es irradiado. La clave radica en la condición de difracción, que establece que el vector de dispersión debe ser igual a algún vector de la red recíproca, de modo que se produce difracción cuando un nudo de la red recíproca toca la superficie de la esfera de Ewald, coincidiendo así la dirección del nudo con la del vector de dispersión [8]. De este modo, puede verse que cuanto mayor sea el radio de la esfera de Ewald mayor será el número de nodos que entrarán en condición de Bragg para una posición determinada del cristal.

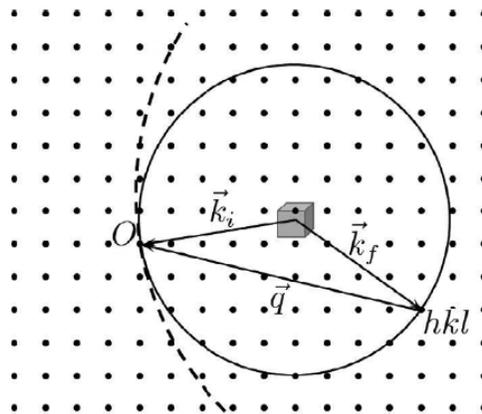


Figura 2.3: Modelo de la esfera de Ewald [8].

Una magnitud de crucial importancia es la intensidad de las ondas difractadas medida en un

experimento, ya que aporta información acerca de las posiciones atómicas en la celda unidad, entre otros factores, y puede expresarse de la siguiente manera:

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.2)$$

A continuación se describen los diferentes parámetros que modulan la intensidad [29] [39]:

1. Factor de escala,  $K$ : considera todos los parámetros que afectan a la intensidad, y son independientes del ángulo o la familia de planos.
2. Factor de multiplicidad,  $p_{hkl}$ : considera las familias de planos simétricamente equivalentes en la red recíproca.
3. Factor de Lorentz,  $L_{\theta}$ : depende de la geometría del dispositivo experimental e influye en la intensidad del rayo difractado.
4. Factor de polarización,  $P_{\theta}$ : considera cómo la polarización de la radiación incidente afecta la probabilidad de que los átomos de la muestra dispersen los rayos X en una dirección particular.
5. Factor de absorción,  $A_{\theta}$ : considera la atenuación que sufre la radiación al penetrar en la muestra.
6. Orientaciones preferenciales,  $T_{hkl}$ : considera las orientaciones de los cristales, porque no son completamente aleatorias debido a la forma de los cristales del polvo (no presente en monocristal).
7. Factor de extinción,  $E_{hkl}$ : considera la disminución de la intensidad de las reflexiones más intensas, debido a interferencias destructivas. Es de especial relevancia en experimentos de monocristal.
8. Factor de estructura,  $F_{hkl}$ : definida por la estructura cristalina del material a estudiar (el tipo de átomos y por sus posiciones), y su movimiento térmico. Se puede calcular con la siguiente expresión, donde  $f_j$  es el factor de dispersión atómico, que depende de tipo de átomo y del ángulo de Bragg;  $hkl$  son los índices de Miller, y  $(x_j, y_j, z_j)$  son las coordenadas relativas en la celda unidad del átomo  $j$ :

$$F_{hkl} = \sum_{hkl} f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot e^{-B^j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.3)$$

Donde  $B^j = 8\pi^2(\bar{u}^2)^j$  representa el parámetro de desplazamiento del átomo  $j$ , siendo  $(\bar{u}^2)^j$  la desviación cuadrática media de dicho átomo respecto a su posición de equilibrio  $(x, y, z)$ , en  $\text{Å}^2$ .

Finalmente, se puede relacionar este factor de estructura con la densidad electrónica mediante una transformada de Fourier, obteniendo así la distribución de electrones en un material cristalino según:

$$\rho(r) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.4)$$

Los máximos de densidad en el espacio real se corresponderán con posiciones ocupadas por algún átomo de la estructura.

### 2.1.1. Difracción en monocristal

Las dos técnicas empleadas para difracción de rayos X (DRX) son la DRX en polvo y en monocristal. La primera de ellas es más extendida y permite obtener la estructura de algunos compuestos cristalinos. No obstante, en casos complicados, bien por trabajar con celdas unidad muy grandes de baja simetría o bien por tener que localizar muchas posiciones atómicas, especialmente si son de átomos ligeros, es preciso utilizar la difracción de rayos X en monocristal. Esta es la técnica que utilizaremos en este trabajo, ya que se trata de un cristal con muchas posiciones atómicas de átomos que difractan mal.

Esta técnica emplea una muestra de un pequeño cristal, típicamente de dimensiones entre 0.05-0.5 mm, el cual se posiciona en un dispositivo goniométrico de precisión, de manera que se pueda seleccionar una particular dirección y se pueda orientar convenientemente respecto a la dirección del haz de rayos X incidente, generalmente monocromático.

El método permite satisfacer las condiciones de difracción en la red recíproca al rotar el cristal alrededor de un eje. Cuando el cristal está estático, es improbable que ocurra la difracción porque los puntos recíprocos raramente atraviesan la superficie de la esfera de reflexión (Ewald). Sin embargo, al rotar continuamente el cristal, los puntos recíprocos tienen más oportunidades de cruzar esta superficie, lo que finalmente cumple las condiciones necesarias para la difracción, satisfaciendo las ecuaciones de Laue. Por tanto, esta rotación del cristal es fundamental para generar los efectos de difracción deseados [5].

La condición de Laue de la conservación del momento del cristal indica que para que ocurra la difracción debe cumplirse que  $\frac{2\pi}{\lambda}(\hat{k} - \hat{k}') = G$ . Donde  $k$  y  $k'$  son los vectores de onda incidente y saliente, respectivamente, cumpliendo  $|k| = |k'| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ; y  $G$  es el vector de la red recíproca, perpendicular a una determinada familia de planos de red, donde  $|G| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ . Esta condición es equivalente a la ley de Bragg [28].

Por lo tanto, este método mide la intensidad de los rayos X difractados a distintos ángulos de rotación del monocristal, adquiriendo simultáneamente un gran número de reflexiones (máximos de interferencia) repartidas por un volumen grande del espacio recíproco, como se puede observar en el esquema de la Figura 2.4. En ella, se muestra el haz incidente de rayos X sobre la muestra, la cual rota sobre sí misma con un ángulo  $\omega$ , generando las distintas reflexiones medidas en el detector correspondiente. A diferencia de la difracción en polvo, en la difracción de monocristal se pueden medir reflexiones simétricamente dependientes (p.ej.  $h0l$  y  $-h0-l$ ), pese a estar asociadas a un mismo espaciado interplanar. Esto permite determinar los valores de las intensidades con una mayor precisión (sin considerar multiplicidades) [30].

Para su análisis, se necesita un procedimiento de extracción de intensidades integradas a partir de las imágenes recogidas, recurriendo a algoritmos de barrido gracias a programas como CrysAlis. Con estos datos se pueden determinar los parámetros de la celda unidad del cristal, así como la disposición tridimensional de los átomos en la celda. Posteriormente se emplean métodos de refinamiento estructural para ajustar los datos experimentales, y obtener de forma precisa la estructura cristalina

del material en cuestión.

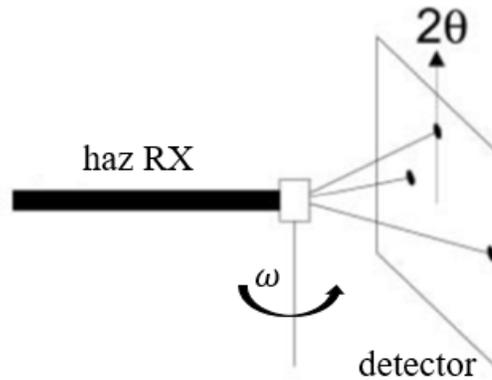


Figura 2.4: Patrón de difracción de un monocristal variando uno de los ángulos ( $\omega$ ). [9]

Cabe destacar la alta resolución estructural de la DRX en monocristal, dada por  $\approx \frac{\sin \theta}{\lambda}$  (máx), que es mucho mejor que en polvo, lo que proporciona información detallada sobre la disposición atómica en el cristal. Esto es porque se pueden medir más valores de  $\theta$  con alta precisión, incrementando el valor máximo de  $\sin \theta$ , dándose en polvo la superposición de picos y un ensanchamiento de estos. Además, se puede controlar la orientación del monocristal, pudiendo seleccionar así planos cristalográficos específicos, y evitando los efectos de orientación preferencial que se tendría en la difracción de rayos X en polvo, que conducen a la obtención de intensidades de difracción incorrectas y, por tanto, a una resolución estructural posiblemente errónea. Asimismo, se podrá obtener una mayor precisión en la determinación de los parámetros característicos de la muestra, como son las distancias interatómicas y ángulos de enlace, ya que esta técnica permite obtener mapas de densidad tridimensionales, proporcionando una imagen clara y precisa de la estructura.

## 2.2. Métodos de resolución

Antes de profundizar en los diferentes métodos de resolución estructural, cabe mencionar el importante “problema de la fase”, tratándose de la principal dificultad existente a la hora de resolver estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X. A partir de los valores de la intensidad medidos, haciendo uso de la ecuación (2.2), se puede obtener la magnitud  $|F_{hkl}|^2$ , ya que son proporcionales. Sin embargo, para calcular las posiciones atómicas en la celda unidad es necesario calcular la densidad electrónica, dada por la ecuación (2.4), dado que se pueden relacionar dichas posiciones con las zonas de máxima densidad electrónica presentes en los mapas de Fourier. El problema recae en que esta expresión depende del factor de estructura  $F_{hkl}$ , no de su módulo al cuadrado; y, siguiendo la ecuación (2.3) se concluye que este es un número complejo que depende de las coordenadas  $(x_j, y_j, z_j)$ , necesitando para la resolución estructural los valores de las amplitudes y de las fases según la siguiente expresión [6]:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\Phi_{hkl}} \quad (2.5)$$

El factor de estructura, por tanto, está caracterizado por su módulo  $|F_{hkl}|$ , y por el ángulo de fase

que forma con el eje real  $\Phi_{hkl}$ , como se aprecia en la Figura 2.5. El módulo se puede llegar a obtener con las medidas de las intensidades observadas, pero no existe ningún procedimiento experimental que revele directamente el valor de la fase  $\Phi_{hkl}$ , por lo que las aproximaciones desarrolladas en los distintos métodos, algunos de ellos usados en este trabajo, son de gran importancia para la resolución estructural [5].

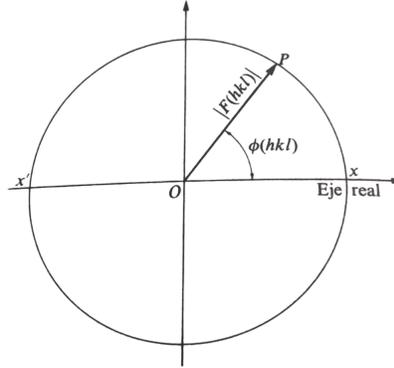


Figura 2.5: Esquema del factor de estructura que pone de manifiesto el problema de la fase.  $|F_{hkl}|$  es el módulo del factor de estructura, que se puede obtener experimentalmente, aunque  $F_{hkl}$  queda indefinido por el ángulo introducido por la fase  $\Phi_{hkl}$ . [5]

### 2.2.1. Métodos directos

Como previamente se ha descrito el objetivo es, a partir de los datos cristalográficos, obtener la distribución de densidad de la celda unidad y así encontrar las correspondientes posiciones atómicas para poder resolver la estructura. De este modo, el objetivo final se centra en resolver el problema de la fase.

Los métodos directos o de espacio recíproco, se basan en la utilización de relaciones probabilísticas entre las fases de los factores de estructura, las cuales no pueden medirse directamente en experimentos de difracción de rayos X, sino que deben ser inferidas a partir de las intensidades medidas. Para ello, se tienen en cuenta características de la densidad electrónica, la cual es siempre positiva y está localizada, así como su densidad media, que tiende a ser cercana a cero.

Los factores estructurales medidos disminuyen rápidamente con el ángulo de dispersión, porque el factor de dispersión atómica que los define depende del ángulo. Por esto, para hacerlos comparables, se han normalizado estos factores de estructura,  $E_h$ , siendo esenciales en el cálculo de las fases. Asimismo, cabe notar que el valor medio  $\langle |E^2 - 1| \rangle$  es diferente para estructuras centrosimétricas y no centrosimétricas [16].

$$E_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sqrt{\langle |F_{hkl}|^2 \rangle}} \quad (2.6)$$

La ecuación de Sayre (2.7) se basa en la suposición de que la densidad electrónica nunca puede ser cero y que está concentrada en máximos bien definidos (donde la densidad electrónica es particularmente alta), suponiendo un cristal idealizado con átomos esféricos. Esta permite calcular el factor

de estructura de cada reflexión como la suma de los productos de los factores de estructura de todos los pares de reflexiones cuyos índices suman la reflexión dada. Todas las reflexiones débiles pueden, al menos al principio, ignorarse; y si las reflexiones individuales son fuertes, la probabilidad de que se determine la fase es alta.

$$F_{hkl} = k \cdot \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'} \quad (2.7)$$

Además, hay que tener en cuenta la relación de tripletes. Esto consiste en la posibilidad de determinar una tercera reflexión conociendo los valores de  $E$  de dos de ellas, con la relación de geometría que existe entre tres reflexiones. Esto se explica con la ley de Bragg, que establece que las reflexiones de los rayos X siguen patrones geométricos predecibles debido a la distancia entre los planos en el cristal, indicando cómo los ángulos y las fases de las reflexiones están relacionados entre sí.

En particular, en estructuras centrosimétricas el problema de la fase se reduce a un problema de signo, facilitando así la determinación de la fase, dado por siguiente expresión:

$$S_{hkl} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h',k-k',l-l'} \quad (2.8)$$

Las magnitudes  $S_{hkl}$ ,  $S_{h'k'l'}$  y  $S_{h-h',k-k',l-l'}$  corresponden a los factores de signo para las reflexiones  $hkl$ ,  $h'k'l'$  y  $h-h',k-k',l-l'$ , respectivamente, que pueden tomar los valores  $\pm 1$ . Así, al analizar la simetría del cristal se puede predecir cómo las reflexiones están relacionadas entre sí en términos de signo, y por tanto, estimar las fases de las reflexiones.

Entonces, en función de lo explicado, si tenemos tres reflexiones con una relación triplete, la densidad de electrones es máxima en las intersecciones de los conjuntos de planos de la red. A su vez, en estructuras no centrosimétricas se debe determinar el ángulo de fase de la siguiente manera:

$$\Phi_{hkl} = \Phi_{h'k'l'} + \Phi_{h-h',k-k',l-l'} \quad (2.9)$$

Llegados a este punto, no suele quedar resuelta la estructura en el cálculo de la primera transformada de Fourier de la densidad electrónica a partir de estas fases iniciales, sino que se debe afinar la fase con el método de la tangente (2.10), para conseguir el resto de los átomos [36]. Esta es vital para calcular la fase de una reflexión a partir de las fases y las intensidades de otras reflexiones relacionadas, operando de forma iterativa hasta determinar todas las posiciones atómicas.

$$\tan \Phi_{hkl} = \frac{\sum_{h'k'l'} |E_{h'k'l'} \cdot E_{h-h',k-k',l-l'}| \cdot \sin(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{h-h',k-k',l-l'})}{\sum_{h'k'l'} |E_{h'k'l'} \cdot E_{h-h',k-k',l-l'}| \cdot \cos(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{h-h',k-k',l-l'})} \quad (2.10)$$

Esta ecuación no es más que el método estándar para calcular la fase de una suma de números complejos. Se utiliza para calcular la fase de la suma representada por la ecuación de Sayre. Así, con suficiente capacidad de procesamiento, es posible resolver estructuras pequeñas comenzando desde fases aleatorias mediante la aplicación repetida de esta ecuación.

De las amplitudes observadas sólo podemos obtener información sobre fases individuales o combinaciones lineales de fases que son independientes de la elección del origen. A su vez, al sumar las intensidades de múltiples reflexiones y aplicar las relaciones descritas de tripletes, se puede determinar una serie de posibles soluciones para las fases de los factores de estructura.

Con todas estas relaciones, el método se implementa de la siguiente manera: en primer lugar, se seleccionan las reflexiones más intensas, porque es más probable que proporcionen información confiable sobre las fases. Seguidamente, se calculan las probabilidades de diferentes combinaciones de fases utilizando las relaciones de tripletes, lo que implica aplicar la ecuación de Sayre. Después, utilizando la ecuación de la tangente, se estima la fase de una reflexión a partir de las fases y las intensidades de otras reflexiones relacionadas. Estas estimaciones se utilizan en programas computacionales para evaluar diferentes soluciones posibles para las fases, dada la complejidad del proceso. Una vez estimadas las fases, se generan figuras de mérito (FOM), como mapas de densidad electrónica utilizando la transformada de Fourier inversa, que muestran la distribución de la densidad electrónica en la celda unidad, permitiendo identificar las posiciones atómicas. Esto es posible ya que los máximos en los mapas de densidad electrónica corresponden a las posiciones de los átomos en la estructura cristalina, y se identifican y asignan los tipos de átomos en función de la intensidad y posición de estos máximos. Finalmente, mediante un proceso de refinamiento, se ajustan los factores de estructura para minimizar las diferencias entre las intensidades calculadas y observadas.

## 2.3. Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller, que permite comprender algunas propiedades de moléculas y cristales, es un mecanismo de ruptura espontánea de simetría en sistemas moleculares y en estado sólido. Es de gran importancia ya que se relaciona con algunos fenómenos como la superconductividad a alta temperatura.

El efecto Jahn-Teller fue formulado y verificado rigurosamente por E. Teller y H. Jahn, aunque surgió de una discusión de L. Landau y E. Teller sobre el trabajo de su estudiante R. Renner, basándose en ideas similares a las utilizadas para probar el teorema de von Neumann-Wigner sobre términos electrónicos cruzados, es decir, sobre la situación de los niveles de energía en sistemas de simetría reducida.

El teorema de Jahn-Teller establece: “Todas las configuraciones nucleares no lineales en un estado electrónico degenerado orbitalmente son inestables con respecto a desplazamientos nucleares que reduzcan la simetría y hagan desaparecer la degeneración” [11]. Así, si se considera una molécula poliatómica en la que los núcleos en la configuración de equilibrio no están todos alineados, entonces sabemos al mismo tiempo que su estado electrónico fundamental no posee degeneración orbital.

Del mismo modo, se concluye del teorema que cuando el sistema poliatómico no lineal está en un estado degenerado, estas moléculas experimentarán una distorsión geométrica espontánea eliminando la degeneración, para disminuir su energía y alcanzar una nueva estructura de equilibrio de menor simetría (posibles cambios en las distancias de enlace, ángulos...), volviéndolo más estable. Una molécula se dice no lineal cuando su geometría tridimensional no forma una estructura lineal ni plana, y por tanto, los átomos que la componen no están dispuestos en una línea recta ni en un plano, y los ángulos formados por los enlaces no son de 180 grados con respecto al átomo central.

La distorsión asociada al efecto Jahn-Teller en iones  $\text{Cu}^{2+}$  es fuerte, ya que este ion posee una configuración electrónica  $[\text{Ar}]d^9$ , implicando que su estado electrónico será degenerado al formar un complejo de geometría octaédrica, ya que el electrón ‘impar’ restante podría ocupar dos orbitales distintos, el  $d_{z^2}$  o el  $d_{x^2-y^2}$ . Es por esta inestabilidad por la que el complejo sufre el efecto Jahn-Teller, donde se produce una distorsión espontánea de la estructura bajando la simetría, distorsión tetragonal, provocando el desdoblamiento de orbitales, disminuyendo así su energía y alcanzando una mayor estabilidad, como se muestra en la Figura 2.6. También se muestra la reducción de la simetría experimentada por el  $\text{Cu}^{2+}$  libre, de la siguiente manera:  $R_3 \rightarrow O_h \rightarrow D_{4h}$ . En el material analizado en este trabajo aparecerán distorsiones de menor simetría, de acuerdo con los datos estructurales publicados anteriormente.

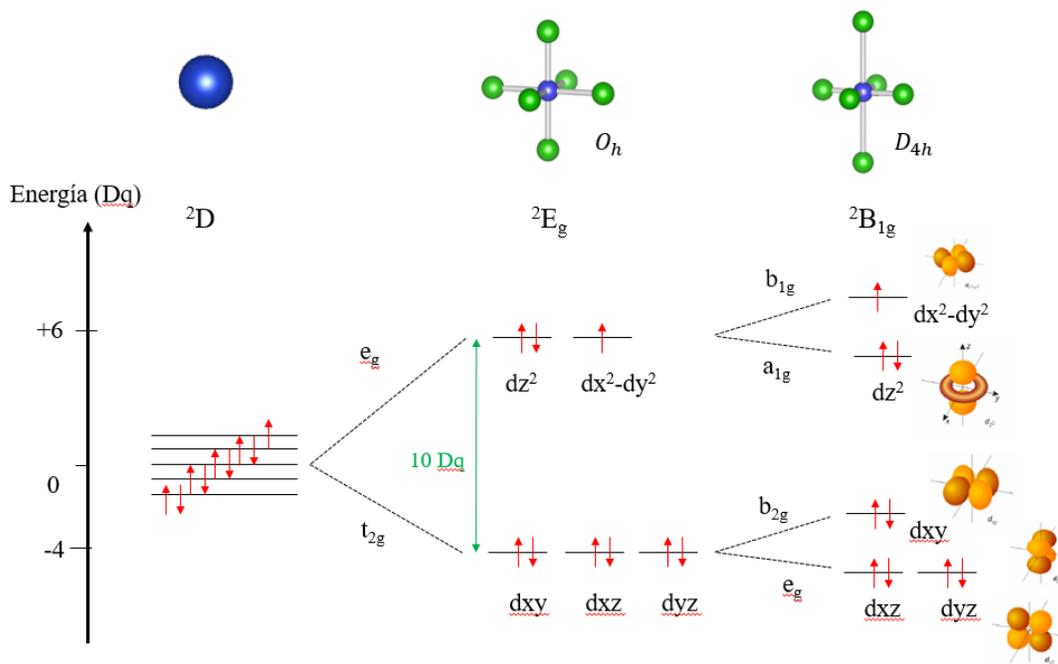


Figura 2.6: Desdoblamiento de los orbitales moleculares del ión libre de  $\text{Cu}^{2+}$  por el efecto del campo cristalino, seguido del desdoblamiento producido por la distorsión tetragonal ( $D_{4h}$ ) debido al efecto Jahn-Teller. Se muestra la ocupación de dichos niveles y los multipletes fundamentales en cada caso. Asimismo, se muestra el paso de la simetría esférica del  $\text{Cu}^{2+}$  libre, a la simetría octaédrica en el complejo  $\text{CuO}_6^{10-}$ , y a la simetría tetragonal causada por la distorsión Jahn-Teller.

En primer lugar, se parte de un ión  $\text{Cu}^{2+}$  libre, de simetría esférica y en el estado fundamental  $^2D$ , en el que se observan los cinco orbitales  $d$  degenerados. A continuación, se desdoblan en un triplete  $t_{2g}$  y en el doblete  $e_g$ , a causa del campo cristalino creado por el resto de ligandos del entorno octaédrico, estando de nuevo degenerado porque el electrón impar puede ocupar dos orbitales de igual energía. Finalmente, se produce una distorsión por el efecto Jahn-Teller desdoblando el singlete  $e_g$  en los dos sigletes  $b_{1g}$  y  $a_{1g}$ , y el triplete  $t_{2g}$  en el singlete  $b_{2g}$  y el doblete  $e_g$ , lo que implicaría una ganancia neta de energía.

El desdoblamiento de los cinco orbitales  $d$  se puede explicar a partir de la interacción electrostática de los ligandos con los orbitales  $d$  del ión metálico central, de acuerdo con la Teoría del Campo Cristalino. En este modelo, se describe la estructura electrónica de los compuestos de coordinación

de iones de metales de transición, particularmente el  $\text{Cu}^{2+}$ . La magnitud de dicho desdoblamiento depende de la disposición de los ligandos alrededor del  $\text{Cu}^{2+}$ . [12]

Como se ha comentado, el electrón impar restante podría haber ocupado el orbital  $d_{z^2}$  o el  $d_{x^2-y^2}$ . De esta manera, si el electrón se sitúa en el orbital  $d_{z^2}$ , los ligandos a lo largo del eje  $z$  se alejan del ion metálico, mientras que los ligandos en el plano  $xy$  se acercan, resultando en un octaedro tetragonal alargado, donde los orbitales con componente en  $z$  se estabilizan y los orbitales en  $xy$  se desestabilizan. Sin embargo, si el electrón se aloja en el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , los ligandos en el plano  $xy$  se alejan, mientras que los ligandos a lo largo del eje  $z$  se acercan, comprimiendo el complejo a un octaedro tetragonal comprimido, donde los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$  están a menor energía que los  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , [10]. También, se puede observar que la diferencia de energía entre el nivel  $t_{2g}$  y  $e_g$  es de  $10 Dq$  (Campo Cristalino), que es la misma que entre  $b_{1g}$  y  $b_{2g}$ . No obstante, conviene resaltar de nuevo que la disposición de niveles energéticos podría ser más compleja que el compuesto analizado.

En cualquier caso, resulta conveniente definir el parámetro de distorsión Jahn-Teller a partir de las seis distancias entre los iones JT y los ligandos asociados en la estructura:

$$\sigma_{JT} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 (R_{Cu-X} - \langle R_{Cu-X} \rangle)^2} \quad (2.11)$$

En la expresión,  $R_{Cu-X}$  se corresponde con la distancia  $\text{Cu}^{2+}$ -ligando, y considerando nuestro caso, sería Cu-O. Finalmente, es conveniente destacar que existe una clara correlación entre el desdoblamiento de las bandas asociadas a los niveles  $d$  y la magnitud de la distorsión por efecto Jahn-Teller, que se puede poner de manifiesto a través de la espectroscopía de absorción en el rango adecuado, tal y como se verá más adelante. El objetivo entonces será analizar las transiciones del  $\text{Cu}^{2+}$  del conjunto  $\text{CuO}_6$  en el proceso de absorción, a partir de los desdoblamientos orbitales, que se reflejarán en forma de contribuciones en el espectro. Como se aprecia en la Figura 2.7, deberían observarse tres transiciones dipolares prohibidas, por ser  $d \rightarrow d^*$  con un mismo  $n$ , en concreto  $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$  (1),  $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$  (2) y  $e_g \rightarrow b_{1g}$  (3). En la figura se muestra también la representación de las magnitudes derivadas  $\Delta_e$  y  $\Delta_t$ , las diferencias de energía existentes entre los orbitales de  $e_g$  y de  $t_{2g}$ , respectivamente, valores que, como se observan, se relacionan con las energías de las transiciones  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  por la estructura del octaedro tetragonal ( $D_{4h}$ ).

Por último, es necesario indicar que distorsiones de más baja simetría, como  $D_{2h}$ , aumentarían el número de transiciones posibles y, por tanto, la complejidad de los espectros de absorción. En cualquier caso, típicamente no es posible resolver el espectro de absorción del  $\text{Cu}^{2+}$  en sus contribuciones fundamentales a temperatura ambiente, como puede observarse en el espectro de la izquierda de la Figura 2.8, correspondiente al compuesto  $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . En cambio, en el espectro de la derecha, que corresponde al compuesto  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ , sí se pudo realizar el ajuste con tres gaussianas relativas a las tres transiciones explicadas, dadas a  $E_1=1.375$  eV,  $E_2=1.5$  eV y  $E_3=1.638$  eV, aunque el alto solapamiento hace que los resultados de la descomposición en tres componentes deba tomarse con cautela. En la última parte de este trabajo abordaremos este hecho.

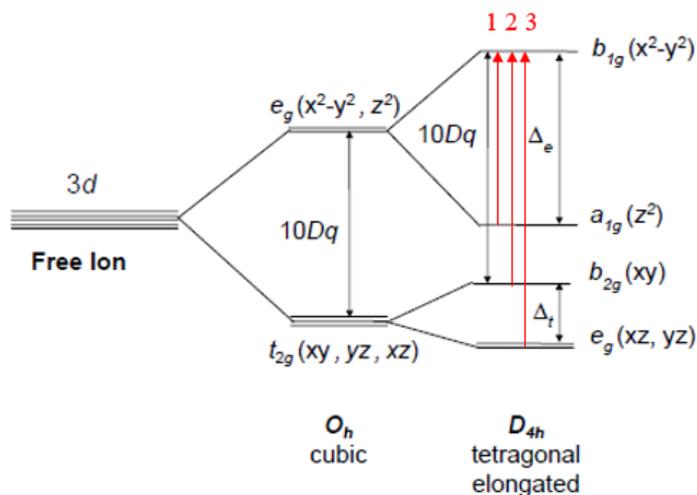


Figura 2.7: Se muestran los niveles de energía para un electrón  $d$  del conjunto  $\text{CuO}_6$ , las diferencias de energía entre niveles determinados ( $10 Dq$ ,  $\Delta_e$ ,  $\Delta_t$ ), y las transiciones energéticas que tienen lugar (1, 2, 3). [10]

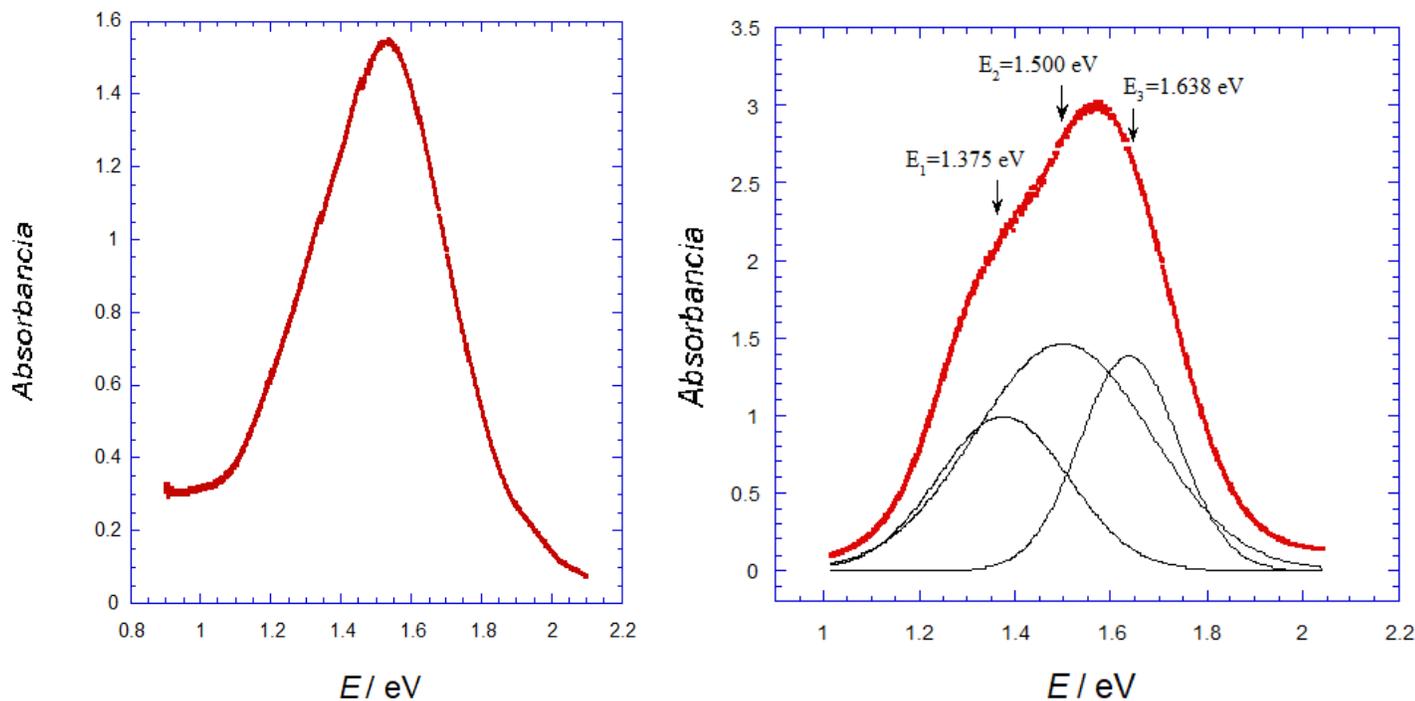


Figura 2.8: Espectros de absorción óptica en la región de CC para  $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (izquierda) y  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  (derecha) [38] [40]. Se puede observar que en el de la izquierda las diferentes transiciones esperadas no pueden resolverse, pero sí en el de la derecha.

# Capítulo 3

## Dispositivos experimentales

### 3.1. Difracción de rayos X

Con el objetivo de obtener la estructura cristalina del compuesto se han analizado los datos medidos de una muestra de CuGF, para la que se ha realizado un experimento de difracción de rayos X en monocristal en unas condiciones especiales: en un sincrotrón, sin uso de un difractómetro y con únicamente el giro del cristal en un eje perpendicular al haz ( $\omega$ ).

Asimismo, se han comparado los resultados con los obtenidos a partir de datos medidos con difracción de rayos X en monocristal en un difractómetro, valorando la solución obtenida por ambas técnicas. A continuación, se explica con más detalle el dispositivo experimental de cada uno de los casos.

#### 3.1.1. Sincrotrón

Los datos de difracción en monocristal que se han analizado para determinar la estructura del formiato de cobre (II) de guanidinio se obtuvieron en la línea ID15B del sincrotrón ESRF, en Grenoble (Figura 3.1). En dicho sincrotrón, un acelerador lineal acelera un haz de electrones (hasta 200 MeV), y seguidamente, se aceleran aún más en el ciclotrón o booster (hasta los 6 GeV). En este momento, los electrones penetran en el anillo del sincrotrón (con una corriente de hasta 200 mA, que tiene varias decenas de metros de radio). En el interior del anillo se crea un alto vacío, evitando colisiones de los electrones con otras partículas, así como se genera un campo magnético intenso con una serie de imanes dipolares, para confinar el haz de electrones en una órbita circular, siendo así acelerados en una dirección radial y tangencial (compensando las pérdidas por radiación), lo que produce emisión de fotones. Esta radiación sincrotrón de amplio espectro (que produce fotones con frecuencias en el rango de los rayos X si la velocidad de los electrones es próxima a la de la luz), es extraída del anillo de almacenamiento y dirigida a varias estaciones experimentales, donde se utiliza para muy diversas aplicaciones científicas [8]. Este sincrotrón no sólo está destinado a la física de materiales o química, sino que también tiene aplicaciones en biología estructural, ciencias ambientales...

La radiación sincrotrón es capaz de resolver ciertos inconvenientes que surgen con los tubos

convencionales. Algunas de las ventajas de la radiación de sincrotrón sobre los tubos de rayos X de los difractómetros de laboratorio es que produce un haz de radiación muy intenso y fuertemente localizado en la dirección del movimiento de los electrones, de manera que también permite realizar experimentos con tiempos de exposición muy cortos; la estrecha colimación angular; el pequeño haz de rayos X producido (microfoco), que aporta una mayor precisión; el alto grado de polarización lineal en el plano de la órbita de los electrones; su flexibilidad espectral; la sintonización de la energía y la longitud de onda; su alto brillo aportado y la alta coherencia de los haces producidos... entre otros.

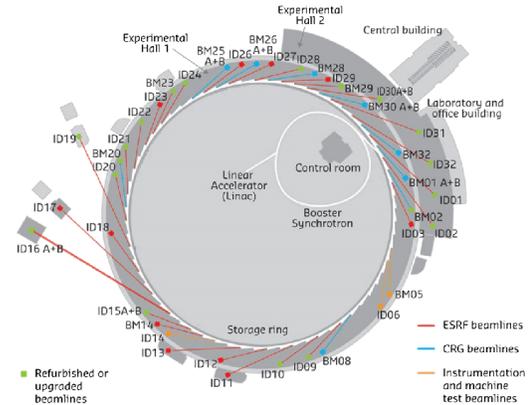


Figura 3.1: Se muestra el sincrotrón de Grenoble [14], así como un esquema de las partes por las que está compuesto [15].

En la cabina experimental se realiza el montaje del experimento que se desea realizar (difracción de rayos X, espectroscopía de absorción de rayos X, microscopía de rayos X...), con la muestra a estudiar al aire libre o en diferentes entornos: alta presión, alta o baja temperatura, campo magnético... La línea ID15B está dedicada a la determinación de las propiedades estructurales de los sólidos a altas presiones, utilizando difracción angular dispersiva con celdas de yunque de diamante. No obstante, en este caso el experimento se realizó a presión ambiente. Algunos de los aspectos técnicos más importantes de esta línea, mostrada en la Figura 3.2, son: no dispone de difractómetro, la longitud de onda es sintonizable y la empleada fue  $\lambda = 0,4100\text{\AA}$ , y el tamaño del haz oscila entre  $5.0 \times 5.0 \mu\text{m}^2 \leq H \times V \leq 30.0 \times 30.0 \mu\text{m}^2$  de área. El detector empleado fue un EIGER2 X 9M CdTe (340x370 mm), con un gran área de detección, pudiendo abarcar así más información en una sola medida. El sensor es de telurio de cadmio, material semiconductor muy eficiente en la detección de rayos X de alta energía; y su panel de detección es plano, facilitando la captura de imágenes de alta resolución y la recopilación de datos con alta precisión [13]. La geometría experimental empleada en nuestro caso sigue el esquema de la Figura 2.4, donde la muestra sólo se rotó de  $-32^\circ$  a  $32^\circ$  en el ángulo  $\omega$ .

En la Figura 3.3 se puede apreciar cómo se restringe el acceso al espacio recíproco al utilizar una celda de yunque de diamante, que contiene el monocristal, objeto de estudio. De esta manera, se tiene una superficie toroidal como el área máxima accesible en dicho espacio, conteniendo la máxima información aquellos planos paralelos al eje del monocristal, y conteniendo la mínima el plano perpendicular a este eje [10].

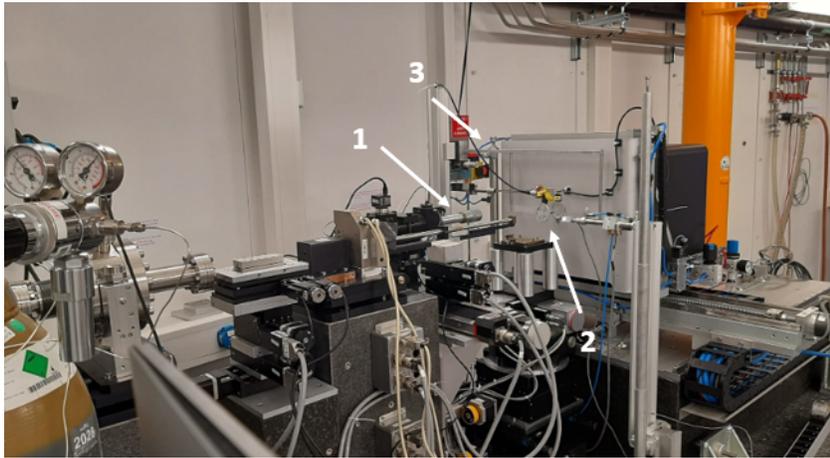


Figura 3.2: Dispositivo experimental de la línea ID15B, donde 1) es el tubo protector del haz de rayos X y colimador, 2) punto donde se coloca el monocristal y 3) es el detector de área, que aparece protegido por un panel de aluminio. [13].

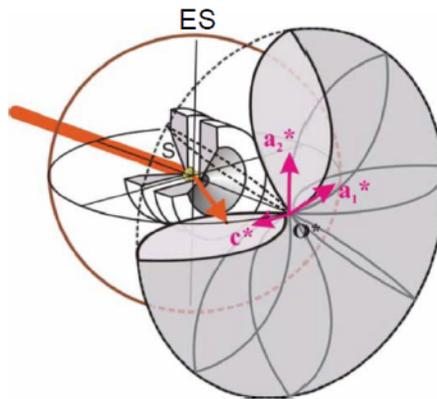


Figura 3.3: Esquema del acceso toroidal al espacio recíproco en la celda de diamante. [10]

### 3.1.2. Difractómetro de monocristal

El modo de operar de cualquier difractómetro de monocristal consiste en situar el cristal y el detector en las orientaciones angulares correctas para que las reflexiones producidas puedan ser medidas. Además, los movimientos del cristal y detector deben estar mecánicamente vinculados de forma muy precisa, para que geoméricamente puedan verificar las leyes de difracción para cada punto de la red recíproca del cristal.

Por este motivo se utiliza una geometría ecuatorial, en la que los haces difractados se miden en el plano definido por el haz incidente y el detector, como se muestra en la Figura 3.4 de la izquierda, donde el haz difractado podrá ser detectado por estar contenido en el plano ecuatorial, ya que  $P$  es un punto que verifica la condición de difracción [8].

El instrumento más utilizado para difracción de monocristal es el difratómetro de cuatro círculos, cuyo esquema se representa en la Figura 3.4. Este dispositivo consta, en primer lugar, de un círculo principal, que contiene a la muestra y la cabeza goniométrica, describiendo un ángulo  $\chi$  en torno

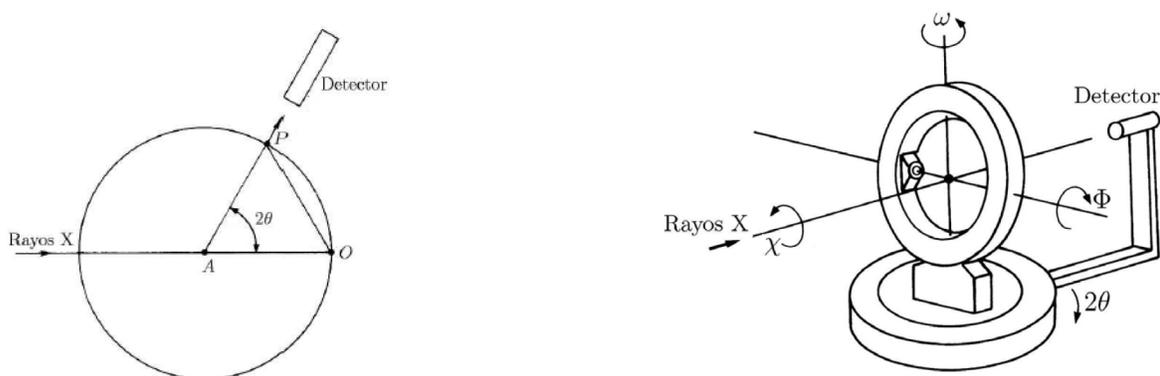


Figura 3.4: Geometría ecuatorial para difracción en monocristal (izquierda) y esquema de un difractor de cuatro círculos (derecha) [8].

al haz incidente. El ángulo  $\omega$  está definido en torno al eje perpendicular al plano ecuatorial, y por tanto, a los haces incidentes y difractados. El ángulo  $\phi$  se dispone en torno al eje perpendicular a estos dos últimos. Por lo tanto, el cristal gira  $\chi$  y  $\Phi$ , el sistema rota  $\omega$ , y la rotación del detector con respecto al haz incidente depende de  $2\theta$  [8]. De esta manera, el movimiento combinado de los tres círculos de la cuna es suficiente para imprimir a cualquier vector recíproco del cristal una orientación arbitraria en el espacio; y sólo se necesitan dos giros, más la correcta orientación del detector, para que un nudo de la red recíproca intersecte la esfera de Ewald en el plano ecuatorial del difractor. Asimismo, la velocidad de giro del detector ( $2\theta$ ) es el doble que la del cristal (ángulo  $\omega$ ).

Para poder testear la estructura que se resolvió a partir de los datos de la línea ID15B del ESRF, se han utilizado otros procedentes del difractor de un monocristal XCalibur, que dispone de una fuente de rayos X, goniómetro de geometría kappa y detector de área CCD tipo Onyx (165 mm) [32], mostrado en la Figura 3.5. En este caso se empleó un tubo de molibdeno, es decir, se utiliza un tubo de rayos X donde los electrones acelerados impactan sobre un ánodo de molibdeno, produciendo radiación de rayos X característica del Mo ( $K\alpha_1$ ), con  $\lambda = 0,7107\text{\AA}$ .

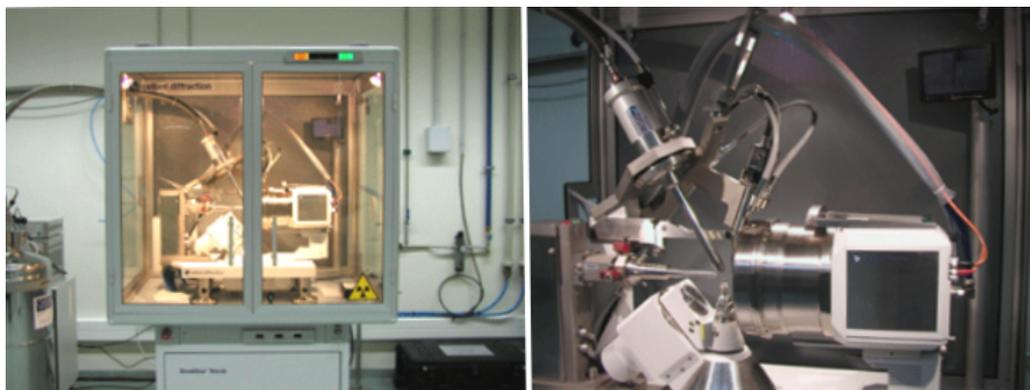


Figura 3.5: Difractor de monocristal XCalibur. [32]

## 3.2. Espectroscopía de absorción óptica

En este trabajo se ha estudiado el espectro de absorción óptica del compuesto  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ , para lo que se midió la absorbancia en función de la energía de la luz incidente en el rango deseado (en este caso Vis-IR), para poner de manifiesto las transiciones de CC del  $\text{Cu}^{2+}$ .

La intensidad de luz que atraviesa un material disminuye con respecto a la intensidad de luz incidente, debido a que parte de esa luz es absorbida por el material de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

$I_0$  hace referencia a la intensidad de la luz incidente,  $I$  a la transmitida,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, y  $x$  el espesor de la muestra. La expresión de la absorbancia que se puede determinar de forma experimental como  $A(\lambda) = \log I_0/I$ , a partir de la cual se puede definir el coeficiente de absorción:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{x(\text{cm})} \cdot 2,3 \quad (3.2)$$

Este coeficiente resulta de interés porque es independiente del espesor de la muestra, resultado útil para comparar distintos experimentos. En este caso, para medir la absorción óptica de la muestra en monocristal se empleó el dispositivo experimental Cary 6000i, un espectrofotómetro de doble haz (Figura 3.6). Este instrumento trabaja en un rango UV-Vis-NIR (175-1800 nm), mediante el uso lámparas de tungsteno y deuterio, un fotomultiplicador (UV-Vis) para amplificar señales más débiles y un detector InGaAs (NIR). El rango de absorbancias medidas se encuentra entre 0 y 8, y la resolución espectral puede llegar a ser de  $\Delta\lambda = 0,01$  nm.



Figura 3.6: Espectrofotómetro Cary 6000i, de Varian, presente en la Universidad de Cantabria.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Métodos de análisis

#### 4.1.1. Indexación y determinación del grupo espacial con datos de sincrotrón

Se ha realizado el análisis de las imágenes de difracción de rayos X de un monocristal de formiato de cobre (II) de guanidinio,  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ , a partir de datos tomados en el sincrotrón ESRF de línea ID15B. Para ello se ha empleado el software de *CrysAlis*, que relaciona las intensidades medidas en el sincrotrón con el espacio recíproco, proyectando en este las distintas localizaciones angulares y su posición de imagen, para finalmente indexar las reflexiones y asignar el grupo espacial de la estructura. Nuestro objetivo es la determinación de la estructura de nuestro cristal a partir de datos de difracción de rayos X con monocristal obtenidos mediante una medida en sincrotrón, procesando los datos con el software *CrysAlis* para poder ser refinados posteriormente con *ShelX*.

En el experimento analizado, cuyos datos fueron proporcionados, se obtuvieron 2238 reflexiones, medidas al rotar el ángulo del goniómetro,  $\omega$ , desde  $-32^\circ$  a  $32^\circ$ , con intervalos de  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ , tomando así 128 imágenes con el detector que miden las reflexiones que entran en condición de Bragg para cada posición de la muestra, con un tiempo de exposición de 1s. En la Figura 4.1 se observa una imagen tomada por el detector (el frame 63, en este caso), donde se aprecian con un color más brillante las reflexiones a estudiar. Asimismo, se conoce que la longitud de onda empleada fue de  $\lambda = 0,4100\text{\AA}$ , y la distancia entre la muestra y el detector fue  $d = 180.466$  mm, logrando una mayor resolución.

Una vez previsualizadas todas las imágenes se realizó la búsqueda de picos, donde *CrysAlis* identifica y localiza los picos en las imágenes del experimento, ya que detecta las intensidades de difracción y asigna posiciones en el espacio recíproco. Para ello, en la ventana de 'Peak Hunting' se seleccionó la opción de 'Traditional peak hunting' para poder cambiar los valores 'Threshold' y '7x7 average', especialmente importantes para reflexiones débiles y nítidas. Así se variaron los valores de umbral, y con ello, el valor mínimo de intensidad que ha de tener un pico para considerarlo válido; y un factor de suavizado, que calcula la intensidad media de un área de 7x7 píxeles alrededor de cada punto, corrigiendo la intensidad de los picos, para poder optimizar el procesamiento de los datos [21]. Se estableció de partida un valor 'Threshold'=100 y '7x7 average'=20.

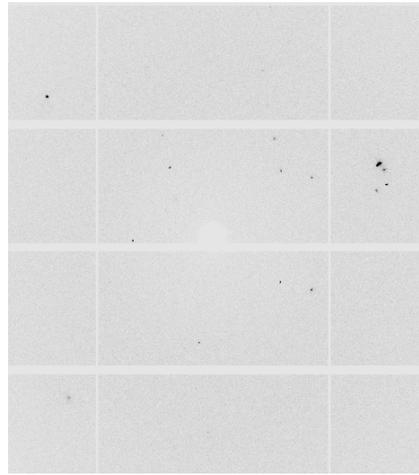


Figura 4.1: Representación de uno de los frames tomados por el detector para una posición determinada de la muestra, con las reflexiones correspondientes.

A continuación, se empleó la herramienta de ‘Ewald sphere explorer’ para observar los datos en el espacio recíproco, que muestra la red de la celda unidad superpuesta. Se limpiaron manualmente las reflexiones que salen fuera de la celda propuesta, pudiendo pertenecer a reflexiones de los diamantes monocristalinos que encapsulan la muestra. Para ello, se orientó la red a lo largo de los ejes  $a^*$ ,  $b^*$  o  $c^*$ , respectivamente, y se fueron eliminando reflexiones que no encajaran, con ayuda de la herramienta ‘Lattice-it’, que permite seleccionar picos de red que aparecen en líneas paralelas uniformemente espaciadas [21]. Se puede apreciar en la Figura 4.2 la limpieza realizada, donde se muestra la red de la celda unidad orientada en las tres direcciones  $a^*$ ,  $b^*$  o  $c^*$ , siendo las reflexiones rojas las eliminadas. Se observa que donde menos reflexiones hay es en la dirección  $a^*$ , demostrando que el cristal estuvo orientado en esa dirección durante las medidas, lo que se conoce por la configuración experimental utilizada, ya que se obtiene la máxima información en los planos paralelos al eje del monocristal [10].

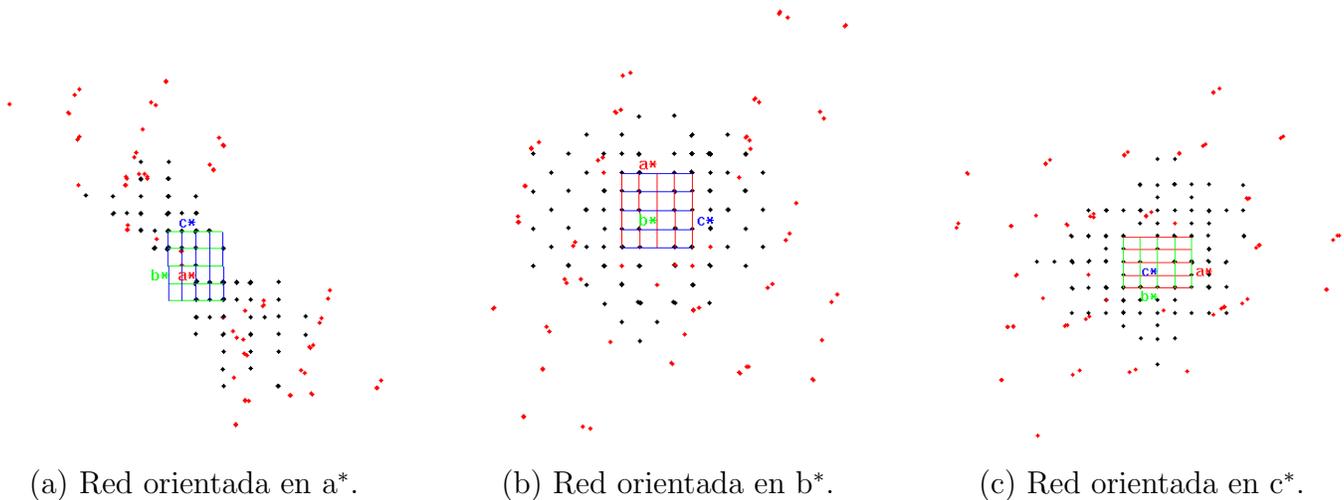


Figura 4.2: Procedimiento de limpieza de las reflexiones realizada sobre la estructura. Las reflexiones marcadas en rojo son las eliminadas.

En la Figura 4.3 se muestra la lista de los  $hkl$  encontrados, acompañados de su posición  $x, y, z$

dentro de cada frame, de la distancia interplanar  $d$ , de la intensidad y de una etiqueta que muestra si las reflexiones están indexadas ( $i$ ) o si son erróneas con los índices no enteros ( $wis$ ), así como el grupo en el que se han subdividido las reflexiones a la hora de la limpieza de estas en la esfera de Ewald. De esta manera, se pudieron eliminar aquellas reflexiones no indexadas, seleccionando únicamente las indexadas y con los índices enteros.

number	h	k	l	x	y	z	d	intensity	flag	prof pts
1	-3	0	1	-0.01217	-0.04548	0.15919	2.46973	214	i gl	1
2	-6	2	2	-0.05841	-0.18175	0.23202	1.36456	497	i gl	1
3+	-3.498	1.511	1.488	-0.05687	-0.12650	0.11633	2.26492	441	wis g2	1
4+	-3.452	8.724	0.546	-0.12115	-0.44490	-0.19453	0.81925	165223	wis g2	1
5+	-3.426	8.667	0.556	-0.12113	-0.44217	-0.19361	0.82395	152162	wis g2	1
6	2	0	-1	0.02675	0.03467	-0.10255	3.67673	1759	i gl	1
7	0	4	0	-0.06439	-0.18444	-0.17702	1.55519	462	i gl	1
8	-3	6	1	-0.10928	-0.32146	-0.10485	1.15382	207	i gl	1
9+	-5.390	6.075	1.803	-0.12067	-0.36057	0.01915	1.07693	129678	wis g2	1
10+	-5.359	6.037	1.801	-0.12039	-0.35948	0.01906	1.08282	168524	wis g2	1
11	-6	3	2	-0.07354	-0.22842	0.18760	1.34607	402	i gl	1
12	-2	2	1	-0.05894	-0.12674	0.01432	2.91792	8721	i gl	1
13+	-5.655	6.029	1.818	-0.11701	-0.36137	0.03623	1.07452	127241	wis g2	1
14+	-5.698	6.065	1.820	-0.11725	-0.36339	0.03650	1.06887	90007	wis g2	1
15	-6	4	2	-0.08970	-0.27415	0.14382	1.27206	593	i gl	1
16	0	3	0	-0.04731	-0.13871	-0.13260	2.07446	2164	i gl	1
17	-3	5	1	-0.09352	-0.27520	-0.06068	1.38083	352	i gl	1
18	-8	5	2	-0.07619	-0.34125	0.21401	1.00013	100	i gl	1
19	0	3	0	-0.04621	-0.13927	-0.13215	2.07627	570	i gl	1
20	0	2	0	-0.03247	-0.09218	-0.08821	3.11419	9659	i gl	1
21	-3	1	1	-0.02903	-0.09091	0.11588	2.73127	4686	i gl	1
22+	-6.242	1.015	1.337	-0.00238	-0.12964	0.29736	1.26388	15684	wis g2	1
23	0	2	0	-0.03164	-0.09244	-0.08839	3.11190	13671	i gl	1

Figura 4.3: Editor de la tabla de picos con los valores obtenidos para el cristal.

En la Figura 4.4 se ha representado la imagen de precesión a partir de los datos de difracción, utilizando la rutina *Unwarping*, que permite crear imágenes bidimensionales del espacio recíproco de la estructura como capas específicas de la red recíproca ( $hk0$ ,  $h0k$ ,  $0kl$ ) [21]. En este caso, se han representado los vectores de las capas  $[1\ 0\ 0]$  y  $[0\ 1\ 0]$ .

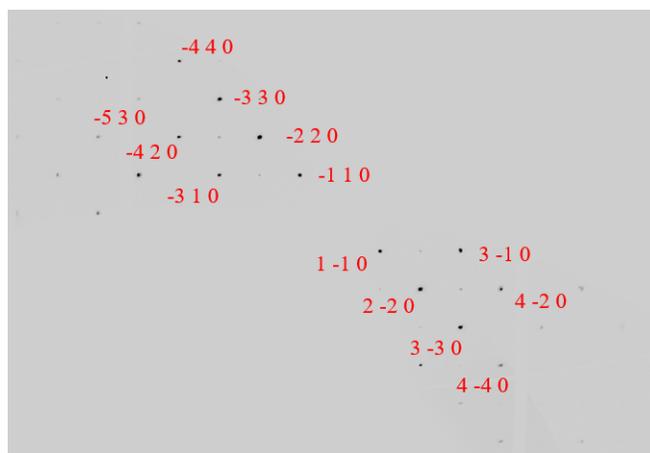


Figura 4.4: Representación de las capas del espacio recíproco correspondientes a los vectores  $[1\ 0\ 0]$  y  $[0\ 1\ 0]$ , mostrando las reflexiones medidas, así como la identificación de un par de estas familias.

Después, se inspeccionaron todas las posibles soluciones de indexación y el programa sugirió la más adecuada para el caso, obteniendo como resultado los siguientes valores de parámetros de red:  $a=8.565(4)\text{ \AA}$ ,  $b=9.064(3)\text{ \AA}$ ,  $c=11.349(6)\text{ \AA}$ ; los ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , así como el volumen de la celda unidad  $V=884.5(6)\text{ \AA}^3$ , que corresponden a un sistema cristalino ortorrómbico. Los valores de los parámetros de celda obtenidos para este cristal están de acuerdo con los valores publicados a

partir de datos de difractómetro [1]. Como se puede apreciar en la Tabla 4.1, los valores presentan una discrepancia del 0.5 % en  $a$ , 0.3 % en  $b$  y 0.006 % en  $c$ .

Tabla 4.1: Comparación entre los valores de los parámetros de celda del cristal obtenidos y los publicados en [1].

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
Obtenidos	8.565(4)	9.064(3)	11.349(6)
Publicados	8.5212(3)	9.0321(3)	11.3497(4)

A continuación se procedió a integrar las reflexiones seleccionadas mediante la rutina *proffit*, para acceder a la herramienta de ajuste de pico profesional. El primer paso fue el ajuste de la matriz de orientación ( $UB$ ) para la reducción de los datos, donde se desactivó el filtro de extinciones de la red  $P$ , ya que se asumió que inicialmente no se sabía si es centrada en  $A$ ,  $B$  o  $C$ , y sino, se podrían eliminar reflexiones reales. Se seleccionó la opción de reducción normal de datos ( $hkl$ ), entre otras opciones propuestas para estructuras incommensurables por si tuvieran reflexiones satélite. El segundo paso fue revisar la lista de ejecución experimental, donde se muestran las condiciones en las que se realizan las medidas, ya explicadas. El tercer paso consistió en estudiar algunos parámetros básicos, donde se activó la selección automática de la predicción óptima según la ejecución, siendo el propio software quien utiliza la matriz de orientación refinada para ello, ya que esta matriz permite predecir todas las posibles posiciones de la reflexión. Además, se permitió al programa analizar los pares de Friedel, para poder restringir el área que el programa busca para la reflexión: se cambió el ángulo DAC a  $32^\circ$ , por ser ese el ángulo de apertura de la celda en el que se encuentra la muestra.

El cuarto paso trató de evaluar el fondo, ya que una buena sustracción de este es esencial para la evaluación precisa de las intensidades integradas. Para ello, se modificó el valor  $Re=14$  (rango de evaluación), que es el número de frames que se usan para promediar el fondo, así como el  $Fr=15$  (frecuencia de repetición), que es el número de frames en los que se repite la determinación del fondo. También se puede modificar el rango del frame, es decir, el número de frames adyacentes que se utilizarán para el cálculo de fondo, cuyo valor debe ser impar (3 en este caso), resultando el fondo evaluado por el algoritmo en una combinación de fondo local y promedio, como se aprecia en la Figura 4.5.

El quinto paso consistió en el tratamiento de los valores atípicos (outliers), ya que se dispone de más datos únicos que los necesarios para la determinación de la estructura. Por lo tanto, se activó el rechazo de dichos outliers, pudiendo así identificar el grupo Laue ( $mmm$ ), para la comparación de consistencia interna, es decir, la coherencia y fiabilidad de estos datos. A veces esta opción es contraproducente para muestras complicadas, ya que elimina muchas reflexiones de la tabla de picos, pudiendo ser estas reales y deberse a la existencia de defectos en la muestra. Es por esto por lo que se realizó la prueba seleccionando ambas opciones.

El sexto y último paso del algoritmo fue especificar la forma del archivo de salida, la lista de  $hkl$ , así como activar el intento de determinación del grupo espacial y el análisis de la completitud (proporción de datos de difracción recolectados en comparación con el total de datos posibles). También, se introdujo la fórmula ‘C4 H9 N3 O6 Cu’ con  $Z=4$  y  $\mu=1.11364 \text{ cm}^{-1}$ , que es el coeficiente de absorción lineal de los rayos X por el material cristalino, calculado a partir de la interpolación de la

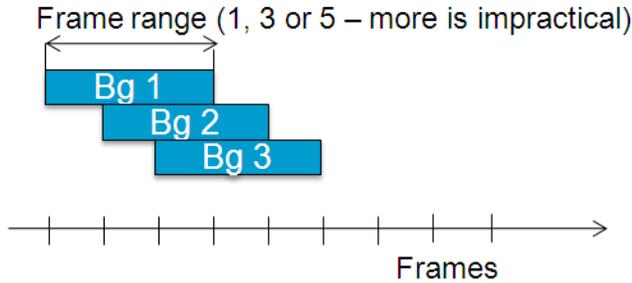


Figura 4.5: Esquema del rango del frame escogido para calcular el ‘Smart background’. [21]

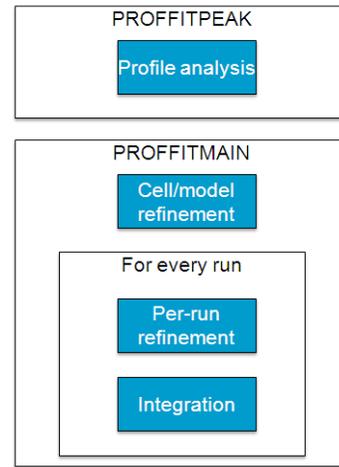


Figura 4.6: Esquema del algoritmo que sigue el software en reducción de datos con el modelo utilizado. [21]

gráfica del NIST (National Institute of Standards and Technology) [33]. Con todo esto, el programa va buscando dónde están las reflexiones e indica dónde deberían aparecer otras, devolviendo asimismo un archivo \*.ins, necesario para la posterior resolución de la estructura cristalina y refinamiento con programas como ShelX. Además proporciona el archivo \*.hkl correspondiente, que contiene todas las intensidades con sus valores  $hkl$  y sus factores de estructura al cuadrado.

En la Figura 4.6 se muestra el algoritmo que sigue el programa *CrysAlis* al ejecutar este comando ‘dc proffit’ explicado, siendo este un proceso estructurado para la reducción de datos en cristalografía, que comienza con el análisis de perfiles de difracción (proffitpeak) y continúa con el refinamiento de la celda y el modelo estructural, así como el refinamiento e integración específicos para cada conjunto de datos (proffitmain). Este flujo de trabajo asegura que los datos de difracción se procesen y refinen de manera meticulosa para obtener resultados precisos y fiables sobre la estructura cristalina del material en estudio.

Finalmente, el programa proporcionó una serie de resultados adicionales, como la reducción de datos del archivo de contenidos (Figura 4.7), donde se muestran parámetros experimentales, refinamientos iniciales de los parámetros de malla y ángulos, y la matriz de orientación  $UB$ . Por otro lado, se mostraron los datos listos para el análisis estructural ya procesados y refinados, con los archivos de salida mencionados (\*.ins, \*.hkl) y el grupo espacial asignado.

El valor de  $R_{int}$  se define como:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2} \quad (4.1)$$

Este parámetro proporciona una idea sobre la calidad de los datos analizados, y se determina durante el proceso de integración de intensidades de reflexiones simétricamente equivalentes, midiendo así la consistencia entre las intensidades observadas de las reflexiones que son equivalentes por simetría. En este caso, se obtuvo un valor  $R_{int} = 7,7\%$ , lo que resulta bastante aceptable, motivando

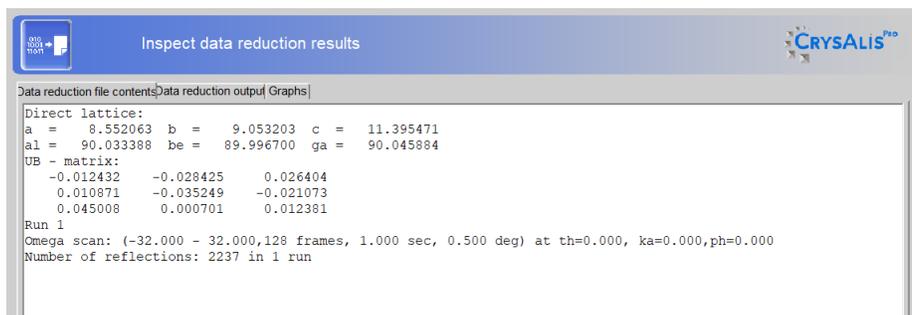


Figura 4.7: Resultados de la reducción de datos del archivo de contenidos.

su posterior resolución y refinamiento.

En la Tabla 4.2 se muestran las violaciones de las extinciones sistemáticas encontradas para cada tipo de red de Bravais con diferentes centrados. Como se observa, la red primitiva  $P$  es la única estructura propuesta que no tiene extinciones con una intensidad  $I > 3\sigma$ .

Tabla 4.2: Violaciones de las extinciones sistemáticas encontradas con una  $I > 3\sigma$  para cada tipo de sistema cristalino.

	P	A	B	C	I	F
N ( $I > 3\sigma$ )	0	173	175	168	258	228

En la Tabla 4.3 se muestran las violaciones de las extinciones encontradas para determinar el grupo espacial, incluyendo el número de excepciones con intensidad  $I > 3\sigma$  para cada elemento de simetría en cada eje. Cabe destacar que a lo largo del eje  $a$  se contemplan como posibilidades el eje helicoidal de simetría  $2_1$  y el plano  $n$ ; a lo largo del eje  $b$  el eje helicoidal  $2_1$  y el plano  $a$ ; y a lo largo del eje  $c$  únicamente el helicoidal  $2_1$ , dado que no existe ninguna violación para esos casos. Combinando estas opciones se llega a que las posibles soluciones del grupo espacial son:  $P2_12_12_1$  (19),  $P2_1a2_1$  ( $\bar{A}$ ),  $Pn2_12_1$  ( $\bar{A}$ ),  $Pna2_1$  (33), [18]. Dos de ellas no existen ya que no se corresponden con ninguno de los 230 grupos espaciales existentes, y por lo tanto, se reducen estas opciones a  $P2_12_12_1$  (19) y  $Pna2_1$  (33). En el siguiente apartado se verá que al resolver la estructura con ShelXT nos propone únicamente el  $Pna2_1$  (33) entre dichas opciones, verificando la hipótesis inicial y el resultado esperado de grupo espacial.

Tabla 4.3: Violaciones de las extinciones sistemáticas encontradas con una  $I > 3\sigma$  para determinar el grupo espacial, indicándolas para cada elemento de simetría de cada eje.

	eje $a$				eje $b$				eje $c$			
	$2_1$	$b$	$c$	$n$	$2_1$	$a$	$c$	$n$	$2_1$	$a$	$b$	$n$
N ( $I > 3\sigma$ )	0	52	22	0	0	0	1	1	0	26	29	21

Igualmente, a partir de los resultados dados por el programa se pudieron representar el cuadrado del factor de estructura y el parámetro  $R_{int}$  en función de la resolución ( $\text{\AA}$ ) (Figura 4.8). Cabe

destacar que la resolución indica la capacidad de distinguir detalles finos, en Amstrongs, expresando la distancia mínima entre dos puntos en la red cristalina que aún pueden ser distinguidos como entidades separadas, donde un menor valor de resolución indica una mayor capacidad para discernir detalles finos en la estructura cristalina [41]. De esta manera, dicha representación muestra que cuanto mayor resolución se pretenda obtener, menor será la intensidad de las reflexiones medidas, como cabe esperar, ya que existe una mayor dificultad para detectar estas reflexiones. Como consecuencia, se obtendrán pocas reflexiones que cumplan el requisito  $F_0 > 4\sigma$ ; y esta reducción en la cantidad de reflexiones válidas incrementa el índice de discrepancia  $R_{int}$ .

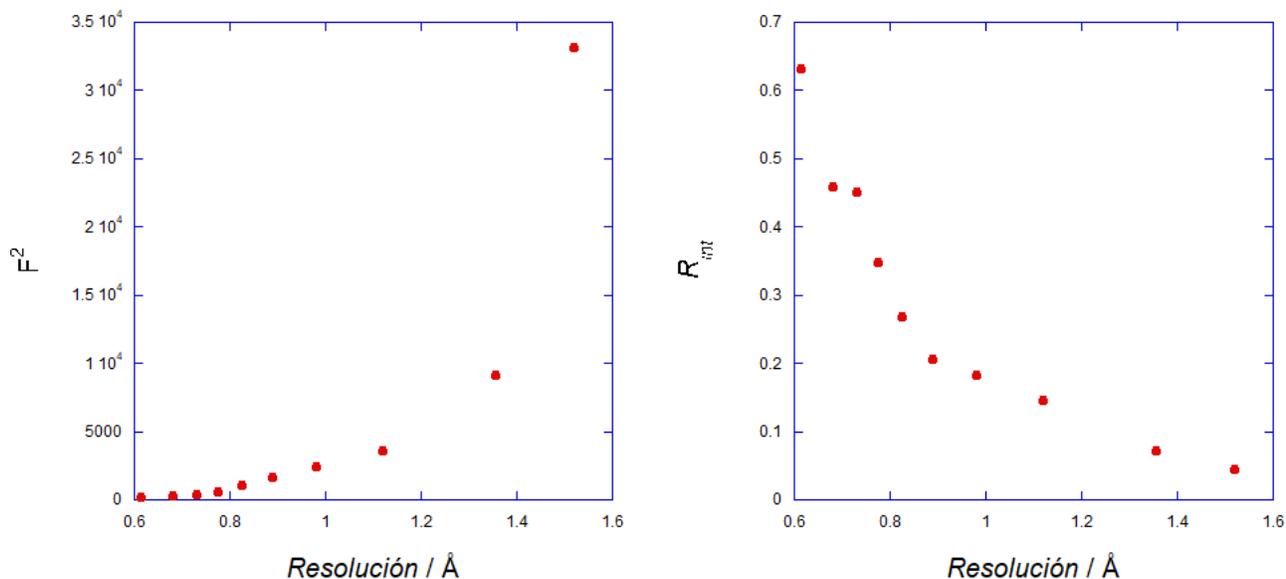


Figura 4.8: Representación del cuadrado del factor de estructura,  $F^2$ , y del parámetro  $R_{int}$  en función de la resolución (Å).

También CrysAlis aporta información adicional del proceso realizado, a través de la variación de diversas magnitudes a lo largo de los diferentes frames, como la corrección de escala aplicada (Figura 4.9), donde la línea roja debería estar idealmente lo más cerca posible a 1.0, indicando una uniformidad en el factor del peso, y por tanto, una consistencia en la calidad de los datos. Además, se puede obtener el índice  $R_{int}$  para cada frame como se muestra en la Figura 4.10, que representa la calidad de los datos en términos de redundancia, donde se trata de obtener el menor índice posible. Cabe destacar que la corrección de escala ha sido aplicada de manera efectiva. Sin embargo, hay fotogramas donde la calidad de datos no es tan alta por el valor de su  $R_{int}$ , como es el frame 20, que ha medido reflexiones con intensidades poco consistentes y resulta descartable. Esto se puede deber a posibles problemas en la recolección de datos, movimientos del cristal, fluctuaciones de la intensidad... En este sentido, es necesario destacar la importancia de la orientación de la muestra, tratándose de una gran limitación en la difracción de monocristal, ya que los posibles planos de rotura o exfoliación que presentan la mayoría de ellas obligan a orientarla adecuadamente para mantener la calidad cristalina y maximizar las reflexiones [22].

En resumen, teniendo en cuenta las reflexiones localizadas, el fondo, la forma de las reflexiones, y otros parámetros analizados, se realizó la integración para obtener las intensidades, además de calcular el valor de factor de estructura  $F_0^2$  para cada conjunto de índices  $hkl$  (ver fragmento de la

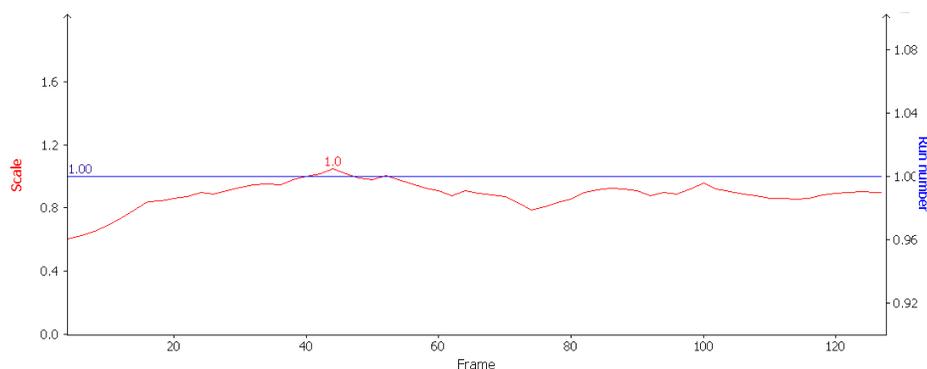


Figura 4.9: Representación gráfica de la corrección de escala aplicada a lo largo de los diferentes frames.

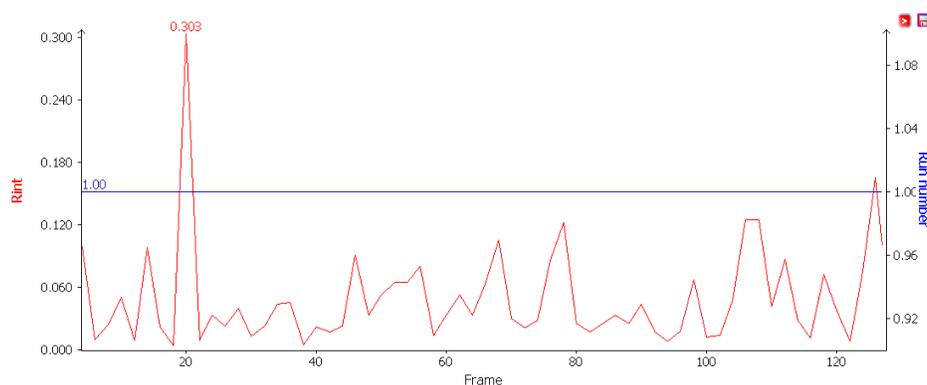


Figura 4.10: Representación gráfica del índice  $R_{int}$  a lo largo de los diferentes frames.

lista \*.hkl que devuelve *CrysAlis* en la Figura 4.11). A su vez, se asignó el grupo espacial a partir de la comparación estadística de las reflexiones aportadas limpias con las ofrecidas por el software, teniendo en cuenta los elementos de simetría para cada eje, es decir, con las extinciones sistemáticas presentes en la lista de *hkl*, explicadas en la sección 2.2. Y este grupo espacial, así como sus parámetros de malla vienen definidos en el archivo \*.ins, recogido en la Figura 4.11.

```

0 -1 -3 90269.4 7831.89 1
0 1 1 1876.64 169.015 1
0 1 2 3.89665 28.5341 1
0 1 3 92232.5 8003.25 1
0 -2 -5 -86.6681 81.6856 1
0 -2 -4 88543.4 7687.54 1
0 -2 -3 3.14091 50.1157 1
0 2 1 -20.3136 34.7436 1
0 2 2 519.618 71.0191 1
0 2 3 -17.2852 43.9713 1
0 2 4 110454. 9588.37 1
0 2 5 -15.8541 93.8226 1
0 -3 -7 7527.39 692.518 1
0 -3 -6 54.8472 110.161 1
0 -3 -5 22401.1 1966.60 1
0 -3 -4 93.2779 95.3608 1
0 -3 -3 357.165 82.7315 1

```

```

TITL 0005_tania5(nc) in Pna2(1)
REM Pna2(1) (#33 in standard setting)
CELL 0.41000 8.549843 9.060103 11.395874 90.0000 90.0686 90.0000
ZERR 4.00 0.000969 0.000795 0.001670 0.0000 0.0103 0.0000
LATT -1
SYMM -x,-y, z+1/2
SYMM x+1/2,-y+1/2, z
SYMM -x+1/2, y+1/2, z+1/2
SFAC C H N O Cu
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
TREF
HKLF 4
END

```

Figura 4.11: Fragmento de la lista \*.hkl a la izquierda, y el archivo \*.ins a la derecha, devueltos por *CrysAlis* al finalizar el proceso de integración.

## 4.1.2. Determinación de la estructura y refinamiento estructural

### Método directo

Llegados a este punto, se procedió a la resolución estructural mediante el método directo, especialmente interesante para sistemas de átomos poco pesados, como es el caso del cristal estudiado, ya que están presentes átomos de C, N, O e H. Con los archivos obtenidos de *CrysAlis* (\*.ins y \*.hkl) como datos de entrada, se obtuvo la estructura del monocristal y se realizó su refinamiento, gracias a los programas ShelXT y ShelXL, respectivamente, de la suite WinGX. El flujo de datos en el paquete ShelX sigue el procedimiento de la Figura 4.12, donde el programa ShelXT interpreta los datos de los archivos \*.ins y \*.hkl y determina un modelo inicial de la estructura en un archivo \*.res siguiendo el método directo. Seguidamente, con el programa ShelXL se modifica el modelo inicial propuesto, refinando iterativamente para mejorar la precisión de las posiciones atómicas y otros parámetros asociados, devolviendo varios archivos de salida \*.lst, \*.cif... [23]

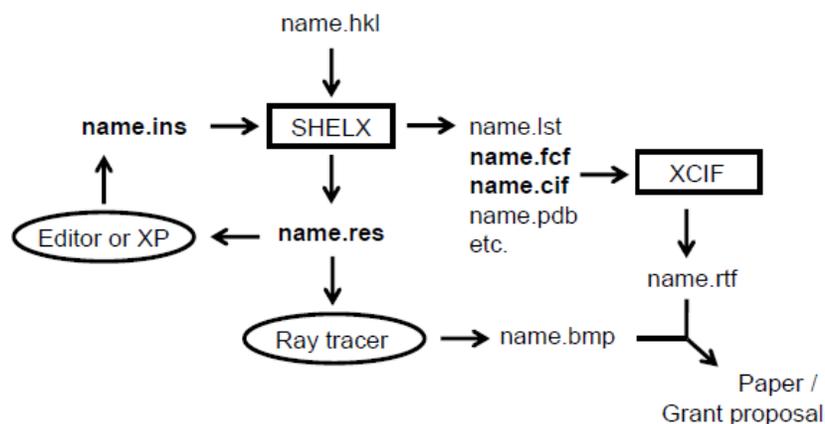


Figura 4.12: Esquema del proceso que sigue el paquete ShelX para tratar el flujo de datos. [24]

Otro programa que podría haberse empleado alternativamente para la resolución estructural es el ShelXS, en el que se emplean métodos directos y de Patterson, en lugar de métodos de densidad electrónica directa. Este programa requiere una mayor intervención manual, ralentizando el proceso y resultando menos eficaz en la determinación estructural.

Por ello, se resolvió la estructura con ShelXT, el cual propuso inicialmente las soluciones recogidas en la Figura 4.13. Entre las opciones, se seleccionó el grupo  $Pna2_1$ , habiendo introducido previamente el grupo Laue correspondiente. Se eligió ese grupo espacial por ser el que presenta un valor del factor de calidad  $R1$  más bajo y por ser el único que no implica un cambio de ejes, coincidiendo también con el análisis de extinciones sistemáticas realizado con *CrysAlis* (Tabla 4.3). El valor  $R1$  es un índice de calidad crucial para determinar cuán preciso es nuestro modelo al dar cuenta de los datos, comparando la concordancia entre los datos experimentales observados y los datos calculados a partir del modelo estructural refinado. Dicha magnitud viene definida por la siguiente expresión:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (4.2)$$

Donde  $|F_0|$  son las amplitudes de los factores de estructura observados y  $|F_c|$  de los calculados por el software a partir del modelo [24]. De esta manera, se busca encontrar aquella solución que posea el valor  $R1$  más cercano posible a 0 %, siendo aceptable hasta un 10 %.

R1	Rweak	Alpha	orientation	Space Group	Flack_x	Solution	Formula
0.284	0.086	0.101	a'=-a, b'=c, c'=b	Pnma		shelxt_a	C9 O6 Cu
0.227	0.013	0.082	as input	Pna2(1)	0.39	shelxt_b	C7 N O5 Cu
0.311	0.290	0.101	a'=-a, b'=c, c'=b	Pmna		shelxt_c	C7 N3 O4 Cu
0.334	0.100	0.097	a'=c, b'=a, c'=b	Pmma		shelxt_d	C15 N2 O7 Cu2
0.335	0.340	0.096	a'=c, b'=a, c'=b	Pnna		shelxt_e	C8 N2 O2 Cu

Figura 4.13: Soluciones propuestas por ShelXT al interpretar el archivo \*.ins.

A partir de nuestros datos de entrada, el programa proporciona un  $R1 = 22,7\%$  para el grupo espacial  $Pna2_1$ , lo que indica que el modelo estructural probablemente sea mejorable, por lo que queda trabajo de refinamiento por hacer, de forma que se pueda disminuir el parámetro hasta valores aceptables. Este valor se debe a que ShelXT no siempre identifica todas las densidades electrónicas correctamente ni las asigna al elemento adecuado. Sin embargo, la salida permite su posterior refinamiento, sugiriendo nuevas coordenadas posibles para los huecos de carga que se encuentran en la estructura resuelta sin refinar.

Uno de los archivos de salida del programa es el \*.res mostrado en el Apéndice C, donde vienen especificados todos los elementos con sus correspondientes posiciones atómicas asignadas, así como su densidad electrónica, presente en la última columna. Cabe esperar que el cobre sea el elemento que mayor densidad aporte, teniendo el oxígeno, nitrógeno y carbono un valor parecido, dado su similar número atómico. De esta manera, al analizar los resultados recogidos en el archivo se puede observar que se han asignado mal diferentes átomos, destacando una densidad electrónica bastante alta asignada al elemento O002, entre otros. En un experimento de difracción de RX es difícil distinguir entre C, N y O, por su similar valor de  $Z$ , de manera que en su refinamiento se ha recurrido a otras estructuras de contorno similares ya resueltas para distinguir los elementos una vez posicionados. En la Figura 4.14 se ha representado el archivo \*.res mencionado, tratándose de la solución sin refinar proporcionada por ShelXT.

A continuación, se empleó el programa ShelXL para el refinamiento de la estructura, el cual resulta necesario dado que las coordenadas no son del todo precisas, ya que los tipos de átomos de alguna molécula se han asignado incorrectamente y faltan detalles de la estructura. El archivo \*.res obtenido con ShelXT es sólo una interpretación de la función de densidad electrónica, no el resultado directo del experimento de difracción [24]. El primer \*.res obtenido por ShelXL se muestra en el apéndice C, donde el programa ha comparado las intensidades observadas con las calculadas minimizando sus diferencias con un método iterativo de mínimos cuadrados, para mejorar el ajuste a los datos experimentales. Esto ha generado el archivo citado con las coordenadas atómicas refinadas propuestas y con el cálculo de un conjunto de parámetros de discrepancia, como son  $R1$ ,  $wR2$  y GooF. El valor  $wR2$  (Weighted R-factor) es similar a  $R1$  pero ponderado, refiriéndose a valores de  $F_0^2$ , indicando la confianza que se tiene en cada reflexión individual, por lo que su valor será mayor que  $R1$ . La magnitud GooF (Goodness of Fit) también tiene en cuenta el número de reflexiones

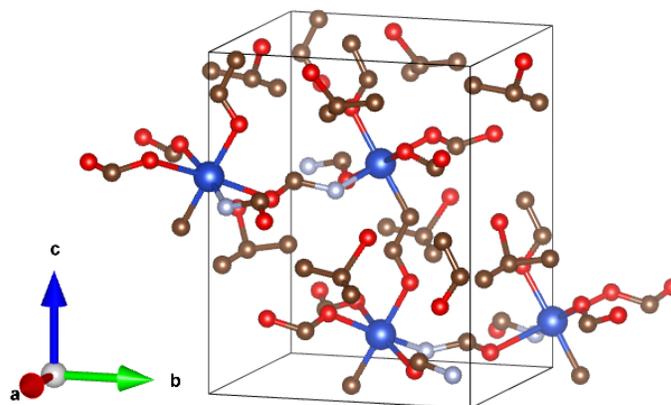


Figura 4.14: Estructura resuelta por ShelXT de la muestra sin refinamiento, con  $R1=0.227$ . Los átomos azules corresponden a los cobres, los rojos a los oxígenos, los marrones a los carbonos y los grises a los nitrógenos.

observadas  $n$  y el número de parámetros usados en el refinamiento  $p$ , y un valor cercano a 1 indica un buen ajuste. La definición de ambos parámetros es la siguiente:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum(F_0^2)^2}} \quad (4.3)$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (4.4)$$

Asimismo, el programa ShelXL aporta tres valores de  $R1$ : el factor considerando aquellas reflexiones con relación señal-ruido alta ( $F_0 > 4\sigma F_0$ ), resultando buena indicación de la calidad del modelo para las reflexiones más confiables, lo que proporcionó  $R1=0.2144$  en este caso. El factor considerando todas las reflexiones (lo que resultará un valor mayor por incluir reflexiones muy débiles), fue  $R1=0.2758$ ; y el factor para las reflexiones únicas tras realizar la fusión de datos fue  $R1=0.2764$ , que incluye reflexiones débiles y equivalentes. Este archivo se ha representado en la Figura 4.15, donde se observa que no hay nitrógenos asignados, por lo que se requiere realizar un refinamiento posterior.

Para ello se han ido probando distintas posiciones propuestas por el programa, observando su forma y los valores de discrepancia, especialmente el  $R1$ , hasta encontrar las que mejor se ajustaban. Se han comparado las posiciones encontradas y los tipos de enlace presentes en la muestra  $[C(NH_2)_3]Cu(HCOO)_3$  con otras estructuras similares resueltas, destacando el papel del guanidinio  $C-(NH_2)_3$  y del formiato  $HCOO^-$ , presentes en otras estructuras tipo perovskitas con presencia de Mn, para poder identificar los átomos de N, O y C. Este resultado se muestra en el \*.res del Anexo C, y constituye el segundo paso del refinamiento. El resultado se ha representado en la Figura 4.16 ( $R1=0.2134$ ).

Además, una vez que se encontraron todos los átomos, a excepción de los hidrógenos, se refinaron los parámetros de desplazamiento atómico anisotrópicamente. En primer lugar, se realizó con el átomo del cobre, por ser el más pesado, obteniendo la estructura representada en la Figura 4.17,

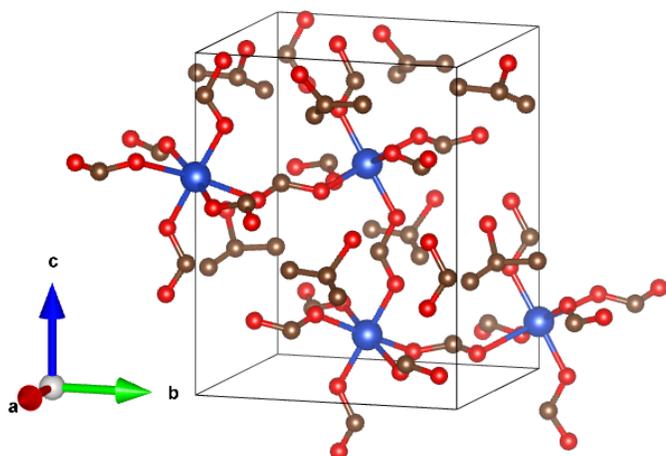


Figura 4.15: Estructura resuelta con un paso de refinamiento dado por ShelXL, con  $R1=0.2144$ . Los átomos azules corresponden a los Cu, los rojos a los O y los marrones a los C.

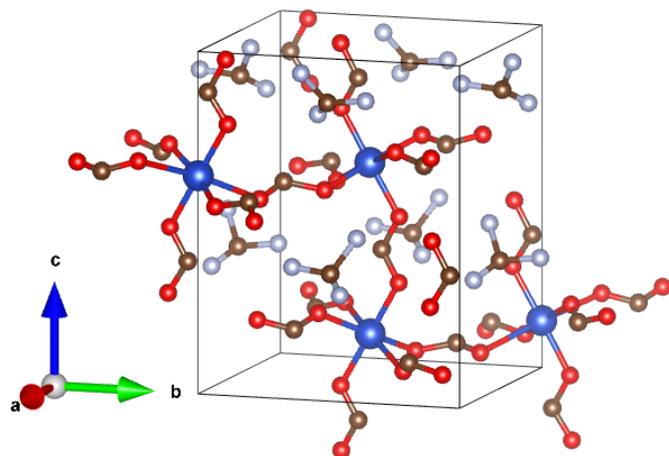


Figura 4.16: Estructura resuelta en el segundo paso de refinamiento, con  $R1=0.2134$ . Los átomos azules corresponden a los Cu, los rojos a los O, los marrones a los C y los grises a los N.

con  $R1=0.1488$ , y cuyo archivo \*.res viene recogido en el Anexo C y constituye el tercer paso del refinamiento. Este paso permite una descripción más detallada de cómo se deslocalizan los átomos dentro de la estructura cristalina, considerando que las vibraciones pueden ser diferentes en las diversas direcciones, en lugar de asumir que los átomos vibran de manera uniforme en todas las direcciones. Es por esto por lo que se representan como elipsoides en la figura en lugar de esferas, donde la forma y orientación de estos indican la magnitud y dirección de las vibraciones atómicas.

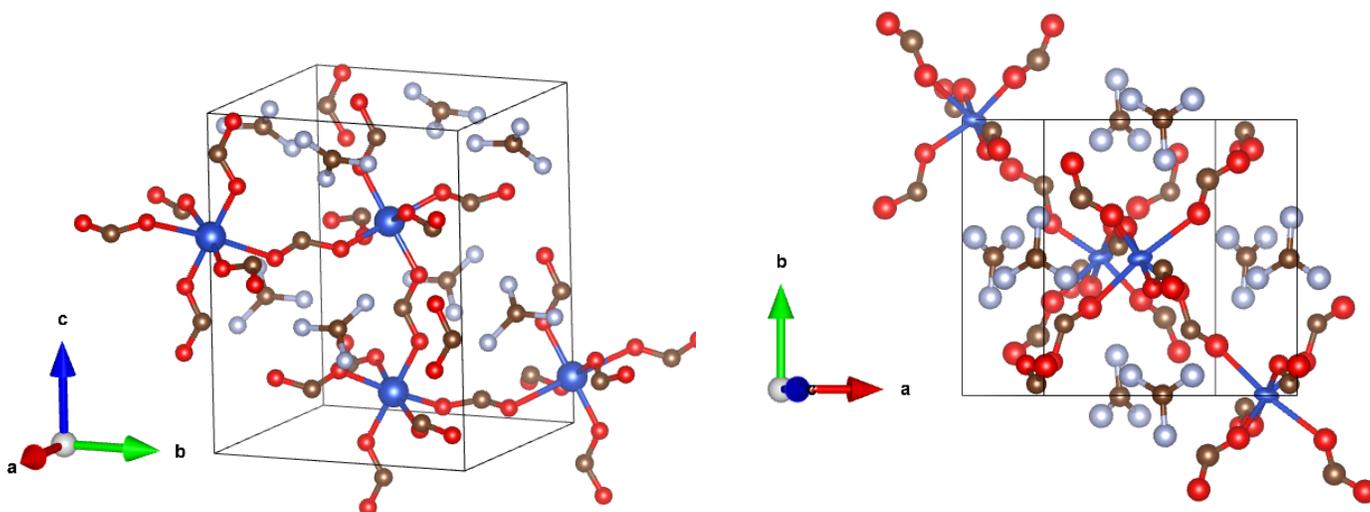


Figura 4.17: Estructura resuelta en el tercer paso de refinamiento, con  $R1=0.1488$ , al refinar anisótricamente los factores de desplazamiento del cobre. En la figura de la derecha se muestran los átomos como elipsoides de desplazamiento, mostrando su forma alargada en los átomos del cobre (átomos azules), los átomos rojos corresponden al oxígeno, los marrones al carbono y los grises al nitrógeno.

Asimismo, cabe destacar que se pudo aplicar el algoritmo iterativo de forma efectiva, reduciendo el factor  $R1$  de manera considerable, debido a que en todas las pruebas realizadas se cumple que hay más de 10 reflexiones independientes por cada parámetro de refinamiento, teniendo 2238 reflexiones, de las cuales 1696 son únicas. El cobre tiene un peso atómico mucho mayor que el resto de átomos, por lo que dispersa los rayos X de manera más eficaz y supone una mayor contribución al modelo estructural por su mayor desplazamiento térmico, mejorando la precisión del modelo su refinamiento. Es decir, refinar anisotrópicamente el cobre ayuda a entender mejor la geometría del cristal, dado su entorno químico complejo, por el poliedro de coordinación que forma.

Seguidamente, se refinaron anisotrópicamente el resto de elementos, consiguiendo la estructura de la Figura 4.18, con  $R1=0.1114$ , cuyo archivo \*.res viene descrito en el Anexo C como cuarto paso de refinamiento. Este paso ayuda a reducir las discrepancias y mejorar los parámetros refinados, ya que permite obtener una imagen más precisa del entorno estructural y del movimiento térmico de los átomos, pero resultando menos significativo que con el cobre, dado su menor peso atómico.

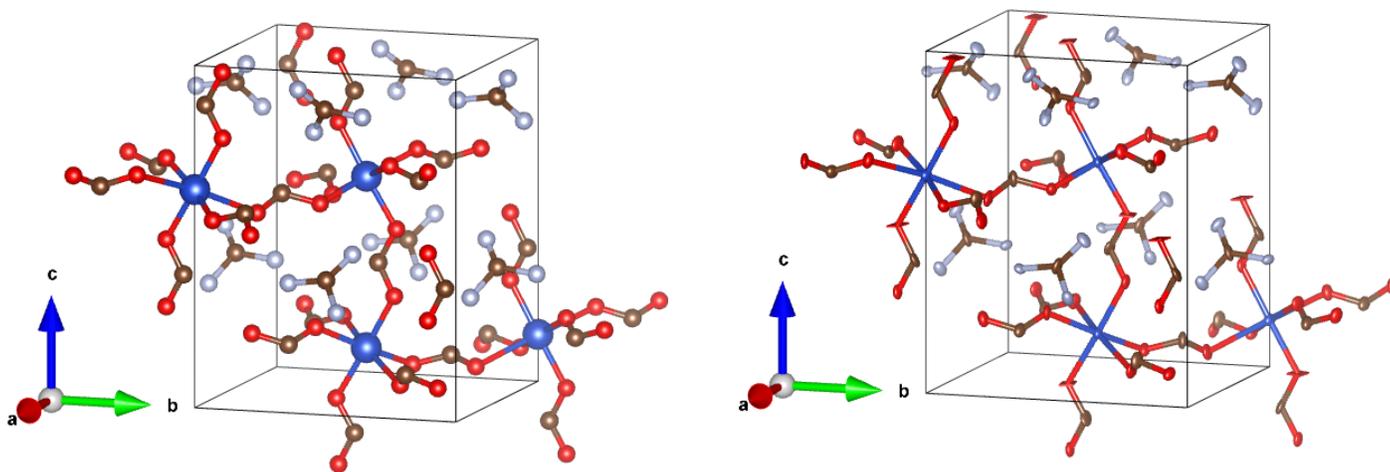


Figura 4.18: Estructura obtenida en el cuarto paso de refinamiento ( $R1=0.1114$ ), refinando anisotrópicamente los factores de desplazamiento del resto de elementos. Se muestran los átomos como elipsoides de desplazamiento (derecha). Los átomos azules corresponden al cobre, los rojos al oxígeno, los marrones al carbono y los grises al nitrógeno.

Finalmente, el último paso del refinamiento consistió en determinar las posiciones atómicas de los hidrógenos. Este proceso resulta complicado por el bajo número atómico del elemento, ya que sólo posee un electrón deslocalizado, siendo estos prácticamente invisibles ante los rayos X. Para ello, se empleó el modelo riding [23] en el algoritmo de ShelXL, donde se calculan geoméricamente dichas posiciones en función de los átomos pesados a los que están unidos, ya que se mueven juntos durante el refinamiento, reduciendo así la cantidad de parámetros libres que deben ajustarse. De esta manera, las posiciones relativas de los hidrógenos no se ajustan de forma independiente, sino que son fijas sus posiciones relativas respecto de los átomos pesados. Se empleó el comando ‘AFIX (mn)’, donde ‘m’ define la geometría inicial y ‘n’ las restricciones empleadas en el refinamiento.

A partir de otras estructuras de entorno similar ya resueltas, como  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  [1], y sabiendo que la muestra contiene cationes de guanidinio  $C-(NH_2)_3$ , se concluyó que había dos hidrógenos enlazados a cada nitrógeno. Se utilizó  $m=9$ , ya que es el valor ideal para el término  $X=NH_2^+$ . Así, el software ya implementa la distancia a la que espera encontrarlos a partir de ese

valor de  $m$ , situando los átomos de hidrógeno en el plano del sustituyente más cercano en el átomo  $X$ , que resulta ser el carbono en este caso [35]. Además, a partir de la composición de la muestra, se observa que posee formiato  $\text{HCOO}^-$ , de donde se extrae que se ha de posicionar un hidrógeno enlazado al carbono unido a dos oxígenos; y se hará para tres de los cuatro carbonos de la estructura, por ser  $X-(\text{HCOO})_3$ , estando el cuarto en el guanidinio. Por ello, se empleó  $m=4$ , valor adecuado para átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono en posiciones aromáticas C-H [35], donde es el propio software quien implementa la distancia a la que debe encontrar dichos hidrógenos en el refinamiento, siguiendo el modelo riding.

En ambos casos se empleó  $n=3$ , lo que hace que las coordenadas de los átomos de H no sean fijas y dependan de los átomos pesados, aplicando así el método de riding, donde los desplazamientos se aplican a las coordenadas de ambos átomos (H y el átomo pesado) [27]. Sin embargo, esto no se aplica al s.o.f (factor de ocupación) ni para el refinamiento anisotrópico, siendo estos independientes de las coordenadas de los átomos pesados. Otros valores de  $n$  permiten fijar las tres coordenadas ( $n=1$ ), o permiten que todas dependan de los átomos a los que están ligados ( $n=5$ ) [35], o combinaciones varias. Este paso dio lugar al archivo \*.res presente en el Apéndice C del quinto paso de refinamiento, representado en la Figura 4.19.

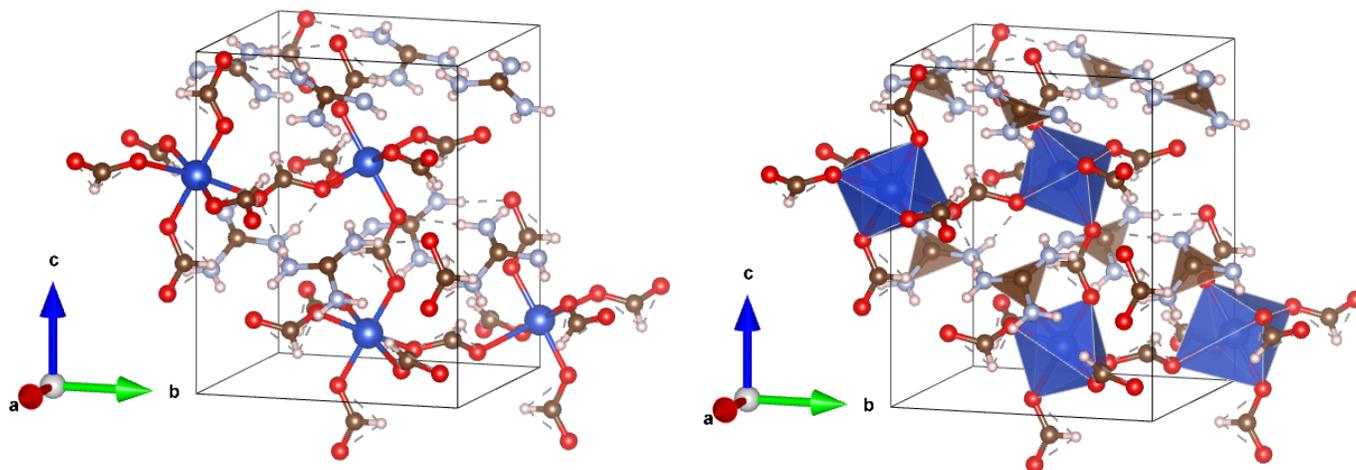


Figura 4.19: Estructura obtenida tras el quinto paso de refinamiento ( $R1=0.0872$ ) al añadir las posiciones de los hidrógenos con el comando ‘AFIX’. A la derecha se muestran los poliedros de coordinación Cu-O de la estructura. Los átomos azules corresponden al cobre, los rojos al oxígeno, los marrones al carbono, los grises al nitrógeno y los blancos al hidrógeno.

## 4.2. Análisis de la estructura resuelta

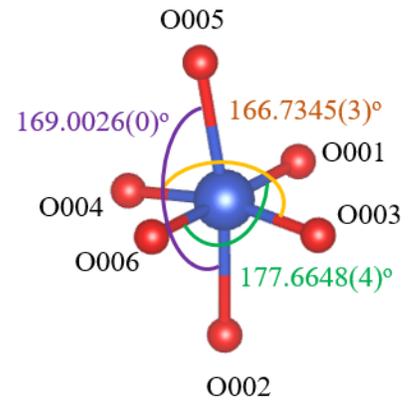
Una vez determinada y refinada la estructura de la muestra cristalina, se calcularon y analizaron las distancias de enlace entre los diferentes elementos, algunas de las cuales se recogen en la Tabla 4.4. Esto se realizó con ayuda del programa VESTA [25] [26], representando la estructura final recogida en la Figura 4.19.

Podemos comparar el resultado que hemos obtenido mediante los datos provenientes del uso de radiación sincrotrón con los resultados publicados anteriormente procedentes de un experimento

realizado en laboratorio en difractómetro equipado con un tubo de Mo. Asimismo, se han representado en la Figura 4.20 las distancias de enlace obtenidas en un estudio previo [1], frente a la distancias de la Tabla 4.4, observando si se cumple una relación de linealidad. La recta azul corresponde a  $y = x$ , indicando el lugar en el que deberían estar posicionados todos los datos, pudiendo apreciar su ligera dispersión respecto a esta. Se puede observar en general un mejor acuerdo en las distancias correspondientes a enlaces Cu-O (menor dispersión). Además, se muestra el poliedro de coordinación CuO<sub>6</sub> junto a la tabla, indicando el nombre de cada átomo y los ángulos que forman entre sí.

Tabla 4.4: Distancias de enlace, junto a su respectivo error, calculadas entre elementos de la muestra [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cu(HCOO)<sub>3</sub> tras su resolución y refinamiento a partir de los datos del sincrotrón.

A-B	$d(A-B) / \text{Å}$	A-B	$d(A-B) / \text{Å}$
Cu01-O001	1.9795(3)	C001-N001	1.34593(11)
Cu01-O002	2.39206(18)	C001-N002	1.32522(12)
Cu01-O003	1.96309(13)	C001-N003	1.27587(10)
Cu01-O004	1.99194(15)	O001-C002	1.17118(14)
Cu01-O005	2.38667(16)	O002-C003	1.23089(10)
Cu01-O006	2.0161(3)	O003-C003	1.21704(10)
		O004-C004	1.30535(11)
		O005-C004	1.23661(11)
		O006-C002	1.31703(17)



Como se observa en la figura, el efecto de la distorsión Jahn-Teller hace que existan dos grupos de distancias bien definidas, siendo Cu01-O002 y Cu01-O005 considerablemente superiores al resto de distancias Cu-O. Estas distancias pertenecen al grupo de distancias axial, siendo las otras cuatro más parecidas, las distancias ecuatoriales. Con dichos valores se pudo calcular la distorsión Jahn-Teller del octaedro Cu<sup>2+</sup> a partir de la ecuación (2.11), resultando  $\sigma_{JT} = 0.47$  (2) Å. Dicho valor se puede comparar con el valor obtenido en el compuesto CuWO<sub>4</sub>:  $\sigma_{JT} = 0.48(1)$  Å en [34], medido a presión ambiente. En ese compuesto las distancias Cu-O medidas para el poliedro CuO<sub>6</sub> son: 2.34(1) Å y 2.44(1) Å para las axiales, y 1.96(1) Å, 1.95(1) Å, 1.97(1) Å y 2.00(1) Å para las ecuatoriales.

Además es importante destacar que todas las distancias de enlace son diferentes, siendo algunas más similares, dos a dos. Esto implica una reducción de la simetría, ya que no sería  $D_{4h}$  (octaédrica alargada), ni  $D_{2h}$ . Sería interesante continuar esta línea en futuros estudios, realizando experimentos de difracción de rayos X en la muestra a alta presión para analizar su evolución. Por otro lado, se midieron los ángulos internos del poliedro, siendo 169.0025(0)° para O005-Cu-O002, 166.7345(3)° para O004-Cu-O003 y 177.6648(4)° para O006-Cu-O001, lo que reduce aún más la simetría.

Por otro lado, se realizó un análisis de densidad electrónica de Fourier con el programa WingX [23], al que se le adjuntó el archivo \*.ins correspondiente y se dibujó el mapa de Fourier. Estos mapas representan las densidades electrónicas de los átomos de la estructura cristalina en el espacio real, cuya magnitud viene descrita por la expresión 2.4. Para ello se aplica la transformada de Fourier

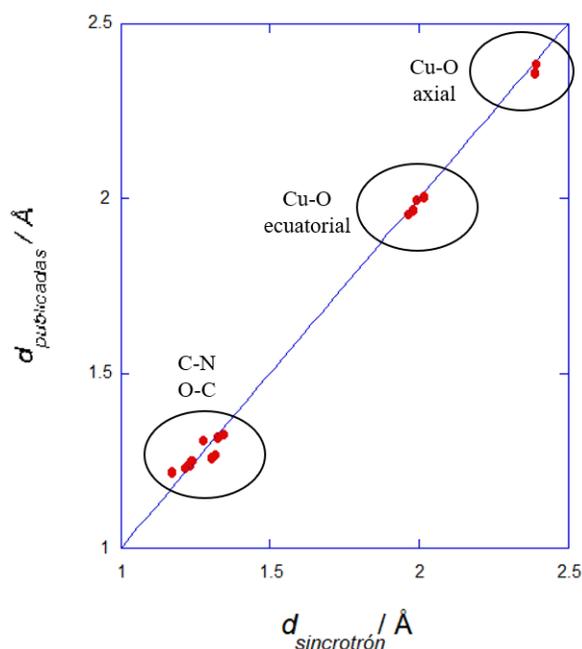


Figura 4.20: Representación de las distancias de enlace entre los diferentes elementos de la estructura medidas en estudios previos [1], frente a las obtenidas tras resolver y refinar la estructura, cuyas reflexiones fueron medidas en el sincrotrón. La recta azul corresponde a  $y = x$ .

sobre los factores de estructura ya refinados. Con los máximos de densidad electrónica,  $\rho$ , se pueden posicionar los átomos en el espacio y resolver así la estructura cristalina.

Es importante destacar el papel que tiene el cobre en la muestra, ya que su densidad electrónica es muy superior a la del resto de elementos presentes, por lo que será el que más disperse los rayos X, resultando en picos de densidad electrónica más intensos y definidos, como se puede apreciar en el mapa de Fourier 3D de la Figura 4.21.

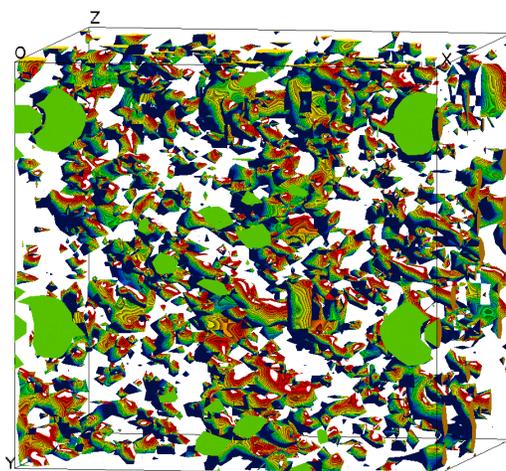


Figura 4.21: Mapa de Fourier 3D de la muestra a lo largo del eje  $b^*$ , con en el eje horizontal  $a$  y  $c$  el vertical.

Asimismo, en la Figura 4.22 se ha representado el mapa de Fourier en dos dimensiones con la

opción de contorno, donde se muestran tres de los treinta frames que presenta dicho mapa. En el primero de ellos (Figura 4.22 (a)) se aprecian claramente las posiciones del cobre, resultando complicado identificar la posición atómica del resto de elementos. En el frame 11 (Figura 4.22 (b)), que representa el plano de corte en a 1/3 de profundidad de la celda, se observan distintas densidades atómicas menos intensas, que corresponderían a los átomos de C, O y N, sin poder asignar de forma precisa cada uno. Finalmente, en el frame 16 (Figura 4.22 (c)), que representa un plano de corte en el centro de la celda unidad, destacan de nuevo las posiciones del cobre con mayor intensidad. Como es evidente, las densidades electrónicas de los hidrógenos no son ni percibidas ni representadas, ya que no se pueden determinar directamente.

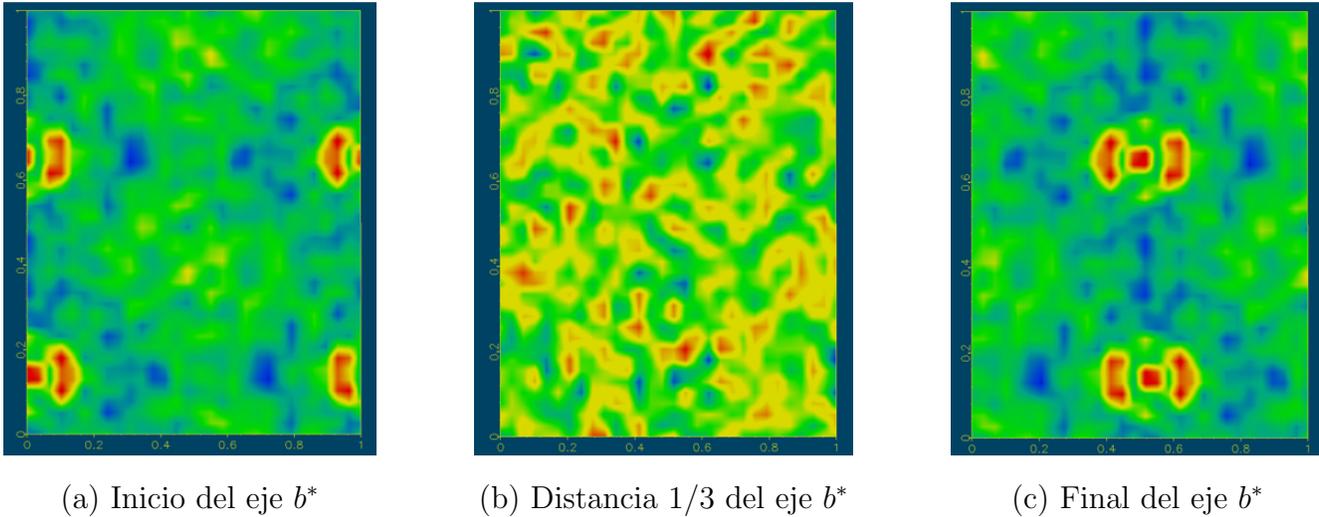


Figura 4.22: Mapa de Fourier 2D-contorno de la muestra a lo largo del eje  $b^*$ .

Aunque este método puede resultar útil para la localización de posiciones atómicas en la estructura, en este caso el contraste lo domina el Cu, y por tanto, tan sólo sirve para su localización.

### 4.3. Medidas de absorción óptica

Por último, para poder relacionar todas estas propiedades estructurales estudiadas con las propiedades ópticas del material, se ha medido y analizado el espectro de absorción óptica de la muestra a temperatura ambiente. En la Figura 4.23 se representa la absorbancia de la muestra en función de la energía de la luz incidente en el rango 0.7-3.2 eV.

En primer lugar, se puede observar que el color azul verdoso que presenta la muestra, visible en la Figura 1.4, se debe a los fotones que atraviesan la muestra y no son absorbidos, produciendo ese color característico. Esto se debe a la ventana óptica, definida por las transiciones de CC del  $\text{Cu}^{2+}$  y su gap de transferencia de carga. En particular, existe una caída fuerte de la absorbancia en torno a 2 eV (aproximadamente  $\lambda=620$  nm).

A su vez, se observa la banda de transferencia de carga a una energía  $E=3.2$  eV ( $\lambda=387$  nm), que se corresponde con transiciones dipolares permitidas entre orbitales con distintos valores de  $n$ . Se da entre niveles del  $\text{Cu}^{2+}$  y sus ligandos, el oxígeno en este caso; debido a la transición de los

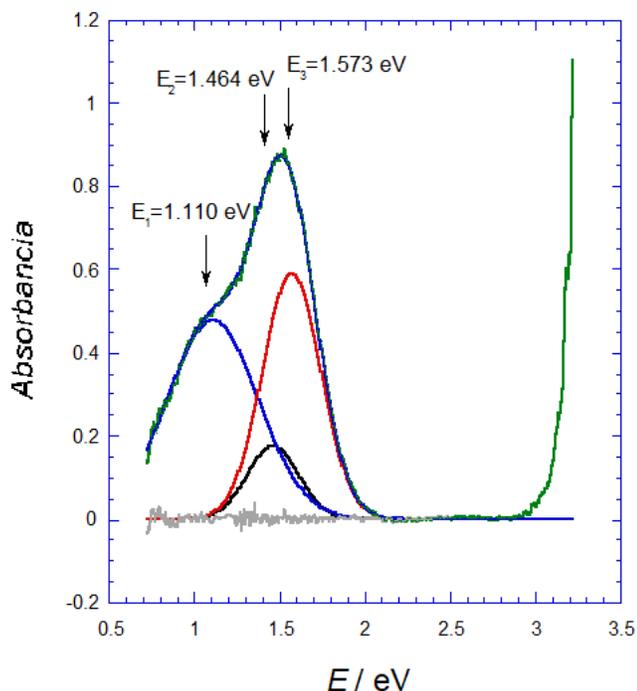


Figura 4.23: Espectro de absorción óptica medido para la muestra CuGF. Se muestra la descomposición del mismo en tres contribuciones, cuyas energías se indican.

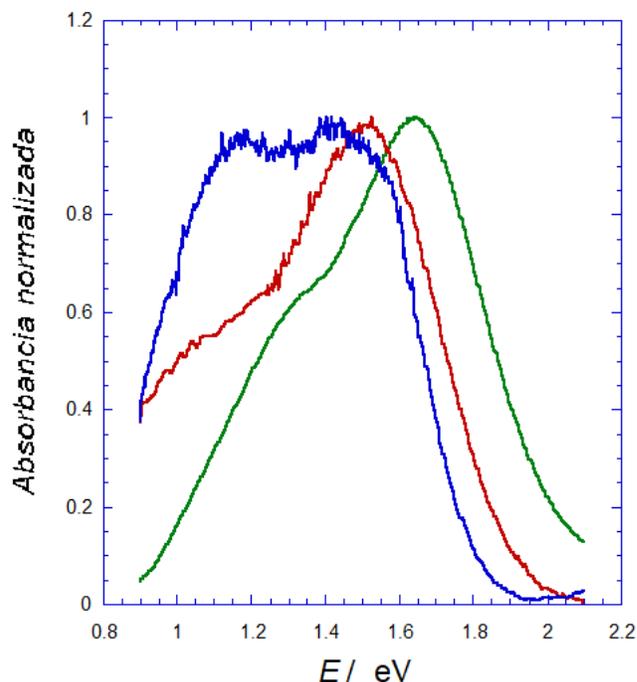


Figura 4.24: Comparación del espectro del  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$  (rojo) con otros sistemas de  $\text{Cu}^{2+}$  y ligandos  $\text{O}_2^-$ , como el  $\text{CuWO}_4$  (azul) y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (verde), en el rango 0.9-2.1 eV.

orbitales  $p$  del oxígeno, procedentes de la banda de valencia, a los orbitales  $d$  del cobre, de la banda de conducción. De esta manera, esa energía calculada en el espectro se corresponde con la separación energética que habrá entre los orbitales en los que se ha dado la transición, y con el de la banda prohibida, el gap óptico.

En la Figura 4.23 se muestra el espectro con la descomposición de la contribución del CC del  $\text{Cu}^{2+}$  en base a tres transiciones (bandas gaussianas). Además, se incluyen las energías correspondientes  $E_1 = 1,110$  eV,  $E_2 = 1,464$  eV y  $E_3 = 1,573$  eV. Dichas transiciones son de carácter electrónico dipolar  $d \rightarrow d^*$ , como se describe en la sección 2.3. A pesar de ser prohibidas, son observadas debido a la relajación de las reglas de selección por el efecto de distorsión Jahn-Teller, aunque siendo menos intensas. De esta manera, también se pueden relacionar dichas energías con las  $\Delta_e$  y  $\Delta_t$  de la Figura 2.7 según:

$$\begin{cases} E_1 = \Delta_e & \rightarrow \Delta_e = 1,110 \text{ eV} \\ E_2 = 10Dq & \rightarrow 10Dq = 1,464 \text{ eV} \\ E_3 = E_2 + \Delta_t & \rightarrow \Delta_t = 0,109 \text{ eV} \end{cases}$$

Además, se ha comparado cualitativamente la forma de este espectro de absorción con el de compuestos con unidades complejas similares, basadas en octaedros  $\text{CuO}_6$  distorsionados:  $\text{CuWO}_4$  [37] y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [38]. En la Figura 4.24 se puede apreciar el similar comportamiento de los

distintos compuestos tras haber normalizado los valores de la absorbancia, observando la banda de transición  $d \rightarrow d^*$  a aproximadamente 1.5 eV. No obstante, se observan diferencias considerables en la estructura de bandas y sus posibles energías, situándose la contribución más intensa del CuFG en el medio de la de los otros compuestos.

Se han comparado las transiciones con del  $\text{CuWO}_4$  por su similitud en la distorsión creada por el efecto Jahn-Teller. En ese compuesto se obtuvieron los siguientes resultados [37]:  $E_1 = 1,16$  eV para  $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$ ,  $E_2 = 1,34$  eV para  $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$  y  $E_3 = 1,56$  eV para  $e_g \rightarrow b_{1g}$ , obteniendo  $\Delta_e = 1,16$  eV y  $\Delta_t = 0,22$  eV, resultando cercanos a los de la muestra estudiada. Por otra parte, se ha comparado con el compuesto  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , el cual muestra el centroide un poco más desplazado hacia la derecha. En este caso, se tiene un complejo de coordinación de un  $\text{Cu}^{2+}$  rodeado por cuatro moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y dos oxígenos adicionales, con unas distancias de  $d_1 = 1,975$  Å y  $d_2 = 1,977$  Å para los enlaces ecuatoriales y  $d_3 = 2,386$  Å para los axiales, cuya distorsión también es debida al efecto Jahn-Teller experimentado [38].

Aunque estos compuestos tengan una estructura local similar (octaedro distorsionado) y sus espectros de absorción sean parecidos, las diferencias entre las distancias de enlace, la simetría y la geometría (ángulos internos) podrían dar cuenta de las diferencias en los espectros.

Cabe indicar que el desdoblamiento de las bandas no se habría dado si la estructura no presentara distorsión debida al efecto Jahn-Teller, que rompe la simetría local del poliedro  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que da lugar a los desdoblamientos del singlete  $e_g$  y el triplete  $t_{2g}$ , observados a partir de los espectros de absorción.

# Capítulo 5

## Discusión

A continuación, se procede a comparar los resultados estructurales obtenidos con los dos dispositivos experimentales utilizados para los experimentos de difracción de rayos X con monocristal: el sincrotrón y un difractómetro con tubo de molibdeno. En la Tabla 5.1 se muestra la comparativa de diversas magnitudes que definen los dispositivos experimentales usados. Estos parámetros son el flujo del haz, que indica la cantidad de fotones que atraviesan una unidad de área por unidad de tiempo; el rango dinámico, que indica la capacidad del detector para medir señales de rayos X de distintas intensidades sin saturarse y con buena resolución, y que depende del tipo de detector empleado en cada caso; la longitud de onda empleada y los grados de libertad, que hacen referencia a las maneras en que pueden moverse y orientarse la muestra y el detector.

Tabla 5.1: Comparación de distintos parámetros experimentales en el sincrotrón (línea ID15B) y en el difractómetro de laboratorio con tubo de Mo.

	<i>Flujo / fotones/s</i>	<i>Rango dinámico (Detector)</i>	$\lambda / \text{Å}$	<i>Grados de libertad</i>
Sincrotrón	$\approx 10^{12}$	Image plate CdTe	0.4100	Ángulo $\omega$
Difractómetro de Mo	$\approx 10^9$	CCD	0.7107	Ángulos $\omega, \phi, \chi$ y $2\theta$ .

Las características de cada dispositivo experimental se analizarán en relación a los resultados obtenidos a partir de los datos medidos en cada uno de ellos. No obstante, a partir de la tabla se pueden inferir los siguientes hechos: al ser el flujo bastante mayor en el sincrotrón, se espera que se midan muchos datos (reflexiones) en un tiempo más corto, proporcionando también una señal más intensa, y permitiendo medir reflexiones débiles, que serán de gran importancia en la determinación estructural. Asimismo, los detectores image plate (del sincrotrón) tienen un rango dinámico significativamente mayor que los CCD, permitiendo medir reflexiones en un amplio rango de intensidades sin saturarse, pudiendo así detectar reflexiones débiles; mientras que en los CCD si se satura un píxel, afecta al resto de reflexiones.

A su vez, una longitud de onda menor, como es el caso del sincrotrón, proporciona un mayor radio de la esfera de Ewald ( $R \propto \frac{1}{\lambda}$ ), permitiendo que entren en la esfera un mayor número de puntos en condición de Bragg, midiendo así una mayor cantidad de reflexiones. De esta manera, se tiene un mayor acceso al espacio recíproco, lo que implica la medición de reflexiones con  $hkl$

grandes, obteniendo así conjuntos de datos más amplios y completos, y por tanto, mejorando la resolución. Finalmente, atendiendo a la geometría empleada en cada instrumento, se concluye que el difractor de Mo posee más grados de libertad (difractor de cuatro círculos), con cuatro posibles ángulos de rotación respecto a uno del sincrotrón. Esto permite una mayor flexibilidad en la configuración experimental, resultando en una mayor cobertura del espacio recíproco, obteniendo más reflexiones y una mejor resolución.

De esta manera, una vez analizadas las diferencias experimentales y los efectos en los resultados obtenidos, podemos comparar los resultados conseguidos en cada caso. Tras resolver la estructura del formiato de cobre (II) de guadininio mediante datos de difracción de rayos X medidos en sincrotrón, ya podemos discutir la comparación realizada respecto a la calidad del refinamiento y las distancias con la estructura publicada, medida en difractor con Mo [1]. Sin embargo, antes de hacerlo vamos a mostrar cómo nuestro modelo estructural refinaría datos medidos en difractor. Para ello el Dr. Eiken Haussühl nos ha proporcionado un archivo \*.hkl y un archivo \*.ins, obtenidos de la integración de datos medidos en un difractor de cuatro círculos con un haz de Mo.

Es decir, se ha empleado el programa de refinamiento ShelXL adjuntando el último archivo \*.ins calculado, con todas las posiciones atómicas resueltas, cuyas reflexiones fueron medidas en el sincrotrón, junto con la lista de *hkl* aportada, que fue indexada con reflexiones medidas en el difractor de laboratorio. Se obtuvo el archivo \*.res presente en el Anexo D y se representó dicha estructura, mostrada en la Figura 5.1, consiguiendo  $R1=0.0278$ , lo que resulta muy satisfactorio. De este archivo \*.res se extrae que  $wR2=0.1020$  y  $GoF=0.897$ , valores bastante buenos que garantizan que se trata de un modelo estructural de muy alta calidad, con un buen ajuste a los datos experimentales.

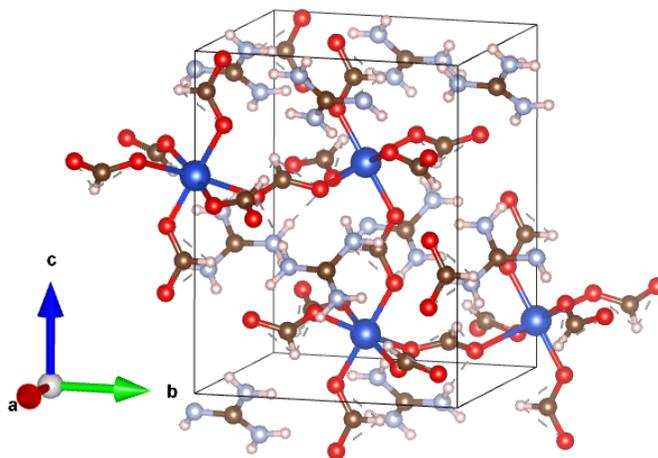


Figura 5.1: Estructura resuelta con datos de sincrotrón al refinarla con la lista de *hkl* obtenida de datos medidos en un difractor, obteniendo  $R1=0.0278$ . Los átomos azules corresponden al cobre, los rojos al oxígeno, los marrones al carbono, los grises al nitrógeno y los blancos al hidrógeno.

El supuesto del trabajo partió de la idea de que los datos medidos en el sincrotrón son de más calidad que los del difractor, dadas las condiciones experimentales de cada uno de ellos. Sin embargo, se puede concluir que teniendo sólo en cuenta los parámetros de refinamiento, en nuestro caso, con una estructura tan compleja, no es así. Se concluye por tanto, que en este caso resulta más importante la consistencia, y sobre todo, el número de reflexiones, que tener unas medidas con

suficiente intensidad de las reflexiones débiles de índices  $hkl$  altos, siendo esta última la gran ventaja que nos aportaba el sincrotrón.

En el primer caso, la lista bruta de  $hkl$  contiene 2238 reflexiones, mientras que la lista de  $hkl$  procedente del difractor presenta 36083. Además, las reflexiones seleccionadas que cumplen  $F_0 > 4\sigma F_0$  en el primer caso son únicamente 861, mientras en el segundo son 2067, más del doble, proporcionando por tanto una mayor cantidad de datos que llevan a un refinamiento más exitoso. El hecho de tener cuatro grados de libertad en el difractor (respecto a uno en el sincrotrón) para poder rotar la muestra y el detector, nos permite acceder a una mayor cobertura del espacio recíproco, obteniendo así una mayor resolución.

Es interesante comparar las distancias obtenidas con datos de laboratorio con las distancias publicadas. Para ello, a partir de la estructura resuelta, del mismo modo que con el sincrotrón, se calcularon las distancias de enlace entre los distintos elementos con ayuda del programa VESTA, obteniendo los datos de la Tabla 5.2. De forma análoga, en la Figura 5.2 se representaron las distancias de enlaces obtenidas en estudios previos [1] con respecto a dichas distancias calculadas, así como la recta  $y = x$ , indicando la relación que debería existir entre todas las distancias. Se concluye que la relación entre ambas distancias es bastante buena, existiendo mayor dispersión a distancias cortas, dado que se busca una mayor resolución y, por tanto, hay una mayor exigencia en el dispositivo experimental, pero ajustándose perfectamente a distancias más grandes.

Tabla 5.2: Distancias de enlace, junto a su respectivo error, entre distintos elementos de la muestra  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$  tras la resolución estructural y su refinamiento, a partir de los datos del difractor.

A-B	$d(\text{A-B}) / \text{Å}$	A-B	$d(\text{A-B}) / \text{Å}$
Cu01-O001	2.0048(3)	C001-N001	1.30021(10)
Cu01-O002	2.39284(18)	C001-N002	1.31292(12)
Cu01-O003	1.96329(13)	C001-N003	1.37233(11)
Cu01-O004	1.97523(15)	O001-C002	1.25362(15)
Cu01-O005	2.36453(16)	O002-C003	1.24356(10)
Cu01-O006	2.0075(3)	O003-C003	1.26611(10)
		O004-C004	1.26780(10)
		O005-C004	1.23210(10)
		O006-C002	1.24908(15)

De nuevo, se aprecia en esta representación la distorsión Jahn-Teller, siendo las distancias de Cu01-O002 y Cu01-O005 (axiales) mayores que el resto de distancias Cu-O (ecuatoriales). Asimismo, se ha calculado la distorsión Jahn-Teller asociado al octaedro  $\text{CuO}_6$  según la ecuación (2.11), obteniendo  $\sigma_{JT} = 0.45$  (2)  $\text{Å}$ . Este valor es menor que el  $\sigma_{JT} = 0.47$ (2)  $\text{Å}$  obtenido con los datos del sincrotrón, pero siendo compatible dentro del error experimental. También se compara con el  $\sigma_{JT} = 0.48$ (1)  $\text{Å}$  obtenido para el  $\text{CuWO}_4$  [34].

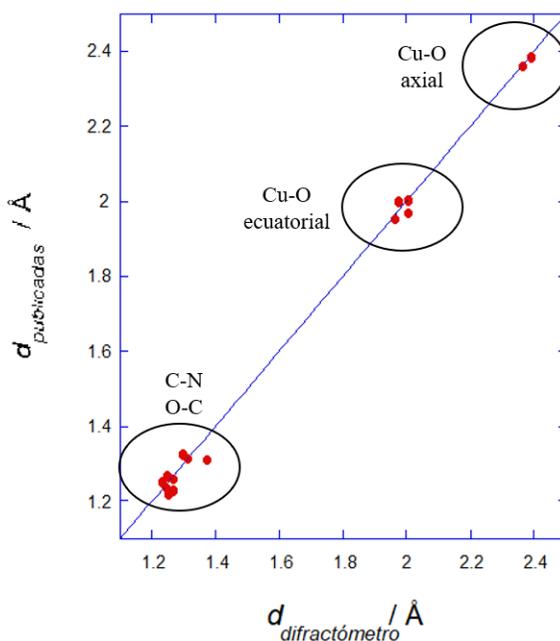


Figura 5.2: Representación de las distancias de enlace entre diferentes elementos de la estructura medidas en estudios previos [1], frente a las obtenidas tras resolver y refinar la estructura, cuyas reflexiones fueron medidas en el difractómetro. La recta azul corresponde a  $y = x$ .

Por otra parte, en la Figura 5.3 se han representado simultáneamente las distancias medidas con los datos de sincrotrón y de difractómetro respecto a las publicadas en [1], para comparar así la regresión lineal de cada ajuste. En rojo se muestran los datos correspondientes a las medidas con sincrotrón, que dieron la ecuación de ajuste lineal  $y = 1,0137x$ , con coeficiente de correlación lineal  $R=0.99841$ ; y en verde se muestran los datos correspondientes a las medidas con difractómetro, que dieron la ecuación de ajuste lineal  $y = 0,99686x$ , con coeficiente de correlación lineal  $R=0.99834$ . Asimismo, se muestra la recta  $y = x$ .

De esta representación se puede destacar el buen acuerdo observado en las distancias largas, dadas por reflexiones intensas. No obstante, la situación no es igual con las distancias cortas, donde las reflexiones menos intensas juegan un papel importante. De hecho puede apreciarse que la dispersión de las distancias C-N y O-C, o incluso Cu-O ecuatorial, con el difractómetro es ligeramente mayor que la obtenida con datos de sincrotrón, el cual ha medido menos reflexiones, pero tiene una mayor capacidad para medir las reflexiones de menor intensidad, debido al flujo y rango dinámico previamente discutidos.

Por otro lado, también cabe discutir la importancia del refinamiento anisotrópico del desplazamiento atómico, especialmente en el cobre. Se hizo la prueba de refinar anisotrópicamente todos los elementos excepto el cobre, en el tercer paso seguido, y el índice obtenido fue  $R1=0.1684$ , en lugar del  $R1=0.1488$  al refinar únicamente el cobre. Asimismo, se probó a refinar anisotrópicamente sólo un oxígeno, llegando a  $R1=0.2022$ . De esta manera se concluye que dicho paso es crucial, ya que el cobre es un átomo con un peso atómico mucho mayor al resto de elementos, y todos ellos se desplazan de forma más evidente en una dirección específica, creando los elipsoides correspondientes. Estos desplazamientos reflejan fuerzas de enlace e interacciones intermoleculares, posibles defectos, simetrías...

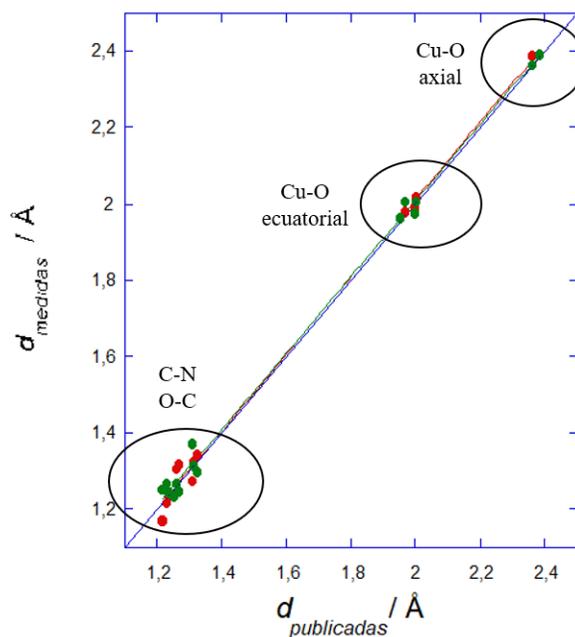


Figura 5.3: Representación de las distancias de enlace entre diferentes elementos de la estructura medidas con los datos de sincrotrón y difractómetro, obtenidas tras resolver y refinar la estructura, frente a las obtenidas en estudios previos [1]. En rojo se muestran los datos correspondientes al sincrotrón, los verdes al difractómetro, con la recta  $y = x$  en azul.

A su vez, con todo lo explicado hasta ahora, se puede concluir que se trata de una estructura lo bastante compleja como para no poder completar su resolución a partir de una muestra en polvo. En ese caso se tendría mucha menos información sobre la estructura, dado que el monocristal se puede rotar en diferentes ángulos y en polvo ofrece esencialmente un diagrama unidimensional; pudiendo darse el solapamiento característico de picos, es decir, el colapso de las tres dimensiones del espacio recíproco en una sola dimensión del diagrama de difracción en polvo [31]. A pesar de esto, con el método de refinamiento Rietveld, simulaciones, mapas de Fourier y otros programas, se podría obtener información del compuesto analizado, pero partiendo de un modelo previo.

# Capítulo 6

## Conclusiones

En conclusión, en este trabajo se logró determinar la estructura cristalina del formiato de cobre (II) de guanidinio  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cu}(\text{HCOO})_3$  mediante el análisis de imágenes de difracción de rayos X con monocristal medidas en el sincrotrón ESRF (línea ID15B). Los programas *CrysAlis* y *WinGX* permitieron el análisis y refinamiento de los datos, obteniendo un índice de calidad  $R_1 = 8,72\%$ , lo cual indica una calidad de datos adecuada para resolver la estructura, que resultó ser bastante compleja.

Gracias al análisis de las violaciones de las extinciones sistemáticas se pudo determinar el grupo espacial, que reveló que todas las posibles soluciones se reducían a dos:  $P2_12_12_1$  y  $Pna2_1$ . Al resolver la estructura con el software ShelXT, este confirmó la hipótesis inicial, que se trataba del grupo espacial  $Pna2_1$ , siendo este el que menor valor de  $R1$  proporcionaba.

También se han calculado los parámetros de red de la muestra:  $a=8.565(4)$  Å,  $b= 9.064(3)$  Å,  $c= 11.349(6)$  Å, que presentan una discrepancia del 0.5 %, 0.3 % y 0.006 % con los publicados en [1], respectivamente. Este resultado indica la bondad del tratamiento de datos y los métodos de análisis para este propósito.

A su vez, se analizaron los datos proporcionados medidos en un difractómetro de cuatro círculos con tubo de Mo, comparándolos con los obtenidos en el sincrotrón. Se consiguió una estructura con un índice  $R1 = 2,78\%$ , lo que indica datos de muy alta calidad. Se concluye que si bien el mayor flujo de fotones y rango dinámico de detectores del sincrotrón permiten medir reflexiones más débiles y en menos tiempo que en el difractómetro, el hecho de que el difractómetro de cuatro círculos tenga más grados de libertad permite obtener resultados fueran más precisos, ya que el dispositivo proporciona más información del espacio recíproco, permitiendo medir un mayor número de reflexiones.

Además, se calcularon las distancias de enlace entre los distintos elementos de la estructura, comparándolas los resultados publicados en [1], concluyendo que son compatibles. Con estas distancias Cu-O del octaedro  $\text{CuO}_6$  se pudo calcular el parámetro de distorsión Jahn-Teller, obteniendo  $\sigma_{JT}= 0.47$  (2) Å para los datos de sincrotrón y  $\sigma_{JT}= 0.45$  (2) Å para el difractómetro con tubo de Mo, también compatibles dentro del error experimental.

Finalmente, se realizaron medidas de absorción óptica, donde se estudiaron las transiciones  $d \rightarrow d^*$  de campo cristalino asociadas al  $\text{Cu}^{2+}$ , que pusieron de manifiesto la distorsión Jahn-Teller a través

del desdoblamiento de las bandas en el espectro. Analizando el espectro, que representa la absorbancia en función de la energía de la luz incidente, se pudo determinar las energías correspondientes a cada transición  $d \rightarrow d^*$ . Los resultados son comparables a los observados en otros compuestos cristalinos similares, como el  $\text{CuWO}_4$  o el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Este trabajo deja abiertas nuevas vías para la investigación del material, como es la realización de experimentos de difracción de rayos X a altas presiones. En este estudio se ha trabajado a presión ambiente, a pesar de que los experimentos se realizaron en las condiciones habituales de los experimentos a alta presión, haciendo uso de una celda DAC. Esta resolución ha sido una prueba de concepto para la determinación de la estructura sometida a presión utilizando el sincrotrón. Por otro lado, se podrían realizar de medidas de absorción óptica a bajas temperaturas, para intentar resolver mejor la estructura de bandas  $d \rightarrow d^*$  del  $\text{Cu}^{2+}$ , así como estudiar su evolución bajo presión (a temperatura ambiente o baja temperatura).

# Bibliografía

- [1] Hu, K., Kurmoo, M., Wang, Z., y Gao, S. (2009). Metal–Organic Perovskites: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}''(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ , and  $\text{Zn}$ ;  $\text{C}(\text{NH}_2)_3=\text{Guanidinium}$ ). *Chemistry – A European Journal*, *15*(44), 12050-12064. <https://doi.org/10.1002/chem.200901605>
- [2] Šenjug, P., Dragović, J., Torić, F., Lončarić, I., Despoja, V., Smokrović, K., Topić, E., Đilović, I., Rubčić, M., y Pajić, D. (2021). Magnetoelectric Multiferroicity and Magnetic Anisotropy in Guanidinium Copper(II) Formate Crystal. *Materials*, *14*(7), 1730. <https://doi.org/10.3390/ma14071730>
- [3] Viswanathan, M. (2018). Enhancement of the Guest Orderliness in a Low-Symmetric Perovskite-Type Metal–Organic Framework Influenced by Jahn–Teller Distortion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *20*(34), 21809-21813. <https://doi.org/10.1039/c8cp03886d>
- [4] Alonso Salas, R. (2020). *Evolución estructural de perovskitas  $\text{AZrO}_3$  sometidas a presión*. (Trabajo de fin de grado). Universidad de Cantabria.
- [5] Bermúdez-Polonio, J. (1981). *Métodos de difracción de rayos X: Principios y aplicaciones*. Pirámide.
- [6] Sands, D. E. (1971). *Introducción a la cristalografía*. Editorial Reverte.
- [7] Téllez, A. M. (n.d.). *La espectroscopía de rayos-X*. <https://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-espectroscopia-de-rayos-x.html>
- [8] Meléndez Martínez, J. J. (2021). *Estructura de los sólidos*. Universidad de Extremadura, Servicio de Publicaciones.
- [9] Fraga López, E. (2019). *Celda de alta presión y temperatura para el estudio de la hidratación de cementos “in situ” mediante radiación sincrotrón*. (PhD thesis). Universidad De Coruña.
- [10] Ruiz Fuertes, J. (2012). *Structural, vibrational, and optical properties of cuproscheelite at high pressure* (PhD thesis). Universitat de València.
- [11] Jahn, H. A., y Teller, E. (1937). Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. Orbital Degeneracy.
- [12] Borshch, S. A. (2006). The Jahn–Teller Effect. by Isaac B. Bersuker. *ChemPhysChem*, *7*(11), 2434-2435. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600417>

- [13] *ID15B - High Pressure Diffraction Beamline*. (2023, December 6). <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/MEx/ID15B>
- [14] *ESRF Grenoble, France*. (n.d.). PTW. <https://www.ptwdosimetry.com/en/about/reference-sites/esrf-grenoble-france>
- [15] *ESRF accelerator complex and beam lines*. (n.d.). ResearchGate. [https://www.researchgate.net/figure/ESRF-accelerator-complex-and-beam-lines-image-courtesy-of-the-ESRF-communication-group\\_fig1\\_355840122](https://www.researchgate.net/figure/ESRF-accelerator-complex-and-beam-lines-image-courtesy-of-the-ESRF-communication-group_fig1_355840122)
- [16] Frettloeh, M. (s.f.). *Direct Methods for Structure Determination* [https://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/hjd/lehre/ss08/vortraege/frettloeh\\_direct\\_methods\\_for\\_structure\\_determination\\_summary\\_corr\\_.pdf](https://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/hjd/lehre/ss08/vortraege/frettloeh_direct_methods_for_structure_determination_summary_corr_.pdf)
- [17] José, M. M. J. (2017). *Problemas resueltos de Física de los sólidos*. Ediciones Paraninfo, S.A.
- [18] Hall, S. R., y McMahon, B. (2005). *International Tables for Crystallography, Definition and Exchange of Crystallographic Data*. Springer Science & Business Media.
- [19] *High-Resolution Space Group Diagrams and Tables*. (s. f.). <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/sgp.htm>
- [20] Studocu. (n.d.). *Cristalografía Geométrica. TEMA 5. Grupos espaciales*. <https://www.studocu.com/ca-es/document/universitat-de-girona/ciencies-dels-materials/cristallografia-geometrica-tema-5-grupos-espaciales/43346152>
- [21] Rigaku Oxford Diffraction. (2018). *CrysAlisPro User Manual* (Version 39.46, Rev. 5.5). Rigaku Corporation.
- [22] Villanueva Noriega, A. (2020). *Resolución estructural del Molibdato de Magnesio  $MgMoO_4$  mediante difracción de rayos X con monocristal a altas presiones*. (Trabajo de fin de grado). Universidad de Cantabria.
- [23] Sheldrick, G. M. (2008). *SHELX Manual*. <https://www.noah-itn.eu/wp-content/uploads/2019/03/shelx-manual.pdf>
- [24] Sheldrick, G. M. (2009). *SHELX Package Manual*. [https://ocw.mit.edu/courses/5-067-crystal-structure-refinement-fall-2009/3c5a5e00f071af4d04f377f9a52270e0\\_MIT5\\_067F09\\_lec2\\_shelx.pdf](https://ocw.mit.edu/courses/5-067-crystal-structure-refinement-fall-2009/3c5a5e00f071af4d04f377f9a52270e0_MIT5_067F09_lec2_shelx.pdf)
- [25] Momma, K., y Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [26] Pimentel, C., y Pina, C. M. (2019, February 6). *Proyección de estructuras minerales mediante el programa Vesta*. Pimentel — REDUCA (Geología). <https://www.revistareduca.es/index.php/reduca-geologia/article/view/1959/1950>
- [27] Sheldrick, G. M. (2008). *Alphabetical list of SHELXL instructions*. Universität Göttingen. [http://bpb-us-w2.wpmucdn.com/web.sas.upenn.edu/dist/f/266/files/2016/11/shelxl\\_comlist-1mp04in.pdf](http://bpb-us-w2.wpmucdn.com/web.sas.upenn.edu/dist/f/266/files/2016/11/shelxl_comlist-1mp04in.pdf)

- [28] Lipson, H. S. (1970). *Crystals and X-Rays*. Wykeham.
- [29] Candela de Aroca, M. T. (2017). *Resolución de la estructura cristalina del paracetamol en base a la difracción de rayos X en polvo*. (Trabajo de fin de grado). Universidad de Cantabria.
- [30] Phillips, F. C. (1988). *Introducción a la cristalografía*. Paraninfo.
- [31] García Cuesta, M. del C. (2014). *Determinación estructural mediante difracción de rayos X de polvos compuestos de interés farmacológico, usando técnicas de "espacio directo"* (PhD thesis). Universidad de Extremadura.
- [32] De Innovación - Universidad De Oviedo, C. (n.d.). *Servicios Científico-Técnicos - Equipos*. <https://www.sct.uniovi.es/unidades/analisis-estructural/difraccionrx/equipos>
- [33] NIST. (2024, June 13). <https://www.nist.gov/>
- [34] Ruiz-Fuertes, J., Friedrich, A., Pellicer-Porres, J., Errandonea, D., Segura, A., Morgenroth, W., Haussühl, E., Tu, C., y Polian, A. (2011). Structure Solution of the High-Pressure Phase of  $\text{CuWO}_4$  and Evolution of the Jahn-Teller Distortion. *ChemInform*, 42(50). <https://doi.org/10.1002/chin.201150005>
- [35] University of Glasgow. (n.d.). *AFIX instruction*. <https://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/wingx/hlp/sx1238.htm>
- [36] Amigo, J. M. (1981). *Cristalografía*. Rueda.
- [37] Ruiz-Fuertes, J., Segura, A., Rodríguez, F., Errandonea, D., y Sanz-Ortiz, M. N. (2012). Anomalous High-Pressure Jahn-Teller Behavior in  $\text{CuWO}_4$ . *Physical Review Letters*, 108(16), 166402. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.166402>
- [38] Gómez-Salces, S., Aguado, F., Valiente, R., y Rodríguez, F. (2012). Unraveling the Coordination Geometry of Copper(II) Ions in Aqueous Solution through Absorption Intensity. *Angewandte Chemie*, 51(37), 9335-9338. <https://doi.org/10.1002/anie.201202033>
- [39] Pecharsky, V. K., y Zavalij, P. Y. (2005). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.
- [40] Aguado Menéndez, F. (2005) *Comportamiento de sistemas Jahn-Teller de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  sometidos a altas presiones*. (PhD thesis). Universidad de Cantabria.
- [41] *PDB101: Learn: Guide to understanding PDB Data*. (s.f.). <https://pdb101.rcsb.org/learn/guide-to-understanding-pdb-data/resolution>

# Apéndice A

## Síntesis de la muestra

La síntesis del formiato de cobre (II) de guanidinio estudiado se pudo realizar a partir de sistemas de reacción ricos en agua, dada la fuerte interacción de enlaces de hidrógeno entre el catión de guanidinio y la estructura aniónica. Para ello, se preparó una solución acuosa a partir de ácido fórmico (0.23 g, 6 ml de agua),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$  (0.38 g, 2.1 mmol) y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.10 g, 2 ml de agua) [2]; y se dejó evaporar lentamente a temperatura durante cuatro días hasta su cristalización, donde se dio lugar a grandes cristales prismáticos azules recogidos por filtración, con un rendimiento del 77 % basado en  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

# Apéndice B

## Grupo espacial $Pna2_1$

La muestra estudiada cristaliza en el grupo espacial polar  $Pna2_1$  (33), lo que ya se conoce por estudios previos. Este es un sistema cristalino ortorrómbico con la celda unitaria primitiva, esto es, los tres vectores reticulares son mutuamente perpendiculares entre sí, de manera que los ángulos generados son  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Por otro lado, pertenece al grupo puntual  $mm2$ , según la notación Hermann-Mauguin, donde dichos grupos son designados por combinaciones de los símbolos de los elementos de simetría. En este caso, las tres direcciones son mutuamente perpendiculares por ser un sistema ortorrómbico, por lo que  $mm2$  indica que los planos de espejo son perpendiculares a los ejes  $x$  e  $y$ , y un eje de rotación doble es paralelo al eje  $z$ . De otra manera, se puede designar como  $C_{2v}$  según la notación de Schönflies, donde ‘ $C$ ’ corresponde a grupos uniaxiales, y el ‘ $2v$ ’ indica que existen planos paralelos con respecto al eje de rotación, indicado por 2, denotando el intervalo de repetición del eje de rotación de máxima simetría presente en el grupo [8]. El primer sistema se utiliza para la simetría del cristal, en términos de sus planos espejo y su eje de rotación doble; mientras el segundo se emplea para la simetría de moléculas.

Asimismo, la clase de Laue a la que pertenece es  $mmm$ , por ser ortorrómbico el grupo puntual. Esta clase se refiere a un grupo de simetría dentro de los grupos puntuales, tratándose del conjunto de grupos puntuales que difieren en la presencia de un centro de inversión y que también requieren la presencia de ejes de rotación de orden 2 en cada dirección cristalográfica. Esto es así porque la simetría de un patrón de difracción debe ser la de uno de los grupos puntuales cristalográficos centrosimétricos, ya que es invariante bajo inversiones [6]. En este cristal se cumple porque al agregar un centro de inversión y ejes de rotación de orden 2, cualquier simetría ortorrómbica se completa a  $mmm$ .

En cuanto al grupo espacial, cuyos elementos incluyen todas las operaciones de simetría y traslación, se etiqueta mediante una letra mayúscula que indica el centrado ( $P$  en este caso), seguida de una serie de caracteres que incluyen los planos de deslizamiento y ejes en espiral, describiendo el conjunto mínimo de operaciones de simetría que genera todas las que contiene el grupo [8]. En este caso, se tiene un plano de deslizamiento  $n$  perpendicular al eje  $a$ , esto es un plano que combina una reflexión con una traslación de media celda en una dirección ortogonal al plano de simetría, es decir, el plano está asociado con la orientación del eje  $b$ , y una traslación en dicha dirección. Asimismo, se

tiene un plano de deslizamiento  $a$  perpendicular al eje  $b$ , tratándose de un plano que combina una reflexión con una traslación de media celda a lo largo del eje  $a$ . Así, los planos de tipo  $a$  producen traslación a lo largo de un eje específico, así como se da la reflexión en un plano perpendicular a este; y en los de tipo  $n$  la traslación es en una dirección ortogonal al plano de simetría, pudiendo incluir componentes de varios ejes, sin limitarlo a un eje específico. Y, por último, se tiene un eje helicoidal  $2_1$  paralelo al eje  $c$ , que combina una rotación de  $180^\circ$  con una traslación de media celda a lo largo de dicho eje  $c$ .

Además, para el grupo espacial  $Pna2_1$  (33) existen diversas extinciones sistemáticas para condiciones de reflexión dadas, mostradas en B.1. Por ejemplo, para la reflexión  $0kl$  ha de cumplirse que la suma de los índices  $k + l$  sea un número par [18].

$$\begin{aligned}
0kl &\rightarrow k + l && \text{par} \\
h0l &\rightarrow h && \text{par} \\
h00 &\rightarrow h && \text{par} \\
0k0 &\rightarrow k && \text{par} \\
00l &\rightarrow l && \text{par}
\end{aligned} \tag{B.1}$$

Por otro lado, teniendo en cuenta el grupo espacial de la muestra y su simetría, se obtiene la Tabla B.1, que muestra la multiplicación del grupo espacial estudiado. Considerando las diferentes operaciones de simetría, con las combinaciones de dicha tabla se obtienen las posibles posiciones atómicas equivalentes, presentes en B.2, así como en B.3 de otro modo:

	1	$n \perp \vec{a}$	$a \perp \vec{b}$	$2_1(1/4, 1/4, z)$
1	1	$n \perp \vec{a}$	$a \perp \vec{b}$	$2_1(1/4, 1/4, z)$
$n \perp \vec{a}$	$n \perp \vec{a}$	1	$2_1(1/4, 1/4, z)$	$a \perp \vec{b}$
$a \perp \vec{b}$	$a \perp \vec{b}$	$2_1(1/4, 1/4, z)$	1	$n \perp \vec{a}$
$2_1(1/4, 1/4, z)$	$2_1(1/4, 1/4, z)$	$a \perp \vec{b}$	$n \perp \vec{a}$	1

Tabla B.1: Tabla de multiplicación del grupo  $Pna2_1$ . [17]

$$(x, y, z), (\bar{x}, y + 1/2, z + 1/2), (x + 1/2, \bar{y}, z), (\bar{x} + 1/2, \bar{y} + 1/2, z + 1/2) \tag{B.2}$$

$$(x, y, z), (1/2 - x, y + 1/2, z + 1/2), (x + 1/2, 1/2 - y, z), (\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2) \tag{B.3}$$

Finalmente, todo lo mencionado se puede visualizar esquemáticamente en la Figura B.1, donde se muestra una representación del grupo espacial  $Pna2_1$ . La línea discontinua a lo largo del eje  $a$  muestra el plano de deslizamiento  $a$ , y la línea discontinua (-.-) a lo largo del eje  $b$  representa el plano de deslizamiento diagonal  $n$ . Asimismo, viene representado el eje helicoidal ternario  $2_1$ , paralelo al eje  $c$ , mediante los óvalos negros con aspas en los vértices. También, vienen representadas las posiciones equivalentes generales sobre el plano de proyección (001), donde el  $\frac{1}{2}+$  o el  $+$ , representan la altura respecto a la posición indicada sobre el eje cristalográfico perpendicular al plano de proyección. Las posiciones enantiómeras se simbolizan mediante un círculo con una coma en el centro del mismo [20].

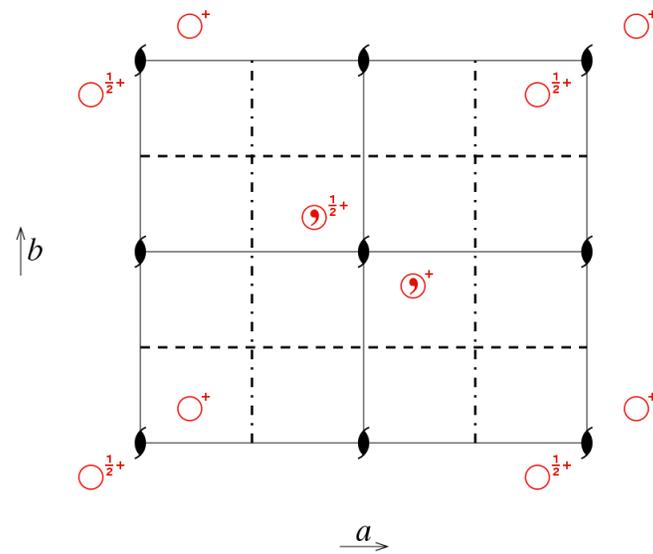


Figura B.1: Se muestra el esquema del grupo espacial  $Pna2_1$  (33), perteneciente el grupo puntual  $mm2$ . [19]

# Apéndice C

## Archivos dados por ShelX - sincrotrón

\*.res inicial dado por ShelXT

```
TITL shelxt_b.res in Pna2(1)
REM Old TITL 0005_tania5(nc) in Pna2(1)
REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082
REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input
REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients
REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu
```

```
CELL 0.41000 8.5498 9.0601 11.3959 90.000 90.069 90.000
ZERR 4.000 0.0010 0.0008 0.0017 0.000 0.010 0.000
```

```
LATT -1
```

```
SYMM -X, -Y, 1/2+Z
```

```
SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z
```

```
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z
```

```
SFAC C H N O CU
```

```
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
```

```
L.S. 10
```

```
BOND
```

```
LIST 6
```

```
FMAP 2
```

```
PLAN 20
```

```
CU01 5 0.49754 0.49905 0.63521 11.00000 0.05659 30.52
O002 4 0.50684 0.61413 0.29312 11.00000 0.06788 11.41
O003 4 0.20811 0.84171 0.70180 11.00000 0.06764 7.99
O004 4 0.35756 0.65447 0.70688 11.00000 0.07574 7.93
N005 3 0.66778 0.38009 0.57191 11.00000 0.03785 7.36
O006 4 0.90114 0.57758 0.46959 11.00000 0.10612 7.10
C007 1 0.48668 0.54348 0.38161 11.00000 0.07124 6.07
C008 1 0.98207 0.35940 0.38146 11.00000 0.06621 5.95
C009 1 1.00194 0.50830 0.36299 11.00000 0.05147 5.63
```

```

000A  4  0.82760  0.18388  0.55725 11.00000  0.07681  5.60
COOB  1  1.09837  0.57446  0.32671 11.00000  0.04916  5.40
COOC  1  0.25463  0.71079  0.66602 11.00000  0.07378  5.32
COOD  1  0.48971  0.60846  0.48250 11.00000  0.03970  5.14
COOE  1  0.71244  0.23730  0.59895 11.00000  0.04489  4.89
HKLF  4
END

```

**\*.ins inicial dado por ShelXT**

```

TITL  shelxt_b.res in Pna2(1)
CELL  0.41000  8.5498  9.0601  11.3959  90.000  90.069  90.000
ZERR   4.00  0.0010  0.0008  0.0017  0.000  0.010  0.000
LATT  -1
SYMM  - X, - Y, 1/2 + Z
SYMM  1/2 + X, 1/2 - Y,  Z
SYMM  1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 + Z
SFAC  C  H  N  O  CU
UNIT  16 36 12 24 4
MERG  2
FMAP  2
PLAN  20
BOND
LIST  6
WGHT  0.10000
L.S.  10
FVAR  1.00000
CU01  5  0.497540  0.499050  0.635210  11.00000  0.05659
0002  4  0.506840  0.614130  0.293120  11.00000  0.06788
0003  4  0.208110  0.841710  0.701800  11.00000  0.06764
0004  4  0.357560  0.654470  0.706880  11.00000  0.07574
N005  3  0.667780  0.380090  0.571910  11.00000  0.03785
0006  4  0.901140  0.577580  0.469590  11.00000  0.10612
C007  1  0.486680  0.543480  0.381610  11.00000  0.07124
C008  1  0.982070  0.359400  0.381460  11.00000  0.06621
C009  1  1.001940  0.508300  0.362990  11.00000  0.05147
000A  4  0.827600  0.183880  0.557250  11.00000  0.07681
COOB  1  1.098370  0.574460  0.326710  11.00000  0.04916
COOC  1  0.254630  0.710790  0.666020  11.00000  0.07378
COOD  1  0.489710  0.608460  0.482500  11.00000  0.03970
COOE  1  0.712440  0.237300  0.598950  11.00000  0.04489
HKLF  4
END

```

**\*.res dado por ShelXL en el primer paso de refinamiento**

```
TITL shelxt_b.res in Pna2(1)
shelx.res
created by SHELXL-2018/3 at 10:17:21 on 21-Feb-2024
REM Old TITL 0005_tania5(nc) in Pna2(1)
REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082
REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input
REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients
REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu

CELL 0.41000 8.5498 9.0601 11.3959 90.000 90.069 90.000
ZERR 4.000 0.0010 0.0008 0.0017 0.000 0.010 0.000
LATT -1
SYMM -X, -Y, 1/2+Z
SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z
SFAC C H N O CU
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
L.S. 10
BOND
LIST 6
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 3.77996
CU01 5 0.497689 0.499578 0.637134 11.00000 0.04960
O002 4 0.506106 0.610372 0.291163 11.00000 0.04522
O003 4 0.207642 0.839007 0.699322 11.00000 0.06416
O004 4 0.358226 0.653728 0.707659 11.00000 0.06779
O00E 4 0.672549 0.377782 0.572678 11.00000 0.04816
O006 4 0.900174 0.569946 0.466586 11.00000 0.08690
C007 1 0.482852 0.540921 0.380597 11.00000 0.05465
C008 1 0.983358 0.355035 0.378025 11.00000 0.05064
C009 1 1.000823 0.503995 0.369520 11.00000 0.04917
O00A 4 0.825614 0.181859 0.556875 11.00000 0.06745
C00B 1 1.099984 0.575467 0.323197 11.00000 0.04398
C00C 1 0.252065 0.712504 0.671490 11.00000 0.06699
O00D 4 0.490705 0.609568 0.483014 11.00000 0.08369
C00E 1 0.711740 0.238546 0.595447 11.00000 0.04905
HKLF 4

REM shelxt_b.res in Pna2(1)
REM wR2 = 0.4903, GooF = S = 2.238, Restrained GooF = 2.237 for all data
REM R1 = 0.2144 for 861 Fo > 4sig(Fo) and 0.2758 for all 1696 data
```

REM 57 parameters refined using 1 restraints

END

WGHT 0.2000 0.0000

REM Highest difference peak 4.909, deepest hole -3.353, 1-sigma level 0.344

Q1	1	0.4468	0.4986	0.6381	11.00000	0.05	4.91
Q2	1	0.5509	0.5012	0.6388	11.00000	0.05	4.65
Q3	1	0.4534	0.6045	0.2919	11.00000	0.05	1.61
Q4	1	0.5518	0.6036	0.2918	11.00000	0.05	1.48
Q5	1	0.4539	0.6023	0.4882	11.00000	0.05	1.37
Q6	1	0.5398	0.6024	0.4846	11.00000	0.05	1.29
Q7	1	0.9664	0.4996	0.3796	11.00000	0.05	1.04
Q8	1	1.0400	0.5611	0.3127	11.00000	0.05	0.99
Q9	1	0.9600	0.5587	0.4694	11.00000	0.05	0.87
Q10	1	0.4390	0.6643	0.7221	11.00000	0.05	0.83
Q11	1	0.7670	0.2427	0.6267	11.00000	0.05	0.72
Q12	1	0.9175	0.1859	0.5484	11.00000	0.05	0.70
Q13	1	0.4782	0.5951	0.7893	11.00000	0.05	0.70
Q14	1	1.1643	0.5799	0.3384	11.00000	0.05	0.66
Q15	1	0.5385	0.5536	0.3749	11.00000	0.05	0.66
Q16	1	0.9698	0.1019	0.4883	11.00000	0.05	0.65
Q17	1	0.7315	0.3790	0.5787	11.00000	0.05	0.65
Q18	1	0.6617	0.2850	0.6739	11.00000	0.05	0.64
Q19	1	0.5622	0.3421	0.5571	11.00000	0.05	0.64
Q20	1	0.4361	0.5438	0.3828	11.00000	0.05	0.62

**\*.res** dado por ShelXL en el segundo paso de refinamiento

TITL shelxt\_b.res in Pna2(1)

shelx.res

created by SHELXL-2018/3 at 01:50:18 on 17-Jun-2024

REM Old TITL 0005\_tania5(nc) in Pna2(1)

REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082

REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input

REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients

REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu

CELL 0.41000 8.5498 9.0601 11.3959 90.000 90.069 90.000

ZERR 4.000 0.0010 0.0008 0.0017 0.000 0.010 0.000

LATT -1

SYMM -X, -Y, 1/2+Z

SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z

SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z

```
SFAC C H N O CU
DISP C -0.00012 0.00046 1.06286
DISP H 0 0 0
DISP N 0.00040 0.00096 2.20933
DISP O 0.00163 0.00178 4.11903
DISP CU 0.24423 0.46355 1071.11559
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
L.S. 10
BOND
LIST 6
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
EXTI 0.000000
FVAR 3.73528
CU01 5 0.497492 0.498807 0.637127 11.00000 0.04864
O001 4 0.505988 0.611332 0.291342 11.00000 0.05246
O002 4 0.208312 0.838664 0.698273 11.00000 0.05920
O003 4 0.360877 0.653668 0.706901 11.00000 0.06526
O004 4 0.670982 0.380114 0.572232 11.00000 0.05029
O005 4 0.826462 0.181494 0.556073 11.00000 0.06589
O006 4 0.491616 0.609006 0.482320 11.00000 0.06954
N001 3 1.099374 0.573042 0.323204 11.00000 0.06060
N002 3 0.984782 0.355212 0.383858 11.00000 0.06961
N003 3 0.900884 0.575190 0.465755 11.00000 0.06681
C001 1 0.489846 0.541686 0.384746 11.00000 0.05491
C002 1 0.998067 0.504853 0.371219 11.00000 0.04946
C003 1 0.255901 0.713698 0.669955 11.00000 0.06131
C004 1 0.713237 0.238048 0.596066 11.00000 0.04601
HKLF 4

REM shelxt_b.res in Pna2(1)
REM wR2 = 0.4858, GooF = S = 2.203, Restrained GooF = 2.202 for all data
REM R1 = 0.2134 for 861 Fo > 4sig(Fo) and 0.2750 for all 1696 data
REM 58 parameters refined using 1 restraints

END

WGHT 0.2000 0.0000

REM Highest difference peak 5.027, deepest hole -3.371, 1-sigma level 0.347
Q1 1 0.4473 0.4983 0.6381 11.00000 0.05 5.03
Q2 1 0.5503 0.5009 0.6390 11.00000 0.05 4.83
```

Q3	1	0.4537	0.6041	0.2909	11.00000	0.05	1.54
Q4	1	0.4522	0.6021	0.4877	11.00000	0.05	1.48
Q5	1	0.5522	0.6028	0.2909	11.00000	0.05	1.44
Q6	1	0.5435	0.6018	0.4852	11.00000	0.05	1.43
Q7	1	1.0378	0.5582	0.3113	11.00000	0.05	0.99
Q8	1	0.9590	0.5654	0.4716	11.00000	0.05	0.91
Q9	1	0.4425	0.6632	0.7216	11.00000	0.05	0.85
Q10	1	0.4377	0.5440	0.3864	11.00000	0.05	0.74
Q11	1	0.9206	0.1855	0.5468	11.00000	0.05	0.71
Q12	1	0.9697	0.1013	0.4880	11.00000	0.05	0.71
Q13	1	0.7270	0.3796	0.5792	11.00000	0.05	0.69
Q14	1	0.4718	0.5939	0.7882	11.00000	0.05	0.69
Q15	1	0.5578	0.5445	0.3852	11.00000	0.05	0.66
Q16	1	0.7740	0.2438	0.6256	11.00000	0.05	0.65
Q17	1	0.1788	0.7229	0.6409	11.00000	0.05	0.63
Q18	1	1.0025	0.6495	0.3862	11.00000	0.05	0.62
Q19	1	1.1648	0.5777	0.3398	11.00000	0.05	0.61
Q20	1	0.6690	0.2442	0.6097	11.00000	0.05	0.59

**\*.res dado por ShelXL en el tercer paso de refinamiento**

TITL shelxt\_b.res in Pna2(1)  
shelx.res  
created by SHELXL-2018/3 at 11:00:38 on 27-Feb-2024  
REM Old TITL 0005\_tania5(nc) in Pna2(1)  
REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082  
REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input  
REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients  
REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu

CELL 0.41000 8.5498 9.0601 11.3959 90.000 90.069 90.000  
ZERR 4.000 0.0010 0.0008 0.0017 0.000 0.010 0.000  
LATT -1  
SYMM -X, -Y, 1/2+Z  
SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z  
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z  
SFAC C H N O CU  
DISP C -0.00012 0.00046 1.06286  
DISP H 0 0 0  
DISP N 0.00040 0.00096 2.20933  
DISP O 0.00163 0.00178 4.11903  
DISP CU 0.24423 0.46355 1071.11559  
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00  
L.S. 10

```

BOND
LIST 6
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
EXTI 0.000000
FVAR 3.77381
CU01 5 0.497026 0.498175 0.636044 11.00000 0.07463 0.02864 =
      0.04013 0.00054 0.00299 0.00699
0001 4 0.502926 0.611369 0.290461 11.00000 0.04975
0002 4 0.208085 0.840383 0.700242 11.00000 0.06406
0003 4 0.361501 0.652934 0.710260 11.00000 0.06599
0004 4 0.671329 0.377545 0.574176 11.00000 0.05165
0005 4 0.824665 0.180890 0.558787 11.00000 0.06578
0006 4 0.488640 0.607405 0.483251 11.00000 0.06718
N001 3 1.097903 0.573477 0.316034 11.00000 0.06428
N002 3 0.985376 0.355467 0.386885 11.00000 0.06354
N003 3 0.900334 0.573508 0.458622 11.00000 0.06712
C001 1 0.492837 0.542397 0.383883 11.00000 0.04784
C002 1 0.996460 0.502792 0.391551 11.00000 0.05085
C003 1 0.254322 0.716564 0.668060 11.00000 0.06174
C004 1 0.709638 0.238964 0.597028 11.00000 0.04652
HKLF 4

```

```

REM shelxt_b.res in Pna2(1)
REM wR2 = 0.3805, GooF = S = 1.688, Restrained GooF = 1.687 for all data
REM R1 = 0.1488 for 861 Fo > 4sig(Fo) and 0.2155 for all 1696 data
REM 63 parameters refined using 1 restraints

```

```

END

```

```

WGHT 0.2000 0.0000

```

```

REM Highest difference peak 1.959, deepest hole -1.036, 1-sigma level 0.225
Q1 1 0.4061 0.4958 0.6566 11.00000 0.05 1.42
Q2 1 0.5408 0.6075 0.4801 11.00000 0.05 1.19
Q3 1 0.5883 0.5007 0.6650 11.00000 0.05 1.16
Q4 1 0.5868 0.4990 0.6084 11.00000 0.05 1.11
Q5 1 0.4496 0.6061 0.2954 11.00000 0.05 1.08
Q6 1 0.4496 0.6050 0.4846 11.00000 0.05 1.06
Q7 1 0.5530 0.6067 0.2939 11.00000 0.05 1.06
Q8 1 1.0404 0.5602 0.2982 11.00000 0.05 0.93
Q9 1 0.9582 0.5652 0.4754 11.00000 0.05 0.91

```

Q10	1	1.0294	0.3432	0.3863	11.00000	0.05	0.84
Q11	1	0.4294	0.5419	0.3830	11.00000	0.05	0.73
Q12	1	0.4962	0.6073	0.7862	11.00000	0.05	0.67
Q13	1	0.3899	0.5581	0.5564	11.00000	0.05	0.65
Q14	1	0.5624	0.5452	0.3837	11.00000	0.05	0.64
Q15	1	0.9182	0.1866	0.5547	11.00000	0.05	0.64
Q16	1	0.9459	0.4993	0.3846	11.00000	0.05	0.61
Q17	1	0.9896	0.1122	0.4832	11.00000	0.05	0.61
Q18	1	0.4295	0.6678	0.7177	11.00000	0.05	0.58
Q19	1	1.1611	0.5786	0.3425	11.00000	0.05	0.56
Q20	1	0.4962	0.5658	0.7544	11.00000	0.05	0.54

**\*.res dado por ShelXL en el cuarto paso de refinamiento**

```

TITL shelxt_b.res in Pna2(1)
      shelx.res
      created by SHELXL-2018/3 at 10:26:03 on 07-Mar-2024
REM Old TITL 0005_tania5(nc) in Pna2(1)
REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082
REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input
REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients
REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu

CELL 0.41000  8.5498  9.0601  11.3959  90.000  90.069  90.000
ZERR  4.000  0.0010  0.0008  0.0017  0.000  0.010  0.000
LATT -1
SYMM -X, -Y, 1/2+Z
SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z
SFAC C H N O CU
DISP C -0.00012 0.00046 1.06286
DISP H 0 0 0
DISP N 0.00040 0.00096 2.20933
DISP O 0.00163 0.00178 4.11903
DISP CU 0.24423 0.46355 1071.11559
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
L.S. 10
BOND
LIST 6
LIST 3
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
EXTI 0.000000
FVAR 3.86363

```

CU01	5	0.496676	0.499651	0.637282	11.00000	0.07481	0.02877 =
		0.04162	0.00003	0.00300	0.00665		
0001	4	0.501950	0.607014	0.291949	11.00000	0.07194	0.01815 =
		0.06312	0.00435	-0.00002	0.00152		
0002	4	0.206934	0.845191	0.699072	11.00000	0.08568	0.03606 =
		0.07285	0.00920	-0.00139	0.00785		
0003	4	0.361111	0.651055	0.707072	11.00000	0.10448	0.02139 =
		0.06869	-0.00239	-0.00784	0.01894		
0004	4	0.670868	0.376474	0.573142	11.00000	0.09064	0.03345 =
		0.04755	0.00295	0.01224	0.00584		
0005	4	0.824160	0.184035	0.556170	11.00000	0.12126	0.02170 =
		0.07345	0.00974	-0.01055	0.00448		
0006	4	0.487751	0.610869	0.486500	11.00000	0.12892	0.05634 =
		-0.00064	-0.00438	0.00084	0.01085		
N001	3	1.094412	0.572531	0.312219	11.00000	0.10395	0.03802 =
		0.07011	0.00286	0.04039	0.00655		
N002	3	0.984769	0.354545	0.377154	11.00000	0.09803	0.03265 =
		0.03162	-0.00640	0.00681	0.00407		
N003	3	0.899381	0.572356	0.459646	11.00000	0.10871	0.04927 =
		0.06522	-0.02475	0.00409	0.00469		
C001	1	0.494621	0.543820	0.387334	11.00000	0.09105	0.02644 =
		0.06778	0.01983	0.02080	-0.00536		
C002	1	0.994284	0.501166	0.392551	11.00000	0.07327	0.02554 =
		0.07644	0.01905	-0.00082	-0.00776		
C003	1	0.251096	0.719420	0.666212	11.00000	0.09820	0.03253 =
		0.05345	0.00119	0.01315	-0.00495		
C004	1	0.706046	0.241929	0.602330	11.00000	0.06902	0.02796 =
		0.08161	-0.00063	0.00851	0.01509		
HKLF	4						

REM shelxt\_b.res in Pna2(1)

REM wR2 = 0.2958, GooF = S = 1.323, Restrained GooF = 1.322 for all data

REM R1 = 0.1114 for 861 Fo > 4sig(Fo) and 0.1796 for all 1696 data

REM 132 parameters refined using 1 restraints

END

WGHT 0.1976 1.1733

REM Highest difference peak 1.316, deepest hole -0.651, 1-sigma level 0.166

Q1 1 0.3973 0.4982 0.6653 11.00000 0.05 1.31

Q2 1 0.5912 0.5019 0.6070 11.00000 0.05 1.20

Q3 1 0.5993 0.4997 0.6699 11.00000 0.05 1.17

Q4	1	0.3824	0.5607	0.5611	11.00000	0.05	0.60
Q5	1	0.4955	0.5921	0.3337	11.00000	0.05	0.56
Q6	1	0.5128	0.5967	0.4444	11.00000	0.05	0.53
Q7	1	0.5014	0.5661	0.2626	11.00000	0.05	0.52
Q8	1	0.9980	0.1302	0.4838	11.00000	0.05	0.41
Q9	1	0.4883	0.6824	0.6947	11.00000	0.05	0.39
Q10	1	0.5021	0.5647	0.7600	11.00000	0.05	0.39
Q11	1	0.5040	0.4365	0.5186	11.00000	0.05	0.39
Q12	1	1.0054	0.5958	0.2744	11.00000	0.05	0.38
Q13	1	1.2107	0.4874	0.3839	11.00000	0.05	0.38
Q14	1	0.5022	0.6157	0.7945	11.00000	0.05	0.38
Q15	1	0.9894	0.5943	0.5002	11.00000	0.05	0.37
Q16	1	1.0705	0.5041	0.4253	11.00000	0.05	0.37
Q17	1	1.0501	0.5174	0.3517	11.00000	0.05	0.36
Q18	1	0.9686	0.1973	0.5795	11.00000	0.05	0.36
Q19	1	0.8027	0.1547	0.6969	11.00000	0.05	0.36
Q20	1	0.8357	0.5088	0.4785	11.00000	0.05	0.35

**\*.res** dado por ShelXL en el quinto paso de refinamiento

```
TITL shelxt_b.res in Pna2(1)
shelx.res
created by SHELXL-2018/3 at 13:08:49 on 19-Mar-2024
REM Old TITL 0005_tania5(nc) in Pna2(1)
REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082
REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input
REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients
REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu

CELL 0.41000 8.5498 9.0601 11.3959 90.000 90.069 90.000
ZERR 4.000 0.0010 0.0008 0.0017 0.000 0.010 0.000
LATT -1
SYMM -X, -Y, 1/2+Z
SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z
SFAC C H N O CU
DISP C -0.00012 0.00046 1.06286
DISP H 0 0 0
DISP N 0.00040 0.00096 2.20933
DISP O 0.00163 0.00178 4.11903
DISP CU 0.24423 0.46355 1071.11559
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
L.S. 10
BOND
LIST 6
```

```

LIST 3
FMAP 2
PLAN 20
REM HFIX 13 C007
WGHT 0.100000
EXTI 0.000000
FVAR 4.09462
CU01 5 0.496674 0.500027 0.637238 11.00000 0.07886 0.02869 =
      0.04012 0.00057 0.00340 0.00688
0001 4 0.504018 0.607532 0.288432 11.00000 0.09488 0.02859 =
      0.02982 0.00404 0.00658 0.00261
0002 4 0.207925 0.843979 0.697093 11.00000 0.09830 0.02553 =
      0.05964 0.00370 0.00467 0.00234
0003 4 0.363403 0.651789 0.708667 11.00000 0.09160 0.02921 =
      0.06271 0.00302 -0.00465 0.01586
0004 4 0.671454 0.378301 0.574207 11.00000 0.08412 0.01815 =
      0.06489 0.00573 0.00608 0.00615
0005 4 0.824284 0.183031 0.559925 11.00000 0.09935 0.04915 =
      0.07079 0.01112 0.00806 0.01002
0006 4 0.487856 0.610565 0.483827 11.00000 0.11608 0.03337 =
      0.03318 -0.00094 -0.01226 0.01173
N001 3 1.096495 0.567278 0.314709 11.00000 0.09450 0.02689 =
      0.09682 0.00427 0.04594 -0.00884
AFIX 93
H001 2 1.102490 0.662002 0.312829 11.00000 0.05533
H002 2 1.154865 0.515003 0.269485 11.00000 0.08337
AFIX 0
N002 3 0.987269 0.354822 0.384337 11.00000 0.09560 0.03089 =
      0.04771 0.00484 0.02363 -0.00571
AFIX 93
H003 2 0.921529 0.308658 0.428044 11.00000 -0.00100
H004 2 1.047560 0.306265 0.337930 11.00000 0.24806
AFIX 0
N003 3 0.908115 0.576665 0.456260 11.00000 0.11608 0.03570 =
      0.05190 -0.01224 0.01951 -0.02286
AFIX 93
H005 2 0.841408 0.533139 0.500841 11.00000 -0.00100
H006 2 0.915861 0.671296 0.457315 11.00000 0.39480
AFIX 0
C001 1 0.995664 0.500783 0.388499 11.00000 0.08009 0.03032 =
      0.06626 0.01726 -0.00217 0.00649
C002 1 0.492566 0.548394 0.379424 11.00000 0.07492 0.04514 =
      0.07231 -0.05222 0.01298 -0.00276
AFIX 43
H007 2 0.486065 0.445951 0.377754 11.00000 2.00000
AFIX 0

```

```

C003 1    0.252362    0.719645    0.669136    11.00000    0.09583    0.04075 =
      0.04211    -0.00205    -0.00054    -0.00822
AFIX 43
H008 2    0.194498    0.672150    0.611210    11.00000    0.04642
AFIX 0
C004 1    0.708290    0.243380    0.603408    11.00000    0.07783    0.02539 =
      0.08346    0.00269    0.01411    -0.00056
AFIX 43
H009 2    0.646977    0.192372    0.657198    11.00000    0.09142
AFIX 0
HKLF 4

```

```

REM shelxt_b.res in Pna2(1)
REM wR2 = 0.2475, GooF = S = 1.064, Restrained GooF = 1.063 for all data
REM R1 = 0.0872 for 861 Fo > 4sig(Fo) and 0.1635 for all 1696 data
REM 137 parameters refined using 1 restraints

```

END

```

WGHT      0.1450      0.0000

```

```

REM Highest difference peak 1.002, deepest hole -0.837, 1-sigma level 0.129
Q1  1  0.4135  0.4995  0.6787  11.00000  0.05  0.90
Q2  1  0.5824  0.5010  0.5985  11.00000  0.05  0.85
Q3  1  0.5809  0.4989  0.6793  11.00000  0.05  0.84
Q4  1  0.4150  0.5003  0.5996  11.00000  0.05  0.82
Q5  1  0.3835  0.5616  0.5600  11.00000  0.05  0.43
Q6  1  0.5008  0.5921  0.3878  11.00000  0.05  0.39
Q7  1  0.5786  0.6240  0.3389  11.00000  0.05  0.37
Q8  1  0.5969  0.6319  0.4383  11.00000  0.05  0.35
Q9  1  0.4172  0.6230  0.4370  11.00000  0.05  0.33
Q10 1  0.4240  0.6249  0.3402  11.00000  0.05  0.33
Q11 1  1.0589  0.5051  0.3649  11.00000  0.05  0.33
Q12 1  1.0672  0.5018  0.4117  11.00000  0.05  0.32
Q13 1  0.9591  0.5067  0.3929  11.00000  0.05  0.32
Q14 1  0.8034  0.7400  0.3952  11.00000  0.05  0.30
Q15 1  0.9902  0.5779  0.6054  11.00000  0.05  0.28
Q16 1  0.0103  0.5780  0.6744  11.00000  0.05  0.28
Q17 1  0.5021  0.0776  0.6064  11.00000  0.05  0.28
Q18 1  1.0785  0.3002  0.5022  11.00000  0.05  0.28
Q19 1  0.1118  0.9377  0.7166  11.00000  0.05  0.27
Q20 1  0.7995  0.1235  0.6871  11.00000  0.05  0.27

```

# Apéndice D

## Archivo dado por ShelX - difractómetro

Fragmento de la lista *hkl* indexada a partir de las medidas con el difractómetro

0	0	-14	1174.09	45.27
0	0	-13	25.29	7.25
0	0	-12	4304.15	84.09
0	0	-11	0.57	3.00
0	0	-10	31.13	2.85
0	0	-10	5.19	3.37
0	0	-9	0.35	0.76
0	0	-9	-1.10	3.35
0	0	-8	1619.19	19.65
0	0	-8	1641.98	42.29
0	0	-7	6.06	1.32
0	0	-7	3.23	2.94
0	0	-6	2999.83	24.28
0	0	-6	3239.63	51.22
0	0	-5	0.75	1.51
0	0	-5	0.29	0.62
0	0	-5	0.83	0.70
0	0	-5	0.16	0.60
0	0	-4	5579.45	27.84
0	0	-4	5437.54	40.84
0	0	-3	4.77	2.23
0	0	-3	6.71	0.96
0	0	-3	7.80	1.52
0	0	-3	3.06	1.03
0	0	3	6.54	1.68
0	0	3	5.32	0.84
0	0	3	4.46	1.25
0	0	3	6.13	1.84
0	0	3	5.27	1.20

---

0	0	4	7233.14	52.70
0	0	4	6894.15	46.78
0	0	5	0.17	0.68
0	0	5	-0.97	1.65
0	0	6	3069.19	44.80
0	0	6	3206.54	38.96
0	0	7	4.86	2.47
0	0	8	1662.02	37.98
0	0	9	1.27	1.91
0	0	10	59.86	7.96
0	0	11	0.81	2.39
0	0	12	3970.61	67.48
0	0	13	12.71	4.97
0	0	14	1181.53	37.67
0	-1	-14	-1.32	4.42
0	1	-14	1.50	4.43
0	1	-13	27.45	7.58
0	-1	-13	30.85	8.02
0	-1	-12	-0.53	4.06
0	1	-12	2.62	2.63
0	-1	-11	11.05	2.08
0	-1	-11	9.12	3.51
0	-1	-10	-0.07	1.33
0	1	-10	0.53	0.63
0	1	-10	-2.41	4.13
0	-1	-10	-0.60	3.01
0	-1	-9	76.70	5.17
0	1	-9	68.89	3.66
0	1	-9	69.52	9.71
0	-1	-9	76.64	10.07
0	-1	-8	1.75	1.25
0	1	-8	0.55	0.70
0	-1	-8	4.73	2.80
0	1	-8	1.97	3.27
0	1	-8	2.71	1.58
0	-1	-7	2.67	1.26
0	1	-7	4.81	1.06
0	1	-7	3.12	2.66
0	-1	-7	-0.20	2.22
0	-1	-7	3.39	1.39
0	1	-7	2.58	1.53
0	-1	-6	5.13	1.43
0	1	-6	4.00	0.95
0	-1	-6	6.88	3.07
0	1	-6	1.87	2.05

\*.res dado por ShelXL al refinar el \*.ins final del sincrotrón con la lista *hkl* del difractor

```

TITL shelxt_b.res in Pna2(1)
      shelx.res
      created by SHELXL-2018/3 at 18:59:14 on 19-Jun-2024
REM Old TITL 0005_tania5(nc) in Pna2(1)
REM SHELXT solution in Pna2(1): R1 0.227, Rweak 0.013, Alpha 0.082
REM <I/s> 0.590 for 35 systematic absences, Orientation as input
REM Flack x = 0.392 ( 0.289 ) from 241 Parsons' quotients
REM Formula found by SHELXT: C7 N O5 Cu

CELL 0.41000  8.5498  9.0601  11.3959  90.000  90.069  90.000
ZERR  4.000  0.0010  0.0008  0.0017  0.000  0.010  0.000
LATT -1
SYMM -X, -Y, 1/2+Z
SYMM 1/2+X, 1/2-Y, Z
SYMM 1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z
SFAC C H N O CU
DISP C -0.00012 0.00046 1.06286
DISP H 0 0 0
DISP N 0.00040 0.00096 2.20933
DISP O 0.00163 0.00178 4.11903
DISP CU 0.24423 0.46355 1071.11559
UNIT 16.00 36.00 12.00 24.00 4.00
L.S. 10
BOND
LIST 6
LIST 3
FMAP 2
PLAN 20
REM HFIX 13 C007
WGHT 0.100000
EXTI 0.792707
FVAR 1.13578
CU01 5 0.496323 0.499264 0.635793 11.00000 0.02067 0.01631 =
      0.01306 0.00040 0.00108 0.00336
0001 4 0.499927 0.609914 0.288791 11.00000 0.03958 0.02060 =
      0.01835 -0.00093 -0.00133 0.00110
0002 4 0.208811 0.846915 0.696969 11.00000 0.02885 0.02520 =
      0.04213 0.00150 -0.00405 0.00651
0003 4 0.363407 0.651236 0.707354 11.00000 0.03451 0.03318 =
      0.02375 -0.00437 -0.00411 0.01487
0004 4 0.668709 0.376858 0.573628 11.00000 0.02674 0.02234 =
      0.02727 0.00151 0.00604 0.00412
0005 4 0.821045 0.180056 0.561918 11.00000 0.03525 0.03368 =

```

		0.03685	0.00212	0.00485	0.01388		
0006	4	0.487943	0.609143	0.482940	11.00000	0.03956	0.01898 =
		0.01694	-0.00061	-0.00071	0.00273		
N001	3	1.092315	0.570565	0.313006	11.00000	0.04552	0.02966 =
		0.04845	0.00561	0.02178	0.00436		
AFIX	93						
H001	2	1.100827	0.664801	0.319440	11.00000	0.05511	
H002	2	1.148982	0.523587	0.263132	11.00000	0.05578	
AFIX	0						
N002	3	0.986141	0.354446	0.383567	11.00000	0.04659	0.02419 =
		0.03613	-0.00421	0.01147	-0.00022		
AFIX	93						
H003	2	0.927092	0.312330	0.434614	11.00000	0.05502	
H004	2	1.040250	0.301839	0.335680	11.00000	0.12940	
AFIX	0						
N003	3	0.904000	0.575646	0.457986	11.00000	0.05003	0.02628 =
		0.04946	-0.00630	0.02495	-0.00391		
AFIX	93						
H005	2	0.846689	0.528686	0.507456	11.00000	0.04856	
H006	2	0.905158	0.670561	0.458132	11.00000	0.03548	
AFIX	0						
C001	1	0.993684	0.499056	0.378743	11.00000	0.02595	0.02506 =
		0.01818	-0.00011	-0.00138	0.00204		
C002	1	0.493241	0.545226	0.385900	11.00000	0.03304	0.01811 =
		0.02102	0.00307	0.00004	0.00149		
AFIX	43						
H007	2	0.492150	0.442583	0.385679	11.00000	0.04899	
AFIX	0						
C003	1	0.248704	0.721325	0.664644	11.00000	0.02607	0.02514 =
		0.02491	-0.00112	-0.00252	0.00248		
AFIX	43						
H008	2	0.190759	0.676249	0.605552	11.00000	0.02539	
AFIX	0						
C004	1	0.705287	0.245403	0.600072	11.00000	0.03174	0.02445 =
		0.02651	0.00181	0.00561	0.00412		
AFIX	43						
H009	2	0.640426	0.194836	0.651741	11.00000	0.04582	
AFIX	0						
HKLF	4						

REM shelxt\_b.res in Pna2(1)

REM wR2 = 0.1020, GooF = S = 0.897, Restrained GooF = 0.897 for all data

REM R1 = 0.0278 for 2067 Fo > 4sig(Fo) and 0.0292 for all 2165 data

REM 137 parameters refined using 1 restraints

END

WGHT        0.0498        0.1983

REM Highest difference peak 0.477, deepest hole -0.745, 1-sigma level 0.091

Q1	1	0.5021	0.6174	0.6367	11.00000	0.05	0.38
Q2	1	0.4996	0.3833	0.4867	11.00000	0.05	0.38
Q3	1	0.5022	0.3829	0.2869	11.00000	0.05	0.37
Q4	1	0.5002	0.3852	0.6373	11.00000	0.05	0.35
Q5	1	0.5083	0.7084	0.4693	11.00000	0.05	0.28
Q6	1	0.4966	0.6604	0.3908	11.00000	0.05	0.25
Q7	1	0.9921	0.2593	0.4632	11.00000	0.05	0.25
Q8	1	0.7493	0.4985	0.6463	11.00000	0.05	0.25
Q9	1	1.0114	0.2707	0.3138	11.00000	0.05	0.25
Q10	1	0.1619	0.8659	0.7020	11.00000	0.05	0.24
Q11	1	0.7426	0.0240	0.6253	11.00000	0.05	0.23
Q12	1	0.5168	0.5618	0.2273	11.00000	0.05	0.22
Q13	1	1.1893	0.5078	0.2975	11.00000	0.05	0.22
Q14	1	0.8060	0.5107	0.4812	11.00000	0.05	0.21
Q15	1	0.9982	0.6480	0.3888	11.00000	0.05	0.21
Q16	1	0.1863	0.9612	0.7181	11.00000	0.05	0.21
Q17	1	0.7037	0.4784	0.5670	11.00000	0.05	0.20
Q18	1	0.1572	0.8676	0.5820	11.00000	0.05	0.19
Q19	1	0.9813	0.7463	0.5593	11.00000	0.05	0.19
Q20	1	0.1472	0.5446	0.6242	11.00000	0.05	0.19